

## Estudio de la morfología superficial e índice de refracción en películas nanométricas de silicio poroso

R. Peña Sierra<sup>1</sup>, R. G. Romero-Paredes  
 Depto de Ing. Eléctrica, Sección de Electrónica del Estado Sólido (SEES)  
 Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N.  
 Apartado Postal 14-740, 07000, México, D.F.

G. Aguila Rodríguez<sup>2</sup>  
 Instituto Tecnológico de Orizaba  
 División de Estudios de Posgrado e Investigación (DEPI)  
 Av. Instituto Tecnológico No. 852 Col. E. Zapata C.P. 94320  
 Orizaba-Veracruz-México

Se estudia la rugosidad superficial de películas de silicio poroso (SP) nanométricas preparadas por anodización. Se estudia el efecto de la concentración de HF del electrolito y el tiempo de anodización. La rugosidad superficial se determinó con microscopía de fuerza atómica (AFM), sus propiedades ópticas se midieron por elipsometría y fotoluminiscencia. La medición del espesor en las películas indica un comportamiento no lineal con la razón de ataque, en contraste al comportamiento para películas de algunos micrómetros de espesor. En las películas estudiadas el índice de refracción presenta una dependencia con el espesor de la película, probablemente asociada a cambios en la rugosidad superficial.

*Descriptor:* Materiales porosos; Películas delgadas; Propiedades ópticas; Fotoluminiscencia; Índice de refracción

We studied surface roughness of nanometric porous silicon (PS) films prepared by anodization. The effects of HF the solutions composition and the anodization time were studied too. Using Atomic Force Microscopy (AFM) the surface roughness was measured, while the optical properties were obtained by photoluminescence and ellipsometric characterization. The thickness of the films indicates no linear behavior with respect to the etching rate, in opposite trend to films with a few micrometers in thickness. The refractive index behavior has a close dependence with the film thickness, probably associated to changes on the surface roughness.

PACS: 78.55.M, 78.66.T, 78.20.C

*Keywords:* Porous material; Thin films; Optical Properties; Photoluminescence; Refractive Index

### 1. Introducción

El silicio poroso (SP) es un material con gran potencial para fabricar sensores de gases. Para lograr esto es necesario conocer y controlar con detalle las características de inicio de las superficies de las cuales su porosidad y rugosidad son determinantes en el funcionamiento de los elementos sensibles.

La sensibilidad de los sensores para gases con películas porosas se incrementa en varios órdenes de magnitud porque aumenta la superficie específica de la película sensible [1,2]. Con SP se pueden obtener áreas específicas desde  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  en películas con macroporos hasta de  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  para películas con microporos [3].

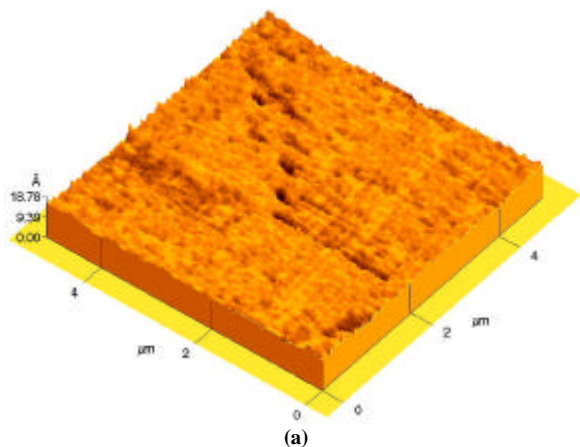
Para utilizar al SP como superficie activa se requiere controlar su sensibilidad y su estabilidad química al medio ambiente y a los gases de interés. Estos parámetros están asociados a la condición original de la superficie sensible, en el caso del SP deberá controlarse también la tendencia a la oxidación en el medio ambiente [4].

Se ha reportado el uso de SP para fabricar sensores de gases con películas de espesores de varios micrómetros usando diferentes principios físicos [5]. Para su uso en sensores de gases se pueden emplear películas con espesores nanométricos utilizando los efectos que produce la absorción de gases en sus propiedades eléctricas y ópticas.

