

PELÍCULAS DELGADAS AUTOSOSTENIDAS DE SILICIO NANO- Y MACRO- POROSO

FREE-STANDING NANO- AND -MACRO POROUS SILICON FILMS

A. Brondino¹, L. Montes¹, J.A. Schmidt² And R.R. Koropec² *

¹Dpto. de Ing. de Materiales - Universidad Nacional del Litoral - Facultad de Ingeniería Química
Santiago del Estero 2829 - S3000AOM - Santa Fe - Argentina

²Grupo de Física de Materiales – Universidad Nacional del Litoral - INTEC - CONICET
Güemes 3450 – S3000AOM - Santa Fe - Argentina
e-mail: rkoro@intec.ceride.gov.ar

En este trabajo se presentan los resultados de diferentes procedimientos empleados para preparar películas delgadas de silicio macroporoso, que podrían ser usadas en dispositivos biosensores basados en propiedades fotónicas. Se estudian los efectos de las condiciones de preparación en las estructuras macroporosas resultantes. Se presenta un procedimiento para la obtención de películas autosostenidas, para el uso de las mismas en procesos de separación química. Se presentan además resultados de procedimientos empleados para obtener películas y dispositivos fotónicos autosostenidos de silicio nanoporoso, que permiten estudiar la transmitancia en el espectro visible.

Palabras Claves: silicio poroso, macroporos, películas autosostenidas, dispositivos fotónicos.

In this work we present results of different procedures employed in the fabrication of macroporous silicon films. Macroporous silicon can be used in biosensor devices based on photonic properties. Effects of the preparation conditions of the resulting macroporous structures are studied. A procedure to fabricate free-standing porous silicon thin films is described for using in membranes for chemical separation purposes. Procedures employed to obtain self-sustained films and photonic devices made of nanoporous silicon are studied, allowing the study of transmittance in the visible range.

Key Word: porous silicon, macroporous, free-standing films, photonic devices.

I. INTRODUCCIÓN

El silicio poroso (SP) es un material nanoestructurado que puede obtenerse por anodizado electroquímico de silicio monocristalino, usando una solución que contiene Flúor. Si bien es un material conocido desde la década de los 50', ha despertado gran interés a partir del descubrimiento en 1990 de su eficiente luminiscencia a temperatura ambiente[1] en el espectro visible. Este descubrimiento fue el punto inicial de la investigación en torno a la fotónica del silicio, persiguiendo la posibilidad de implementar dispositivos micro-optoelectrónicos integrados a base de silicio.

El manejo de las propiedades ópticas del SP puede realizarse a través del control de las condiciones de preparación, fundamentalmente la densidad de corriente y la iluminación. Bajo condiciones adecuadas se forma una red de poros orientada preferentemente en la dirección <100> del cristal, que puede configurar un material nanoporoso con estructuras en una escala entre 2 y 10 nm, un material mesoporoso en la escala del orden de 10 - 100 nm o un material macroporoso con estructuras en la escala de los micrones.

Aparte de la eficiente luminiscencia, las características más importantes del material son su gran superficie específica que puede superar los 500 m²/g (lo que le confiere una elevada reactividad química), la posibilidad de modelar las propiedades ópticas a través

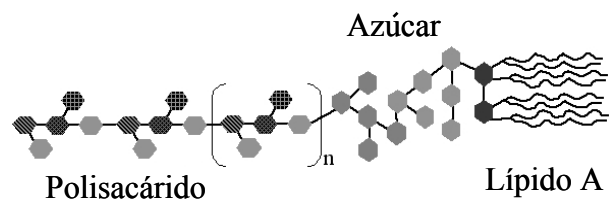


Fig. 1. Molécula de una endotoxina, compuesta por lipopolisacáridos. En este caso es necesario preparar sensores con tamaños de poro de 100 a 150 nm para obtener sensibilidades adecuadas.

de la nanoestructura y su biocompatibilidad[2]. Estas características permiten una gran variedad de aplicaciones tales como conversión fotovoltaica, elaboración de dispositivos fotónicos, fabricación de sensores basados tanto en propiedades eléctricas como ópticas, diversas aplicaciones médicas tales como suministro inteligente de medicamentos en el cuerpo, implantes de hueso, etc.

