

DESARROLLO DE UN SENSOR DE ESPECIES QUÍMICAS EN FASE VAPOR BASADO EN PROPIEDADES ÓPTICAS DE SILICIO POROSO NANOESTRUCTURADO

DEVELOPMENT OF A SENSOR OF CHEMICAL SPECIES IN VAPOR PHASE BASED ON OPTICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED POROUS SILICON

L. N. Acquaroli, R. Urteaga y R. R. Koropecski

Grupo de Física de Semiconductores, INTEC, UNL – CONICET, Güemes 3450, Santa Fe (3000), Argentina

Se diseñó y construyó un sistema simple para la detección de analitos externos (AE) a la atmósfera empleando microcavidades ópticas de silicio poroso nanoestructurado. El sistema se basa en la medición de variaciones de la transmitancia en función del ángulo de incidencia de un haz monocromático a través de la microcavidad. Utilizando un formalismo matricial y teorías de medio efectivo se realizaron cálculos que permitieron determinar las condiciones óptimas del sistema tales como el tipo de microcavidad a fabricar y la disposición del sistema para obtener la mayor sensibilidad de detección. En este trabajo se realizaron pruebas con vapor de alcohol isopropílico como AE diluido en una corriente de N_2 . Con el sistema propuesto se lograron medir cambios en la concentración de AE de hasta 1 ppm que equivale a un cambio en el índice de refracción de 10^{-6} . Por debajo de estas cantidades es necesario controlar la temperatura del sistema.

Palabras claves: silicio poroso, medio efectivo, microcavidades ópticas, sensores ópticos

A simple system for the detection of external analytes (EA) to the atmosphere employing nanostructured porous silicon optical microcavities was design and built. The system is based on the measurement of the transmittance changes as a function of the incidence angle of a monochromatic laser beam. Using a matrix formalism and effective medium theories we calculate the optimal conditions for the system so as to obtain the best sensitivity of the sensor. In this work we test the system with isopropyl alcohol vapor diluted in a N_2 stream. With the system proposed we were able to detect changes in the concentration of the EA as small as 1 ppm, which is equivalent to a change in the refractive index of 10^{-6} . Below this value, variations in temperature become significant and must be taken into account to obtain reliable measurements.

Keywords: porous silicon, effective medium, optical microcavities, optical sensors

I. INTRODUCCIÓN

El silicio poroso (SP) en película delgada es un material formado por anodizado electroquímico de obleas de silicio cristalino dopado en soluciones que contienen ácido fluorhídrico (HF)¹. La porosidad es controlada a través de la corriente aplicada en el sustrato dopado mientras que el espesor de la película es proporcional al tiempo de ataque².

Dado que el proceso de anodización es autolimitado³ (una vez que una capa porosa se formó, el cambio de corriente no produce otro ataque electroquímico en esa capa), se pueden construir multicapas de SP alternando los valores de las corrientes aplicadas, con configuración de cristales fotónicos unidimensionales (por ej., Reflectores de Bragg Distribuidos (RBD)) y microcavidades ópticas (MCO), entre otras⁴⁻⁶. La más sencilla de las estructuras de MCOs se construye a partir de dos RBD y un defecto intencional central en una longitud de onda específica que provoca la ruptura en la simetría del cristal.

En particular, los dispositivos fotónicos como las MCOs presentan picos (resonancias) agudos en sus espectros de transmitancias (reflectancias), como consecuencia del confinamiento de fotones dentro de la cavidad óptica⁷. En general estos picos son agudos, lo que

le confiere al dispositivo la sensibilidad requerida para su utilización como sensor de agentes externos (AE) en el entorno donde se encuentra ubicado dicho dispositivo.

Debido a la porosidad y escala reducida del SP se puede considerar a este material como un nanocompuesto, lo que permite modelar sus propiedades ópticas y eléctricas utilizando teorías de medio efectivo⁴ (TME). En particular, su función dieléctrica compleja ϵ_{SP} se puede obtener conociendo el parámetro de porosidad y las funciones dieléctricas de los medios constituyentes: ϵ_1 (medio 1, se encuentra en los poros) y ϵ_2 (medio 2, la estructura no porosa, Si cristalino)^{4-6,8}.