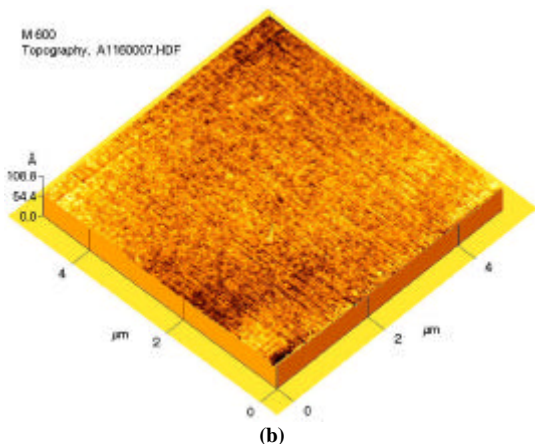
En SP se ha observado emisión de fotoluminiscencia lo mismo en películas gruesas que con espesores nanométricos. En películas gruesas se observa emisión de luz a  $750 \text{ nm}$ , y en películas nanométricas se reporta además una banda de emisión en  $1200 \text{ nm}$  [6]. El origen de las señales mencionadas es de naturaleza distinta [7,8], para las señales a energías grandes los mecanismos más importantes son el confinamiento cuántico [7,9], y los estados de defecto [10]. Los reportes existentes indican un efecto importante del estado de la superficie, de modo que la exposición de la superficie porosa a diferentes atmósferas influyen de distinta forma en las características de emisión o en la resistencia eléctrica de las mismas. Para

<sup>1</sup>Tel. (01) 57-473-200, Ext.3777

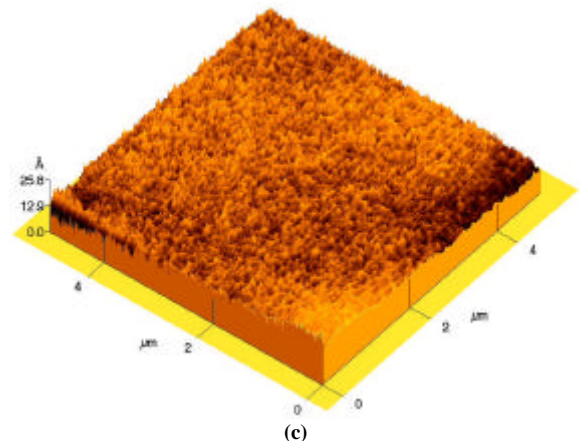
<sup>2</sup>e-mail: [gaguila@sees.cinvestav.mx](mailto:gaguila@sees.cinvestav.mx). Tel. (01) 272-725-7256



Muestra 277  
HF=35 %  
t = 5 s



Muestra 600  
HF=35%  
T=20 s



Muestra 600B  
HF=35%  
T=25 s

**Figure 1.** Imágenes de AFM en películas de SP con 35% de HF en el electrolito y diferentes tiempos de anodización.

usar SP en sensores de gases es necesario conocer la influencia de los parámetros de obtención sobre las propiedades de las películas, en particular la rugosidad, el espesor y la condición química inicial de su superficie.

Para determinar con detalle las características de la superficie de películas de SP para su posterior aplicación a la fabricación de sensores de gases, en este trabajo se reportan los resultados de la caracterización de la superficie de películas de SP con espesores nanométricos. Se caracterizaron las superficies por microscopía de fuerza atómica (AFM) para determinar su rugosidad. Con mediciones de elipsometría se determinó el índice de refracción y el espesor. La caracterización por fotoluminiscencia demuestra las propiedades de emisión del SP y permite determinar el diámetro de los filamentos de silicio en la película porosa [11].

## 2. Desarrollo experimental

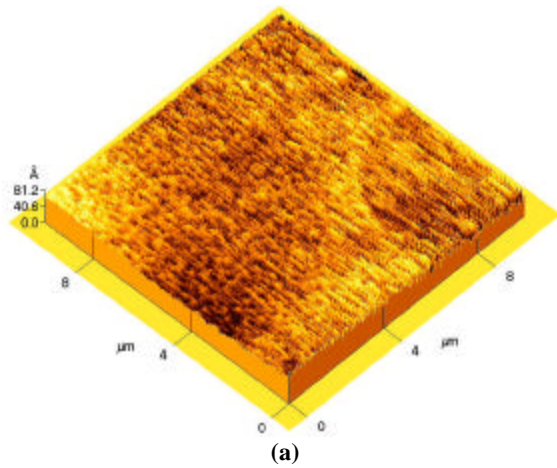
Para obtener las películas de SP se utilizó un sistema de anodización convencional [12,13]. Se prepararon las películas con una densidad de corriente de 10 mA/cm<sup>2</sup> y con diferentes concentraciones de HF en el electrolito. Se usaron substratos de silicio cristalino tipo-p con resistividad de 1–5 Ohm-cm y orientación (100). Después de la anodización, las películas se enjuagaron varias veces con alcohol etílico [14] y se procedió a secarlas con un flujo de nitrógeno seco.