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

La función dieléctrica del SP y, con ella el índice de refracción y el coeficiente de extinción, es función de la fracción aire/silicio (porosidad) existente en el material. Dado que la porosidad depende de las características del Silicio monocristalino usado y de las condiciones de preparación, a través de éstas se pueden gobernar las propiedades ópticas del SP.

En todos los casos el proceso electroquímico es autolimitante, es decir que cuando se cambia la densidad de corriente, el material en formación cambia sus propiedades pero el material ya formado no cambia. Es posible entonces alternar capas de distinta porosidad

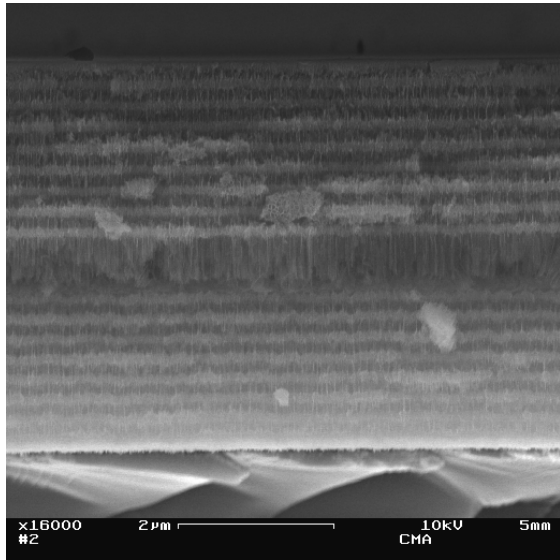


Fig. 2 Corte de una microcavidad óptica. Se observan las capas que conforman los dos reflectores de Bragg y la cavidad

para obtener multicapas con una respuesta óptica específica. Por ejemplo, si se alternan capas de alto índice de refracción con capas de bajo índice de refracción, pero todas ellas con el mismo espesor óptico, se obtiene un cristal fotónico unidimensional denominado "Reflector de Bragg Distribuido" (DBR). Este tipo de multicapas tiene la propiedad de reflejar muy eficientemente la luz en una banda alrededor de una longitud de onda igual a cuatro veces el espesor óptico de cada capa individual. El hecho que la reflectancia sea casi el cien por ciento en esa banda significa que no existen fotones en ese rango de energías dentro del material, por lo que la banda se denomina "banda fotónica prohibida" o "gap fotónico". El ancho del gap fotónico de estos DBR depende del contraste de índices de refracción, en consecuencia se pueden gobernar tanto la longitud de onda central λ_0 como el ancho del gap, usando perfiles de corriente y sustratos de tipo adecuado.

En los cristales fotónicos unidimensionales se pueden introducir defectos que rompen la simetría. Por ejemplo puede incorporarse en el medio de la multicapa una única capa con un espesor óptico diferente de las demás. De esta forma resulta una cavidad que separa dos reflectores de Bragg, que funcionan como un interferómetro de Fabry-Perot, configurando una

microcavidad óptica. Dado que el material que compone las multicapas es poroso, la atmósfera y cualquier agente en ella presente tiene acceso a toda la estructura del cristal fotónico.

Si algún agente en contacto con la superficie produce un cambio del índice de refracción se origina un cambio en la sintonía del cristal fotónico, es decir, la longitud de onda central de la banda de reflexión se corre. Dado que los espectros presentan características muy agudas, estos cambios de reflectancia son fácilmente medibles y pueden usarse en sensores químicos o biosensores

Los biosensores deben cumplir requerimientos de tamaño de poros, ya que algunas moléculas orgánicas complejas pueden agruparse formando racimos, por lo que los tamaños de poro deben ser mucho mayores que las moléculas individuales. Esto ocurre por ejemplo en algunas endotoxinas cuyas moléculas (Figura 1) son polisacáridos[3]. Por este motivo en este trabajo se intenta controlar el tamaño de los poros en silicio macroporoso con el fin de permitir el ingreso del agente dentro de los mismos. Es posible funcionalizar los macroporos con reactivos adecuados para permitir la retención selectiva de este tipo de moléculas, viabilizando la producción de sensores específicos.