En las aplicaciones de sensado, la exposición del dispositivo frente a un AE (contaminante, solvente, etc.) conduce a un aumento en ϵ_1 debido a la penetración de ese agente dentro de los poros. Esto genera un aumento en ϵ_{SP} y provoca un cambio hacia el rojo en la respuesta óptica de la estructura. Este cambio en el espectro en longitudes de onda también puede observarse resolviendo los espectros de transmitancia o reflectancia en función ángulo de incidencia de la luz. Un aumento en la función dieléctrica de multicapas de SP provoca un cambio hacia mayores ángulos de la respuesta óptica de la estructura⁹.

En este trabajo se presenta un método innovador para medir los cambios producidos por la penetración de

vapor de alcohol isopropílico (AIP) en multicapas de SP, basado en la detección del cambio angular del pico de transmisión de la multicapa sintonizada en una longitud de onda determinada.

II. ASPECTOS EXPERIMENTALES

Se fabricó una microcavidad centrada en $\lambda_c = 730$ nm para llevar a cabo los experimentos de sensado. La multicapa se construyó alternando capas de porosidad alta (p_H) y porosidad baja (p_L) de la siguiente manera: 4 pares de capas $p_H p_L$ de $\lambda_c/2$ de espesor óptico cada una, un defecto central de $5\lambda_c/2$ con la capa p_H , y 4 pares de capas $p_L p_H$ de $\lambda_c/2$ cada una.

La muestra se preparó por anodizado electroquímica de un sustrato de Si cristalino dopado tipo p con boro y de resistividad 1-4 m Ω -cm, en una solución de HF(50%):C₂H₅OH en proporciones de 1:2 en volumen. Una vez obtenida la muestra se aplicó una densidad de corriente de electropulido de aproximadamente 320 mA/cm² por un lapso de 5 segundos en una solución de HF(50%):C₂H₅OH 1:7 en volumen, lo que permitió separar la multicapa de SP del sustrato de Si cristalino y depositarla sobre un portaobjeto de vidrio, obteniéndose lo que se denomina una muestra de SP auto-sostenida.

Los valores de las porosidades y los tiempos de anodizado son $p_H = 86\%$, $t_H = 3.13$ s, $p_L = 54\%$ y $t_L = 13.52$ s. Las densidades de corriente aplicadas para producir las porosidades alta y baja fueron $J_H = 128$ mA/cm² y $J_L = 12.4$ mA/cm², respectivamente. La capa encerrada entre los RBDs posee un espesor óptico de $5\lambda_c/2$ en total, el cual representa el defecto en el cristal, formando una cavidad óptica. Dicho defecto se construyó con la capa más porosa de manera tal que la absorción de luz sea mínima, y además para que permita al AE penetrar con más facilidad en esa capa.

En la Fig. 1 se observa el espectro de reflectancia medido de la multicapa construida junto con el espectro de la multicapa calculada con los parámetros elegidos, ambos a ángulo de incidencia de 8°. El espectro experimental se midió con un espectrómetro Ocean Optics HR4000.

El sistema propuesto para medir los cambios angulares en la respuesta óptica de la multicapa de SP es el que se muestra en la Fig. 2. El mismo consta de un detector de posición PIN-LSC/30D construido a partir de una fotocelda continua que sensa la luz incidente de un láser monocromático con una longitud de onda de 675 nm. La intensidad de luz produce una corriente proporcional a la potencia del haz y proporcional a la distancia al centro del detector, colectada en los extremos A y B. Estas dos señales de corriente se convierten en voltaje con un conversor-amplificador conectado al detector. El amplificador provee dos salidas de voltaje correspondientes a la suma y resta de las corrientes de ambos segmentos. La resta es función de la posición e intensidad del haz de luz incidente, mientras que la señal suma es función sólo de la intensidad. Utilizando

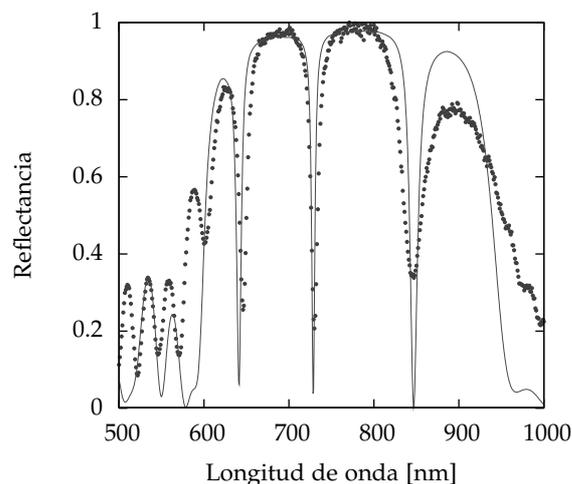


Figura 1: Espectros de reflectancia calculado (línea) y medido (puntos) de la microcavidad de SP fabricada.