La porosidad y la densidad de las películas de SP se determino por el método gravimétrico [12] en un grupo especial de muestras. Para este grupo, después de cada proceso de formación de las películas, se eliminó la región porosa empleando HF para luego medir la altura del escalón formado con un perfilómetro Dektak IIA.

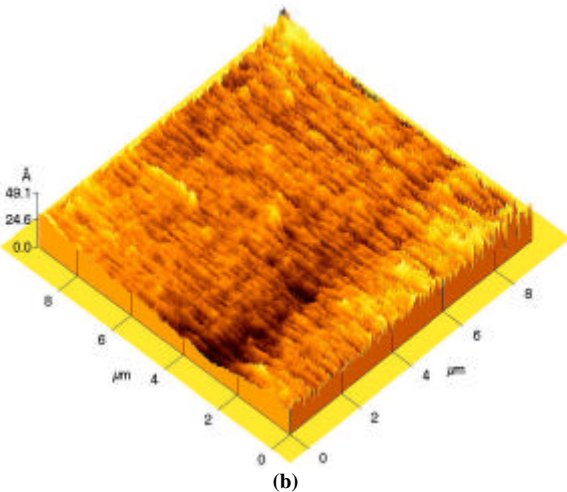
El estudio de la morfología de las superficies se hizo con un Microscopio de Fuerza Atómica CP0175 Autoprobe de Park Cientific Instruments. Las mediciones de elipsometría se hicieron con un elipsómetro marca Gaërtner modelo L117. Las mediciones de fotoluminiscencia (FL) se hicieron a 300 K con un monocromador Monospec 600 y un amplificador lock-in modelo 117A, como detector se utilizó un tubo fotomultiplicador tipo S1.

## 3. Resultados y discusión

A simple vista, la superficie de las muestras tiene una apariencia de espejo, y adquieren una tonalidad opaca cuando la concentración de HF en la solución disminuye. La morfología de las superficies que se observa por AFM se presenta en las figuras 1 y 2. La Fig. 1 corresponde a películas preparadas en una solución con 35% de HF y tiempos de anodización de 5 s (Fig.1A), 20 s (Fig.1B) y 25 s (Fig.1C). La superficie con tiempos cortos de anodización presenta la menor rugosidad (1.0 nm), y esta aumenta a 3.0 nm para tiempos de anodización de 25 s. En películas de algunos micrómetros de espesor, para una concentración de 35% de HF se espera una porosidad del 83% y superficies similares a la de la Fig.1C. Aunque



Muestra 278  
 $t = 15$  s  
 HF = 55 %



Muestra 281  
 $t = 15$  s  
 HF = 70 %

**Figure 2.** Imágenes de AFM en películas de SP con 15 s de anodización y A) 55% -, B).-70% de HF en solución.

como se ve en la Fig. 1A, con tiempos cortos de anodización la rugosidad es menor que la que se obtiene en películas gruesas. La rugosidad a tiempos cortos de anodización tiene relación con las etapas iniciales de formación de los poros y es muy sensible a la concentración de HF, y a la condición de limpieza inicial de la superficie. En la figura 2 se presentan superficies de películas de SP para tiempos de anodización de 15 s y distintas concentraciones de HF. El análisis de estas figuras indica que la rugosidad es menor para concentraciones altas de HF (Fig.2B).

Tanto en el silicio poroso como en otros materiales porosos conocer el diámetro de los poros es importante para determinar la estabilidad y las aplicaciones de estos materiales como elementos sensores. El diámetro de los poros en las películas de SP se puede estimar por mediciones de FL [11]. En la figura 3 se presentan los

espectros de FL tomados a 300 K para 3 muestras que fueron conservadas en diferentes condiciones ambiente.

La posición del máximo de la señal de FL esta en 740 nm. Considerando que la señal de FL se debe al confinamiento cuántico por las dimensiones de los filamentos de silicio [7,9], el diámetro de los mismos se puede estimar por la posición del máximo de la señal de FL. De acuerdo a la referencia [11], el diámetro de los poros es del orden de 5 nm, de tal forma que si la porosidad de las muestras es del 83%, el diámetro de los poros es de  $\sim 5$  nm. Como se puede notar de estos resultados, la rugosidad observada por AFM mantiene una correlación con las dimensiones de los poros, sin embargo las imágenes mostradas no dan mayor detalle de las características de los poros o los filamentos de la película porosa.