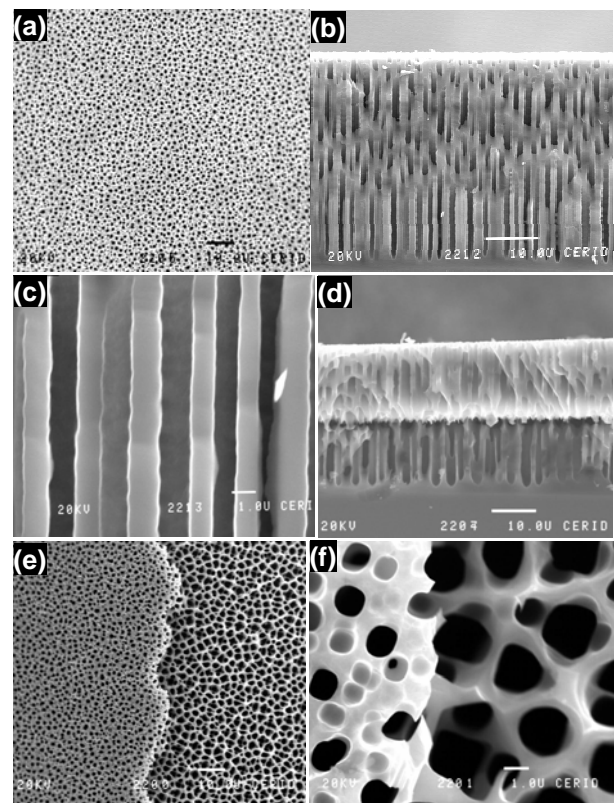


Fig. 3. Fotomicrografías SEM de una muestra de silicio macroporoso obtenido de Si cristalino con $\rho \sim 7-17 \Omega\text{cm}$ con una corriente de $10,4 \text{ mA/cm}^2$ durante 60 minutos en una solución 1:9 de HF(50%):DMF (a) Vista de la superficie; (b) Vista lateral de la muestra. (c)Detalle de los poros. Las demás corresponden a una muestra macroporosa con dos niveles de densidad de corriente; (d) de la sección lateral; (e) de la vista superior; (f) de un detalle de la misma.

Se puede preparar silicio macroporoso utilizando distintos procedimientos. En general, el SP tipo n es obtenido usando soluciones alcohólicas de HF e iluminando el sustrato desde el lado de atrás. En cambio, para el SP tipo p deben usarse soluciones acuosas o mezclas con electrolitos orgánicos. Los más usados son N,N-Dimetilformamida (DMF) y Dimetil Sulfoxido (DMSO) que, mezclados con concentraciones adecuadas de HF y usados en sustratos de silicio de resistividad media o alta, producen una estructura macroporosa muy uniforme[4].

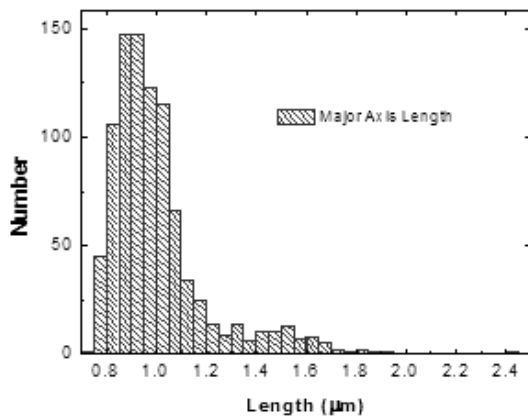


Fig. 4. Histograma con la distribución de tamaños de poros.

