

Propiedades ópticas *In Situ* de Sistemas de Capas Múltiples Nanoestructuradas

V.J. Toranzos, G.P. Ortiz,* and A.J. Busso

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional del Nordeste,
Av. Libertad 5400 Campus-UNNE, W3404AAS Corrientes, Argentina.*

R.R. Koropecski

*Grupo Física de Materiales, Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química,
Universidad Nacional del Litoral - CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina*

Presentamos una técnica de medición de reflectancia en tiempo real para analizar, en el transcurso del anodizado electroquímico de Silicio, el crecimiento de una Película de Silicio Poroso (PSP). Empleando además la determinación independiente del espectro de reflectancia de la PSP seca, logramos correlacionar la porosidad y el espesor de la película con la densidad de corriente del anodizado. Esta información es útil para diseñar espejos dieléctricos con una sintonización óptima de su banda de reflexión.

We present a technique of measurement of reflectance in real time to analyze, in the course of the electrochemical etching of Silicon, the growth of Silicon Porous Film (SPF). Using in addition the independent determination of the reflectance spectrum from the dry PSP, we manage to correlate the porosity and the thickness of the film with current density of anodization. This information is useful to design dielectric mirrors with an optimal tuning of its band of reflection.

I. INTRODUCCIÓN

La metodología de fabricación de espejos dieléctricos en regiones del espectro luminoso es bien conocida¹. Mediante una técnica de anodizado electroquímico² de Si se producen estratos de Silicio Poroso (SP)³ con espesores y porosidades predeterminadas, constituyéndose un sistema de múltiples capas o superred. Típicamente, el espectro de reflectancia de una película de SP (PSP)⁴ muestra oscilaciones sinusoidales de intensidad debido a que la luz que emerge desde sus dos interfaces interfieren en forma constructiva o destructiva según sea la diferencia de camino óptico entre ellas. Tales diferencias de camino óptico dependen del espesor y la densidad óptica o índice de refracción efectivo de la PSP. Debido a que el camino óptico recorrido es una variación de fase del haz en el interior del medio, resulta ser una cantidad muy sensible para la determinación de las propiedades ópticas de estos dispositivos. Adicionalmente, el índice de refracción efectivo de la PSP depende de la longitud de onda del haz incidente. Por lo tanto, para controlar las propiedades ópticas de estos sistemas, se tiene el siguiente problema a resolver ¿Es posible determinar de manera independiente la dependencia del camino óptico con el espesor y la porosidad del medio? En caso afirmativo, debe ser claro que se requieren al menos dos mediciones independientes, por ejemplo, de la reflectancia.

En este trabajo proponemos, hasta donde es nuestro entender de manera original, una técnica de medición en tiempo real de la reflectancia conforme crece una PSP. Las variaciones de fase observables en la reflectancia de un haz de prueba, de longitud de onda fija, permiten determinar el espesor de la PSP en formación. Por otra parte, la medición independiente del espectro de reflectancia a incidencia normal de la PSP seca, y para un espesor fijo, permite relacionar las diferen-

cias de camino óptico con la densidad óptica y por tanto con la porosidad de la PSP a través de modelos teóricos de índice de refracción efectivos. Con esa información se establecen condiciones óptimas de fabricación de una PSP y múltiples PSP (MPSP) mediante una correlación entre la corriente de anodizado, la velocidad de crecimiento y la porosidad en cada capa. Observamos que la calidad óptica de las PSP aumenta conforme disminuye la resistividad de la oblea de Silicio. Luego de aplicar la metodología propuesta para la producción de MPSP, verificamos una sintonización muy satisfactoria de la banda de reflexión trabajando sobre una muestra de Silicio de baja resistividad.

Organizamos este trabajo de la siguiente forma. En la sección II presentamos los modelos teóricos para la reflectancia del haz de prueba mientras se produce la PSP y de la reflectancia a incidencia normal de la PSP una vez finalizada la anodización y seca. En la sección III describimos el dispositivo experimental para la construcción de las PSP y la determinación de las reflectancias. En la sección IV presentamos los resultados obtenidos y dedicamos la sección V a la discusión y propuestas a considerar sobre los aspectos más relevantes de nuestro trabajo.