Las variaciones que se observan en la rugosidad superficial de las películas, en particular para tiempos cortos de anodización se examinaron por mediciones de elipsometría. Los cambios en la rugosidad por las variaciones en el proceso electroquímico o por disolución continua en las paredes de los poros y modificarán el índice de refracción de la película porosa.

La medición de las propiedades ópticas por elipsometría es muy sensible siempre y cuando la rugosidad sea menor que la longitud de onda del láser empleado. En nuestro caso la longitud de onda del láser es de 632.8 nm, que es mucho mayor que la rugosidad medida de las superficies de SP (5-6 nm). Adicionalmente al índice de refracción, por elipsometría puede estimarse el espesor óptico ( $d_o$ ) de las películas.

Para estudiar el comportamiento del índice de refracción de las películas de silicio poroso (SP), se utilizaron películas con tiempos de anodización de 5 y 15 s en un rango amplio de concentración de HF. En todos los casos la densidad de corriente fue de 10 mA/cm<sup>2</sup>. Como se indicó antes, las muestras poseen una superficie brillante, de tal forma que la porosidad no afecta a las mediciones. En las tablas 1 y 2 se presentan los valores obtenidos para  $n$  y  $d_o$ .

Como se puede ver en la tabla 1, al aumentar la concentración de HF aumenta el índice de refracción de 1.5 hasta 2.0. Para las condiciones señaladas los espesores van de 60 a 100 nm. Los resultados para las películas con tiempos de anodización de 15 s se presentan en la tabla 2.

En este caso el comportamiento es similar al anterior, sin embargo, el intervalo de variación del índice de refracción cambia y el índice disminuye hasta 1.362 lo cual sugiere que la porosidad de las películas es mayor por efecto de la disolución. En las figuras 4a y 4b se señala el comportamiento de  $n$  y  $d$  para ambos conjuntos de muestras.

Puesto que para tiempos de anodización de 15 s el índice de refracción disminuye, la porosidad de las películas debe aumentar. A tiempos de anodización mayores a 30 s se alcanza el valor medio de porosidad para la concentración de HF seleccionada [1,13].

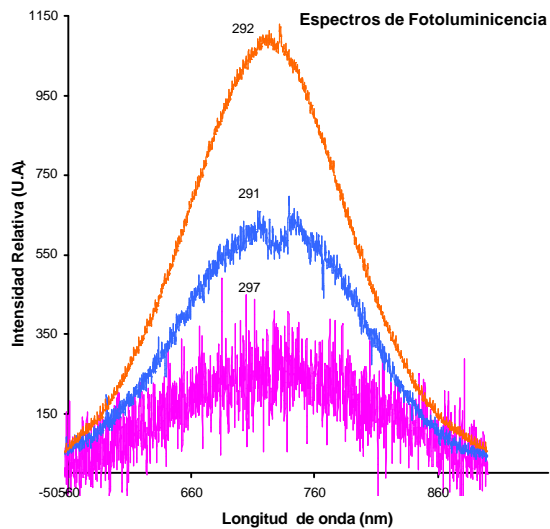
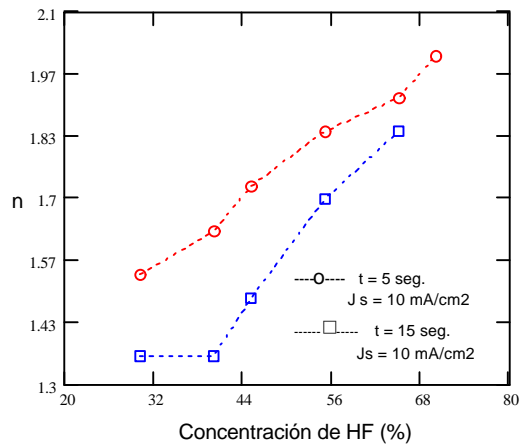
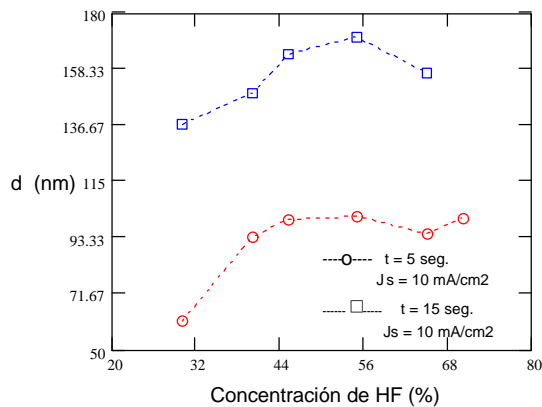


Figure 3. Espectros de fotoluminiscencia a 300 K en películas de SP recién preparadas.