II. MÉTODOS

Macroporos

Para el silicio poroso tipo n se utilizaron sustratos monocristalinos con orientación $\langle 100 \rangle$, de resistividades 0,01-0,02 Ω cm y 1-10 Ω cm. Los mismos fueron sometidos a anodizado electroquímico con diferentes soluciones de HF(50%) con tritón X100 (1/10000%V), este es un detergente no iónico y la concentración resulta menor que la miscelar crítica. Se usaron además soluciones conteniendo tritón X100 más diluidas. Se utilizaron densidades de corriente de entre 1 y 45 mA/cm², que fueron aplicadas durante intervalos entre 10 segundos y 30 minutos. Todas las muestras de este tipo fueron iluminadas desde atrás con una lámpara dicróica Toshiba de 50 Watts - 10° separada del sustrato 11,5 cm. Algunas de las muestras de 1-10 Ω cm fueron humedecidas en su parte posterior con agua a fin de facilitar el contacto. En estas muestras se consiguieron macroporos observables mediante microscopía óptica.

Para el silicio macroporoso tipo p se usaron sustratos monocristalinos con orientación $\langle 100 \rangle$, de resistividades 3,5-7 Ω cm y de 7-17 Ω cm. En el anodizado electroquímico se utilizó una solución de HF(50%) y DMF o DMSO y soluciones de tritón (1/10000%V) o etanol. Las densidades de corriente en estos casos fueron de entre 5,2 mA/cm² y 10 mA/cm² en intervalos entre 20 y 60 minutos. Todas las muestras tipo p fueron preparadas a oscuras.

Nanoporos

Para la preparación de muestras de Silicio nanoporoso la solución electrolítica utilizada fue una mezcla 1:2 de HF (50%) y etanol. En todos los casos se

utilizó silicio tipo p (1-4 m Ω .cm). Para obtener la secuencia de tiempos y densidades de corriente necesarias para formar multicapas con respuesta óptica prediseñada se utilizó una fuente de corriente controlada a través del puerto paralelo de un ordenador. Todas las muestras fueron hechas en oscuridad.

Se prepararon películas simples nanoporosas usando diferentes densidades de corriente, a fin de medir la velocidad de crecimiento del espesor óptico, necesaria para prediseñar multicapas. La información sobre espesores de las películas, e índice de refracción complejo se obtuvo ajustando los espectros de reflectancia de las películas mediante un código computacional que utiliza un algoritmo genético para obtener una primera estimación y luego un algoritmo de ajuste más rápido. Se verificó que los espesores son proporcionales a los tiempos de anodizado, lo que permite inferir velocidades de crecimiento del espesor óptico para cada densidad de corriente. Se prepararon DBR y microcavidades ópticas con espectros centrados en diferentes longitudes de onda. En la Figura 2 se puede observar el corte transversal de una multicapa conformando una microcavidad óptica.

En este trabajo las películas nanoporosas fueron desprendidas del sustrato por el procedimiento indicado en la siguiente sección y luego fueron medidos los espectros de reflectancia y transmitancia .

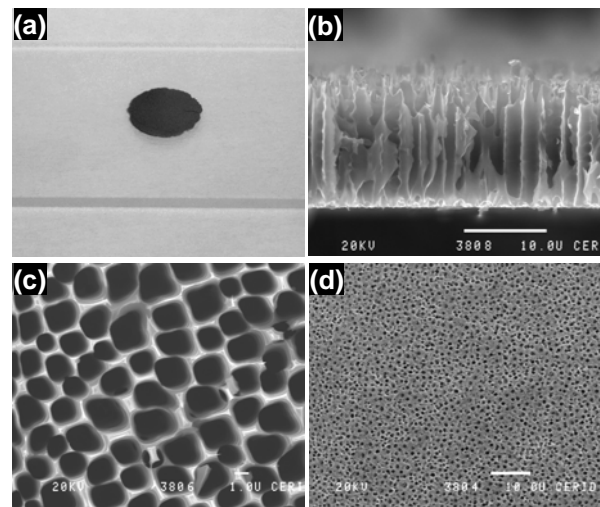


Fig. 5. (a) Película autosostenida de silicio macroporoso sobre un portaobjetos de vidrio. (b) Micrografía SEM de un corte de esta muestra, la parte inferior corresponde a la superficie inicialmente en contacto con la atmósfera y la superior es la que limitaba con el sustrato; (c) Vista de la superficie que inicialmente estaba en contacto con el electrolito; (d) Vista de la superficie de la membrana, que conforma la interfase entre la muestra porosa y el Si cristalino. En todos los casos se utilizó silicio tipo p, con $\rho \sim 7-17 \Omega$ cm con una corriente de 5,2 mA/cm² durante 30 minutos en una solución 1:9, HF(50%):DMF.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se preparó silicio macroporoso utilizando como electrolitos DMF y DMSO concentrados, usando mezclas en relación 1:7 - 1:9 con HF(50%).