II. MODELOS TEÓRICOS

Se realizaron dos tipos de caracterizaciones ópticas, una de ellas mediante la medición de la reflectancia en función de la frecuencia de una PSP y de MPSP y la otra midiendo la reflectancia de la muestra Si-PSP en tiempo real, y a una longitud de onda fija, durante el proceso de anodización. Esencialmente, el ataque químico sobre el Si, cuya permitividad denotamos ϵ_3 , produce una porosidad p que disminuye su densidad óptica, y origina la PSP. Considerando un modelo de medio efectivo básico^{5,6}, se propone para ese medio un índice de refracción efectivo $n_2 = \sqrt{\epsilon_2}$, donde

$$\epsilon_2^{1/3} = p\epsilon_1^{1/3} + (1-p)\epsilon_3^{1/3}, \quad (1)$$

*email:gortiz@exa.unne.edu.ar

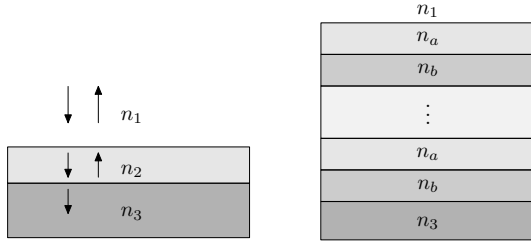


Figura 1: Izquierda (PSP): La luz incide en dirección normal desde el medio con índice n_1 sobre la PSP de índice n_2 . El medio con índice n_3 corresponde al bulto de Si, con espesor suficiente para ser considerado semi-infinito. Derecha (MPSP): La luz incide al igual que en el sistema de capa única. La única diferencia con aquel caso es que se alternan dos tipos de capas indicadas con n_a y n_b .

representa la función dieléctrica de la PSP. El modelo de medio efectivo combina entonces la proporción $1-p$ del Si remanente con la fracción p de los poros llenos de material ϵ_1 , que típicamente es la solución electrolítica o el aire cuando se seca la muestra. La Fig. 1 es un esquema del sistema, n_i representa el índice de refracción de cada medio, $i = 1$ corresponde al medio (el aire o el electrolito) desde el cual incide la luz, $i = 2$ a la PSP de espesor d , e $i = 3$ al Si monocristalino, que consideramos semi-infinito porque al tener un espesor de décimas de mm atenúa fuertemente las longitudes de onda del espectro considerado.

La reflectancia R del sistema Si-PSP se obtiene del módulo cuadrado del coeficiente de reflexión⁷

$$r = r_{12} + \frac{t_{12}t_{21}r_{23}e^{i\delta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{i\delta}}, \quad (2)$$

donde r_{ij} , t_{ij} son los coeficientes de fresnel en la interfase de los medios ij para la reflexión y transmisión, respectivamente. La fase

$$\delta_2 = 4\pi n_2 d_2 / \lambda \quad (3)$$

representa el cambio de fase por las diferencias de camino óptico dentro del medio $i = 2$ de espesor d_2 y puede generalizarse⁸ con el agregado de una parte imaginaria para considerar efectos de atenuación del campo por pérdidas debidas a la rugosidad de la superficie.

A. Sistema MPSP: Matriz de transferencia

Consideremos dos interfaces I y II definidas por la separación de dos medios con índices de refracción n_a y n_b como se indica en la parte derecha de la Fig. 1. Entre esas interfaces se propaga una onda electromagnética, la cual describimos con los campos \mathbf{E} y \mathbf{H} en cada punto del espacio, la matriz de transferencia nos permite *conectar* los campos en una interfaz con los respectivos en la otra, a través de⁹

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}_{II} \\ \mathbf{H}_{II} \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} \mathbf{E}_I \\ \mathbf{H}_I \end{pmatrix}, \quad (4)$$

donde los coeficientes de la matriz \mathbf{M} , de 2×2 , tienen la información del cambio de fase de la onda debido a las propiedades ópticas del medio $j = a, b$ que atraviesa, la cual indicamos explícitamente

$$\mathbf{M}_j = \begin{pmatrix} \cos(\delta_j/2) & i \sin(\delta_j/2)/n_j \\ i n_j \sin(\delta_j/2) & \cos(\delta_j/2) \end{pmatrix}, \quad (5)$$

con δ_j definido al igual que en la ec.(3) pero para el medio j . El planteo de matriz de transferencia va más allá de nuestro problema de multicapas y se debe al tipo de solución que gobierna a los campos electromagnéticos propagantes. Sin embargo, es para nuestro caso un planteo matemático muy apropiado porque al ser un sistema periódico solo se necesitan conocer las expresiones de \mathbf{M} para muy pocos pares de interfaces. Es decir, dada la estructura de la ec.(4), el coeficiente de reflexión r_{MPSP} (y el de transmisión t_{MPSP}) del sistema MPSP se puede obtener de sucesivas multiplicaciones de matrices de 2×2 . Escribiendo el resultado de esa multiplicación en una sola matriz \mathbf{M}_T , se tiene⁹