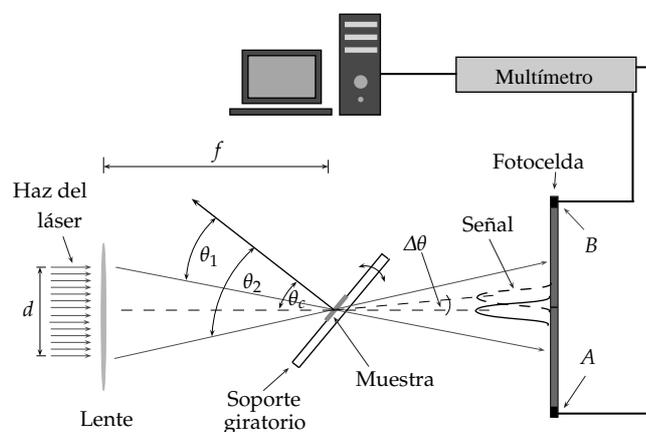


Figura 2: Esquema del sistema de detección que utiliza el detector de posición.

un voltímetro para cada salida de voltaje, se obtuvo la señal como la división de la señal resta respecto de la señal suma. Este cociente es independiente de la intensidad del láser, por lo que es inmune a variaciones de potencia.

III. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

De acuerdo al sistema de medición de la Fig. 2, se realizó un análisis que permita obtener la máxima sensibilidad del dispositivo fotónico basado en SP utilizado como sensor. Para ello, se estudió la microcavidad óptica en función de la variación del índice de refracción, espesores ópticos en el defecto y la longitud de onda central.

Definimos la sensibilidad β del sistema como el cambio que se produce en la señal respecto de un cambio en la concentración Δn del AE, esto es, la derivada de la señal con respecto a n .

En las Figs. 3 y 4 se muestran la señal integrada y la sensibilidad en función del Δn del AE, respectivamen-

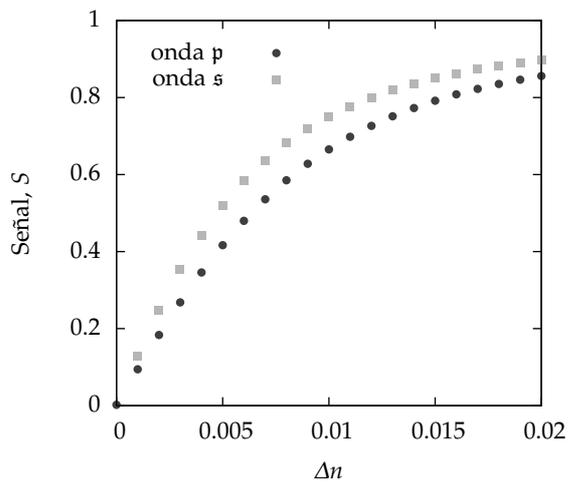


Figura 3: Señal integrada calculada para ambas polarizaciones.

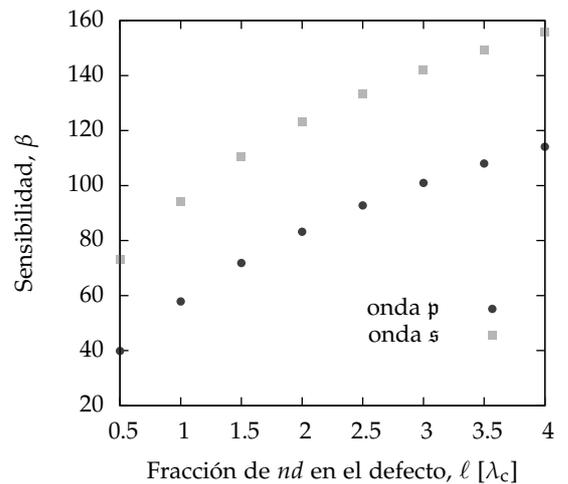


Figura 5: Sensibilidad calculada para ambas polarizaciones.