Del estudio de las fotomicrografías se observa que se produce una estructura macroporosa muy uniforme y que los poros crecen según la dirección cristalina $\langle 100 \rangle$ (Figura 3). Los macroporos resultan con una gran relación de aspecto (poros de alrededor de 1 micrón de diámetro poseen longitudes del orden de 45 micrones, a lo largo de toda la membrana porosa).

El histograma de la Figura 4 muestra la distribución estadística de tamaños de poros a partir de la imagen de la superficie de la muestra. Se observa una distribución de tamaños entre 0,8 y 1,8 μm con un máximo en 0,9, y un ancho a mitad de la altura de 0.3 μm .

La estructura macroporosa también puede controlarse a través de las condiciones de preparación: las fotos de la Figura 3 (d, e y f) corresponden a una muestra preparada con silicio tipo p con resistividad de 7-17 Ωcm en la que se usaron secuencialmente dos densidades de corriente (5,2 y 10,4 mA/cm^2 , ambas durante 30 min.). La solución electroquímica fue DMSO:HF(50%) en una relación 7.5:1. Se observa en (e) la cara superior de la muestra macroporosa preparada con baja densidad de corriente. La estructura subyacente corresponde a la siguiente capa, obtenida usando la mayor densidad de corriente, lo que produce poros de mayor tamaño. Parte de la capa superior fue removida fácilmente, ya que las paredes porosas de la capa subyacente son muy delgadas. Se determinó que el DMSO permite un mayor rango de valores de densidad de corriente que el DMF.

Las fotomicrografías fueron tomadas usando un microscopio electrónico marca Jeol modelo JSM-35C. La capa superior tiene un espesor de aproximadamente 20 μm con diámetro medio de poros de 1 μm y el espesor de la inferior es de 15 μm con diámetro de poros de 2 μm .

Películas autosostenidas

Silicio Macroporoso:

Dado que durante el anodizado la disolución está gobernada por una competencia entre procesos de transporte de carga y de masa, usando diferentes densidades de corriente (y por tanto campos eléctricos) el balance se mueve hacia uno u otro de estos procesos. De este modo, para bajas densidades de corriente, las irregularidades de la superficie se acentúan durante el anodizado resultando una estructura porosa. En cambio usando una densidad de corriente suficientemente alta se produce un electropulido, en lugar de material poroso. Esto se puede emplear luego de preparar una capa porosa para obtener una película autosostenida de silicio poroso. Este proceso aprovecha el hecho que el ataque electroquímico es autolimitante, de modo que la corriente de electropulido no afecta la capa ya formada.

Finalizado el proceso de formación de los macroporos se siguieron dos etapas consecutivas a fin de separar la membrana. En la primera se formó un óxido anódico en la punta de los poros; reemplazando la solución orgánica por agua deionizada y aplicando una corriente constante hasta alcanzar una condición de voltaje abierto (el óxido es aislante, por lo que la

tensión necesaria para mantener la corriente va aumentando. Cuando el valor de tensión no alcanza para mantener la corriente, esta disminuye hasta hacerse prácticamente nula). La segunda etapa consistió en pasar una corriente superior a los 200 mA/cm^2 usando una solución 7:1 de EtOH:HF(50%). La razón de la gran dilución es que cuanto menor es la concentración de HF, menor es la corriente necesaria para realizar el electropulido. El uso de corrientes menores facilita el proceso.