$$\begin{pmatrix} 1 + r_{\text{MPSP}} \\ (1 - r_{\text{MPSP}})/Z_{\text{sup}} \end{pmatrix} = \mathbf{M}_T \begin{pmatrix} t_{\text{MPSP}} \\ t_{\text{MPSP}}/Z_{\text{inf}} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

donde Z_{sup} es la impedancia entre el sistema MPSP, en la parte superior del esquema de la Fig. 1, definida por $Z_{\text{sup}} \equiv 1/n_1$ y Z_{inf} la impedancia entre el sistema y el bulto que consideramos Si monocristalino, en la parte inferior del esquema de la Fig. 1, definida por $Z_{\text{inf}} \equiv 1/n_3$.

III. MÉTODO EXPERIMENTAL

Las muestras se preparan en una cuba de teflón¹⁰ con un cátodo de platino en forma de anillo y el ánodo es un sustrato de Si con un contacto eléctrico posterior de una lámina de acero inoxidable. La superficie cubierta por el ánodo es de 0.5 cm^2 . El electrolito es una solución de ácido fluorhídrico (HF), agua y etanol en proporciones específicas (notación HF:Agua:Etanol). Los espectros de reflectancia se miden en un espectrofotómetro METROLAB modificado para nuestra configuración. Las mediciones de reflectancia in situ se realizan con el montaje descrito en la Fig. 2. Con una PC se controla la fuente de corriente y se registra la señal de un fotodiodo que monitorea la intensidad de luz reflejada de una haz de prueba sobre la muestra. El haz de prueba es un láser de estado sólido 630-680 nm. La corriente de alimentación de dicho haz es modulada en amplitud con pequeños pulsos de ciclo útil de 3 % y frecuencia de 100 Hz. Se utiliza un amplificador sensible a fase (lock-in) para medir en forma sincrónica la intensidad reflejada del haz de prueba, lográndose una relación óptima entre iluminación y señal que permite reducir posibles deterioros por excesiva iluminación de la muestra. La señal medida por el amplificador es digitalizada por un adquirente de datos y transferida a la PC en tiempo real.

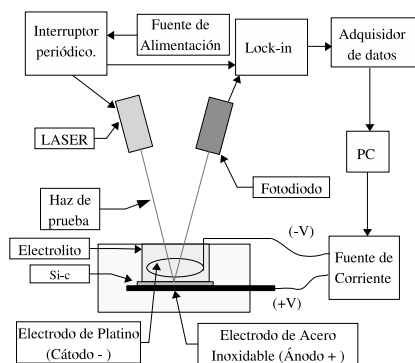


Figura 2: Esquema de la medición In Situ (ver detalles en el texto)

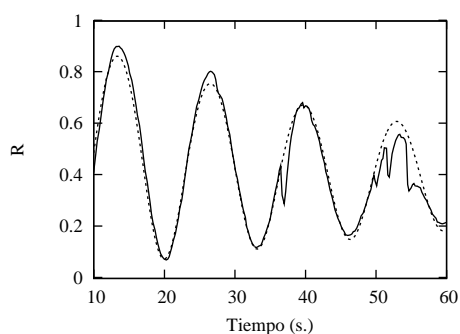


Figura 3: Reflectancia en tiempo real a longitud de onda fija (650 nm) de una PSP construida sobre una oblea de Si con resistividad $1\Omega\text{cm}$, anodizada a 10 mA durante 60 seg. Concentración de electrolito 1:1:2. En línea de trazo continuo (cortado) se muestra el resultado experimental (teórico)

IV. RESULTADOS

Se utilizaron dos tipos de obleas de Si tipo p, orientación 100, de resistividades 0.001-0.004 y 0.5-1 Ωcm con las que se prepararon dos conjuntos de muestras. En cada conjunto se fabricaron PSP empleando corrientes de anodización entre 5 y 40 mA. Se mide la reflectancia a incidencia normal en tiempo real durante el proceso de anodización a una longitud de onda fija (650nm). La Fig. 3 muestra esa reflectancia en función del tiempo de anodización para una oblea de Si con resistividad 1 Ωcm y anodizada a 10 mA.