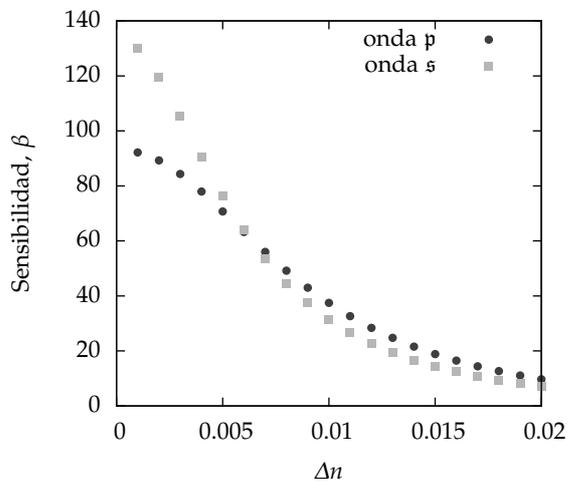


Figura 4: Sensibilidad calculada para ambas polarizaciones.

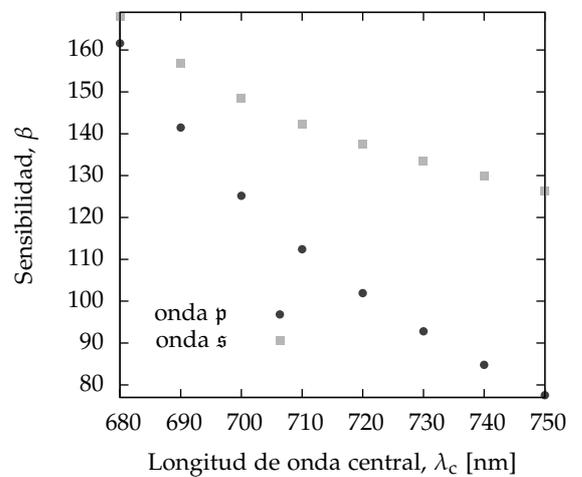


Figura 6: Sensibilidad calculada para ambas polarizaciones.

te. El cálculo se realizó representando el cambio en la concentración Δc como un cambio en el índice de refracción Δn del material dentro de los poros. Como puede observarse de estas figuras, el dispositivo presenta una alta linealidad para cambios de concentraciones bajos, y comienza a saturar para grandes valores de Δn .

En las Figs. 5 y 6 se muestran los cálculos de la sensibilidad para diferentes valores de la fracción del espesor óptico en el defecto de la cavidad (ℓ) con $\lambda_c = 730$ nm, y en función de la longitud de onda central (λ_c) con espesor óptico en el defecto central de $5\lambda_c/2$, respectivamente, con los mismos RBD laterales que en los cálculos anteriores de señal y sensibilidad. Se aprecia que la sensibilidad aumenta a medida que se incrementa el valor de ℓ , sin embargo, β disminuye cuando se aumenta λ_c para ambos tipos de polarización. Se observa también que β es mayor para la onda tipo s que para la onda p .

El espesor óptico en el defecto se construyó con la capa de mayor porosidad para mejorar el ingreso del AE y evitar alta absorción de luz. Además, comprobamos

que la estructura colapsa mecánicamente para $\ell > 5/2$ para λ_c de 730 nm elegida para construir la multicapa, es por ello que decidimos fabricar una microcavidad con un espesor óptico en el defecto de $5\lambda_c/2$, entre dos espejos de 4 pares de capas.

IV. RESULTADOS

El sistema empleado (Fig. 2) para medir cambios en la señal de transmisión de la microcavidad en función de la concentración de vapor de AIP utiliza una fotocelda continua (detector de posición). Inyectando flujo de N_2 puro se posicionó la multicapa hasta encontrar el ángulo de señal máxima de transmisión. Ubicada de esta manera se realizaron las mediciones en función de la concentración del vapor de AIP. En la Fig. 7 se presenta la medición de la señal de transmisión de la microcavidad fabricada descrita en la sección II, en función de la concentración de vapor de AIP en N_2 . Esta medición se obtuvo haciendo circular flujo de N_2 constante e inyectando distintas cantidades de AIP, utilizando un láser