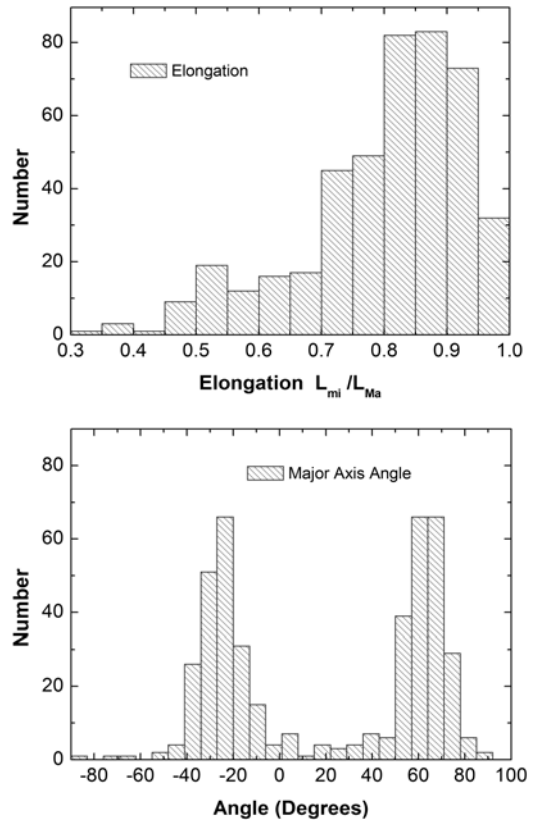


Fig. 6. Arriba, histograma de la distribución de la elongación de los canales porosos. Abajo, histograma de la distribución angular de los ejes mayores respecto de la horizontal.

En la Figura 5 se observan fotomicrografías electrónicas de una película autosostenida.

Del estudio de las fotomicrografías SEM obtenidas se observa que la estructura inicial contiene poros de menor diámetro que los correspondientes a la interfase y se distinguen canales frustrados, esto es, poros iniciados que no continúan en canales. Los poros obtenidos semejan a cuadrados deformados más que a círculos y presentan una distribución con orientación ordenada de las pseudodiagonales, especialmente en la interfase donde los canales ya están bien formados. Esto se deduce de los histogramas de la Figura 6 que muestran que la elongación media de las secciones de los canales porosos se aproxima a uno (lo que significa que estas son aproximadamente cuadradas o circulares), y que la distribución angular de los ejes mayores respecto de la horizontal presenta dos máximos en ángulos separados 90° (lo que indica que las secciones de los canales se aproximan a cuadrados orientados).

Multicapas de silicio nanoporoso:

En el caso de las películas nanoporosas se obvia el proceso de oxidación intermedio, empleando una corriente de electropulido de 300 mA/cm² con una solución 1:7 de FH (50%) en EtOH. Las películas autosostenidas se colocaron luego sobre sustratos de vidrio para proceder a las mediciones de reflectancia y transmitancia.

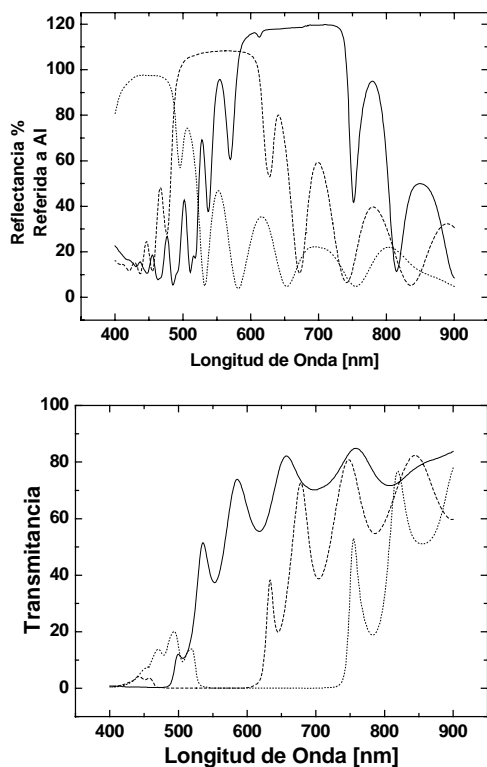


Fig. 7. Espectros de reflectancia y de transmitancia de reflectores de Bragg distribuidos, todos ellos de 40 capas, con banda prohibida centrada en diferentes longitudes de onda.