Luego de finalizar la medición In Situ y secar la muestra, se mide el espectro de reflectancia. La Fig. 4 muestra la reflectancia en función de la frecuencia para la PSP de la Fig. 3. Se utiliza el modelo efectivo y la ec.(2) para ajustar los datos experimentales que permiten determinar porosidad y espesor de la PSP. La doble determinación de la reflectancia permite separar la dependencia de esos dos parámetros que aparecen juntos en el modelo a través de las ecs. (1) y (3). Se determinan las porosidades y velocidades de crecimiento para tres densidades de corrientes de anodizado en el rango de trabajo típico. En las Figs. 5 y 6 se muestran esos resultados para las dos resistividades de obleas de Si consideradas. La depen-

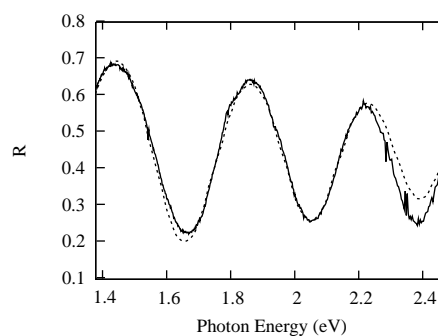


Figura 4: Reflectancia en función de la energía del fotón $h\nu$ medida en eV de la misma muestra analizada en la Fig. 3. En línea de trazo continuo (cortado) se muestra el resultado experimental (teórico)

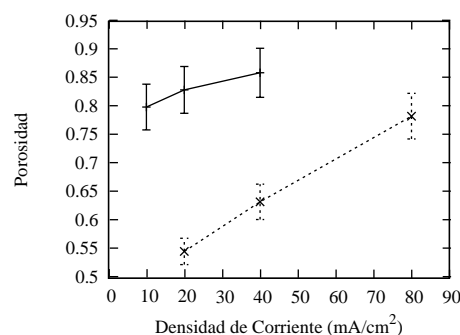


Figura 5: Porosidad en función de la corriente de anodizado de PSP obtenida con obleas de Si de 1 Ωcm en línea de trazo continuo y 0.001 Ωcm en línea de trazo cortado. Concentración del electrolito 1:1:4

dencia simple de la porosidad y la velocidad de crecimiento en función de la corriente nos permiten conjeturar un procedimiento sistemático para la producción de MPSP. En la Fig.7 presentamos un esquema con la descripción de ese proceso de fabricación. Dada la posición y el ancho de la banda de reflexión, se calculan por medio de la ec. (6) los índices de refracción y los espesores n_a , n_b , d_a y d_b de las PSP que se repiten alternadamente formando el sistema MPSP indicado en la parte derecha de la Fig. 1. Por medio del modelo efectivo (1) se establece una porosidad para cada capa. De las correlaciones de porosidades y densidades de corrientes presentada en la Fig. 5 se determinan las corrientes de anodizado respectivas. Conociendo la velocidad de crecimiento en función de la densidad de corriente, i.e. el resultado de la Fig. 6, para el espesor de la capa en cuestión, se determina por interpolación el tiempo de anodizado correspondiente. Finalmente, se realiza el anodizado controlando por medio de una PC los tiempos y las corrientes en la cuba electrolítica.

La Fig. 8 muestra la reflectancia en función de la frecuencia para una MPSP fabricada con el procedimiento mencionado y empleando una oblea de Si tipo p con resistividad 0.001-0.004 Ωcm . Se muestra una banda principal sintonizada a 2eV con un ancho de 0.5 eV y se observa también el comienzo de otra

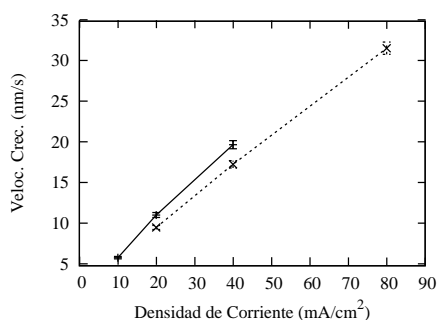


Figura 6: Velocidad de crecimiento de PSP en función de la densidad de corriente de anodizado, obtenidas en obleas de Si de 1 Ω cm (trazo continuo) y 0.001 Ω cm (trazo cortado). Concentración del electrolito 1:1:4