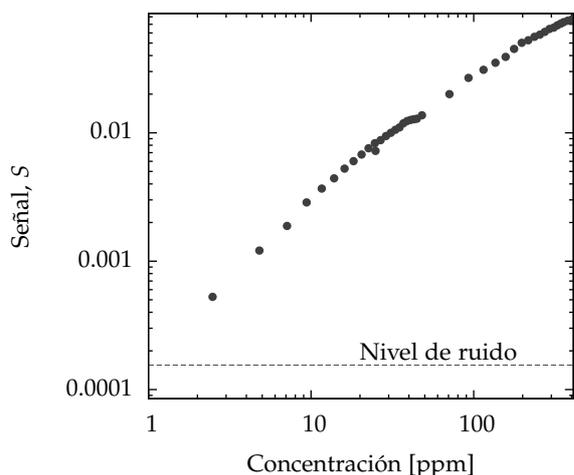


Figura 7: Señal medida en función de la concentración de vapor de AIP en flujo N_2 . Se indica el nivel de ruido con una línea constante.

polarizado tipo s teniendo en cuenta el análisis de sensibilidad. La inyección de nitrógeno saturado en vapor de AIP se logró utilizando una bomba peristáltica activada con un motor paso a paso. Controlando la velocidad de este motor por computadora, se pudo controlar el caudal de AIP inyectado. La curva que se muestra es resultado de dos mediciones con caudales de N_2 diferentes, 0.5 lts/min y 4 lts/min, puestas en un mismo gráfico. Como puede verse la respuesta óptica del dispositivo es indiferente al flujo de N_2 circundante. Como

se predijo en el análisis de la sensibilidad, la señal tiene una respuesta lineal para bajas concentraciones.

La cantidad mínima medida de AIP es de 2.5 ppm, sin embargo, el nivel de ruido permite medir concentraciones de hasta 1 ppm. Esta cantidad equivale a una resolución en cambio de ángulo de 0.005° .

Teniendo en cuenta la dilatación del silicio y el cambio de índice de refracción con un cambio de temperatura, estimamos que el cambio de $1^\circ C$ en la temperatura equivale a un cambio en ángulo de 0.007° . Por lo tanto, para detectar cambios de concentración menores que 1 ppm en la señal habría que controlar la temperatura del sistema.

V. CONCLUSIONES

Se construyó un sistema innovador de detección de gases basado en propiedades ópticas de multicapas de SP nanoestructurado. Con el diseño propuesto se lograron detectar cantidades de vapor de AIP en la atmósfera circundante a la muestra de hasta 1 ppm. Este valor de cambio de concentración permite medir un cambio en el índice de refracción de 10^{-6} respecto al vacío.

Por otra parte, para cantidades menores a 1 ppm debe tenerse en cuenta que variaciones en la temperatura del orden de $1^\circ C$ producen la misma variación en la señal. Esto sugiere que el método de medición es apto para ser utilizado como sensor de especies químicas en fase gaseosa, presentando como principal ventaja la linealidad sobre un rango amplio de concentraciones.

- ¹ G. X. Zhang, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, edited by C. G. Vayenas, R. E. White, and M. E. Gamboa-Adelco (Springer, USA, 2006), pp. 65–133.
- ² K. Kordás, S. Beke, A. E. Pap, A. Uusimäki, and S. Leppävuori, *Optical Materials* **25**, 257 (2004).
- ³ L. Pavesi, *Rivista del Nuovo Cimento* **20**, 1 (1997).
- ⁴ V. Kochergin and H. Föll, *Porous Semiconductors - Optical Properties and Applications* (Springer-Verlag London, 2009).
- ⁵ W. Theiß, *Surf. Sci. Rep.* **29**, 91 (1997).
- ⁶ O. Bisi, E. Ossicini, and L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1 (2000).

- ⁷ A. V. Kakovin, J. J. Baumberg, G. Malpuech, and F. P. Laussy, *Microcavities* (Oxford University Press, 2007).
- ⁸ J. Diener, M. Fujii, and D. Kovalev, in *Silicon Nanophotonics: Basic Principles, Present Status and Perspectives*, edited by L. Khriachtchev (Pan Stanford Publishing, 2008).
- ⁹ H. Ouyang, M. Archer, and P. M. Fauchet, in *Frontiers in Surface Nanophotonics: Principles and Applications*, edited by D. L. Andrews and Z. Gaburro (Springer Series in Optical Science, Springer, 2007), pp. 49–72.