La Figura 7 muestra los espectros de tres DBR compuestos por 20 períodos. Todos ellos intercalan capas de alta porosidad, obtenidas usando una densidad de corriente de 124 mA/cm² y capas de baja porosidad, usando una densidad de corriente de 12.2 mA/cm². Los tiempos de anodizado se ajustaron de modo de obtener espesores que satisfagan la condición de Bragg para una longitud de onda distinta en cada caso. En la parte superior se grafican los espectros de reflectancia, en los que se observan claramente las bandas de alta reflexión, cada una de ellas centrada en una longitud de onda. La reflectancia de estas bandas resulta en algunos casos mayor que el 100% debido a que se usó como referencia un espejo de aluminio de primera superficie. Esto significa que en el rango de frecuencia de esas bandas las muestras reflejan con mayor eficiencia que el espejo de aluminio. En la parte inferior se muestran los espectros de transmitancia, que resultan casi complementarios con los de reflectancia. Esta complementariedad se observa mejor en la Figura 8,

que muestra los espectros de transmitancia y reflectancia de una microcavidad óptica. Se observa en ambos espectros la existencia de una resonancia en el centro de la banda fotónica prohibida, que corresponde al defecto introducido por la cavidad de espesor óptico de $\frac{1}{2} \lambda$.

Los espectros de reflectancia de todas estas multicapas autosostenidas son consistentes con las previsiones realizadas al diseñar las mismas y son

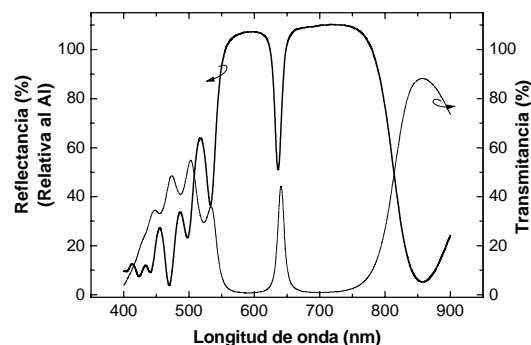


Fig. 8. Espectros de reflectancia y transmitancia de una microcavidad óptica autosostenida formada por dos Reflectores de Bragg distribuidos formados por 4 pares de capas y centrados en 640 nm. Los reflectores están separados por una cavidad de espesor óptico igual a $\frac{1}{2} \lambda$.

iguales a los obtenidos en multicapas preparadas en las mismas condiciones, pero sin desprender de los sustratos. Esto muestra que el proceso de electropulido no altera la estructura de las multicapas, lo que permite estudiar estos dispositivos fotónicos por espectrometría de transmisión. La preparación de microcavidades y DBR autosostenidos posibilita la preparación de filtros de interferencia y otros dispositivos fotónicos que operan por transmisión.

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo hemos mostrado que se puede preparar silicio macroporoso utilizando distintos tipos de solventes y que la estructura puede controlarse a través de las condiciones de preparación. Además se mostró que, aprovechando el hecho que el ataque electroquímico es autolimitante, pueden obtenerse películas autosostenidas de silicio macroporoso y nano poroso ya que la corriente de electropulido no afecta la capa formada. Estos resultados posibilitarán la preparación de dispositivos fotónicos, tales como microcavidades ópticas macroporosas, que operen como biosensores o como membranas de separación química. Asimismo se pueden fabricar filtros y sensores basados en propiedades fotónicas de multicapas autosostenidas

Referencias

- [1] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett, 57, 1046 (1990)
- [2] O. Bisi, Stefano Ossicini and L. Pavesi, Surf. Sci. Rep., 38, 1 (2000).
- [3] Graciela Priano and Fernando Battaglini, Anal. Chem., 77, 4976 (2005)
- [4] H. Föll, M.Christophersen, J. Cartensen, G. Hasse, Mat. Sci. and Eng., R 39, 93 (2002)