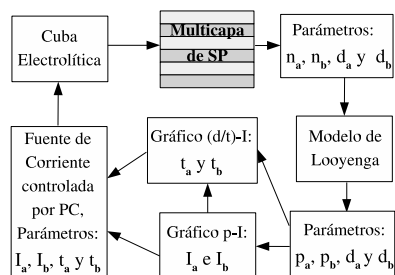


Figura 7: Esquema para el proceso de fabricación de MPSP (ver detalles en el texto).

banda cerca de 3.2 eV que correpondera al primer armónico de la banda principal seleccionada, tal y como se puede verificar por comparación con el modelo teórico obtenido de la ec. (6) y presentado en la misma Fig. 8. El buen acuerdo con el modelo teórico muestra que nuestra propuesta de fabricación es un procedimiento consistente y útil para la predicción de bandas de reflexión en espejos dieléctricos de SP con bajo error de sintonización.

V. CONCLUSIONES

La técnica propuesta permite caracterizar ópticamente una PSP durante el proceso de fabricación. Una técnica relaciona-

da ha sido utilizada en sistemas epitaxiales de capa simple⁸ y propuestas para sistemas múltiples de películas delgadas¹¹. Sin embargo, hasta donde es nuestro conocimiento esta es la primera vez que se emplea para PSP. La determinación experimental de la reflectancia por dos métodos independientes permite separar convenientemente la dependencia de la porosidad y espesor de la PSP con el cambio de fase de la luz en su interior. Los rangos cubiertos por las densidades de corrientes de anodización y las resistividades empleadas permiten establecer claramente un criterio de selección de la oblea de Si para estos ensayos. Por ejemplo, para obtener mayor contraste entre capas de PSP, y por tanto mayor variación de la porosidad, se requieren obleas de Si con resistividades bajas. Debi-

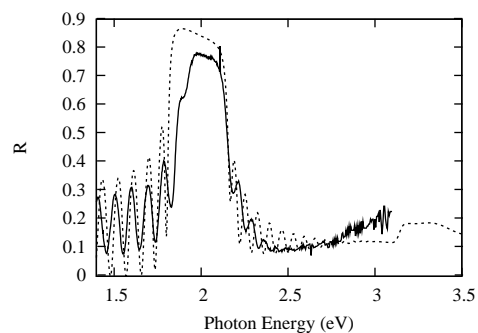


Figura 8: Reflectancia en función de la energía del fotón $h\nu$ medida en eV para una MPSP realizada sobre Si tipo p de 0.001 Ω cm. En línea de trazo continuo (cortado) se muestra el resultado experimental (teórico).

do a que la porosidad, tanto como la velocidad de crecimiento de la PSP, se correlacionan de manera simple con la densidad de corriente de anodización, es posible determinar para valores intermedios las condiciones de anodizado necesarias para diseñar filtros ópticos con respuesta predeterminada. Hemos aplicado esta propuesta al diseño de un espejo dieléctrico sintonizado en 620nm (2eV) con un ancho de banda de 150nm. La determinación del espectro de reflectancia de la MPSP fabricada con el procedimiento mencionado muestra un muy buen acuerdo entre el diseño y el experimento.

- ¹ V. Agarwal and J. del Rio, *Appl. Phys. Lett* **82**, 1512 (2003).
- ² R. Koropecski, C. Spies, R. D. Arce, and J. A. Schmidt, *17° CBE-CIMat* (2006).
- ³ W. Theib, *Surface Science Reports* **29**, 91 (1997).
- ⁴ A. Uhlir, *Bell System Tech. J* **35**, 333 (1956).
- ⁵ L. Shen, C. Liu, J. Korranga, and K. Dunn, *J. Appl. Phys.* **67**, 7071 (1990).
- ⁶ K. K. Karkkainen, A. H. Sihvola, and K. I. Nikoskinen, *Geosciences and remote sensing* **38**, 1303 (2000).
- ⁷ G. P. Ortiz and W. L. Mochan, *J. Opt. Soc. Am. A* **22** (2005).

- ⁸ G. Comina, J. Rodriguez, J. L. Solís, and W. Estrada, *Measurement Science and Technology* **16**, 685 (2004).
- ⁹ M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Cambridge University Press, 1999).
- ¹⁰ S. Ossicini, L. Pavesi, and F. Priolo, *Light Emitting Silicon For Microphotonics*, vol. 194 (Springer, 2003).
- ¹¹ Y. Hu, J. Lee, and M. Dagenais, *Lasers and Electro-Optics Society 2000 Annual Meeting. LEOS 2000. 13th Annual Meeting. IEEE* **2**, 866 (2000).