(a)



(b)

Figure 4. Comportamiento del índice de refracción (A) y del espesor (B) para películas de SP en función de la concentración de HF. Tiempo de anodización de 5 y 15 s ( $J_s = 10 \text{ mA/cm}^2$ ).

Tabla 1. Espesor e índice de refracción en películas con 5 s de tiempo de anodización en función de la concentración de HF.

Muestra	HF (%)	$d_o$ (nm)	n
297	30	61.1	1.536
298	40	93.6	1.629
299	45	100.3	1.727
300	55	101.6	1.844
301	65	94.8	1.917
302	70	100.6	2.005

La disminución en el índice de refracción con el tiempo de anodización es muy notable con tiempos menores a 30 s, aún cuando se observa un comportamiento similar con tiempos de anodización mucho mayores, la razón de cambio disminuye. Este comportamiento es consistente con los datos encontrados en la literatura para películas gruesas con algunas micras de espesor [12,7].

#### 4. Conclusiones

Se obtuvieron películas de SP con espesores de algunas decenas de nanómetros controlando el tiempo de anodización a diferentes concentraciones de HF en la solución electrolítica. La rugosidad en películas con dimensiones nanométricas es sensible al tiempo de anodización, en especial para tiempos menores a 30 s.

De las mediciones de fotoluminiscencia se deduce que los filamentos poseen un diámetro medio de  $\sim 5\text{-}6 \text{ nm}$ . La rugosidad de las películas, medida por AFM, mantiene una correlación con el diámetro de los poros determinado por fotoluminiscencia.

El análisis del comportamiento del índice de refracción con el tiempo de anodización demuestra que durante el proceso de formación de la película, la disolución del silicio no se limita al frente de avance de los poros. La variación tan marcada en el índice de refracción para tiempos de anodización menores a 30 s indica que el proceso está asociado a la primera etapa de formación de la película porosa.

Tabla 2. Espesor e índice de refracción en películas con 15 s de anodización y diferentes concentraciones de HF.

Muestra	HF (%)	$d_o$ (nm)	n
292	30	137.2	1.362
272	40	149.0	1.359
307	45	163.9	1.48
283	55	170.6	1.697
296	65	157.1	1.843

## Agradecimientos

Por su valiosa cooperación los autores desean expresar su agradecimiento al M. en C. Rogelio Frago Soriano del Departamento de Física del CINVESTAV-IPN por realizar las mediciones de AFM.

## Referencias

- [1] L. T. Canham in: Properties of Porous Silicon, IEE INSPEC, The Institution of electrical Engineers, London. 1997, p.83.
- [2] M. J. Madou and S. R. Morrison in: Chemical Sensing with Solid State Devices, Eds. Academic Press 1989.
- [3] R. Hérino, in: Properties of Porous Silicon, Eds. L. T. Canham, IEE INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London. 1997, p.89.
- [4] M. Kruger, S. Hilbrich, M. Thönissen, D. Scheyen & W. Theiss. Opt. Commun **146**, 309 (1998) .
- [5] M.J. Sailor in: Properties of Porous Silicon, Eds.L. T. Canham, IEE INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London. 1997, p. 364.
- [6] A.G. Cullins, L. T. Canham, P.D.J. Calcoltt, J. Appl. Phys. **82** , 909 (1997).
- [7] L.T. Canham. Appl Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- [8] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson & R. Greef. J. Phys. C **17**, 1046 (1984).
- [9] J.C. Vial. Phys. Rev. B **45**, 14171 (1992).
- [10] N.E. Korsunskaya, T.V. Torchinskaya, B.R. Dzhumaev & B.M. Bulakh, Semiconductor **30**, 792(1996).
- [11] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. Fauchet, Phys. Rev. Lett. **82**, 197 (1999).
- [12] Halimaoui, in: Properties of Porous Silicon, Eds. L. T. Canham, IEE INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London. 1997, p.12.
- [13] G. Castillo Cabrera, Tesis de Maestría Ing. Eléctrica. CINVESTAV-IPN 1999.
- [14] V. Grivickas & P. Basmaji, Thin Solid Films, **235**, 234 (1993).