

EVOLUCIÓN FOTOINDUCIDA DE LA LUMINISCENCIA DE SILICIO POROSO NANOESTRUCTURADO: INFLUENCIA DE LA ILUMINACIÓN DURANTE LA PREPARACIÓN.

PHOTOINDUCED EVOLUTION OF THE LUMINESCENCE OF NANOSTRUCTURED POROUS SILICON: INFLUENCE OF THE ILLUMINATION DURING PREPARATION

C. Spies¹, R. R. Koropecski², A. M. Gennaro^{2,3}, R. D. Arce², J. A. Schmidt^{1,2}

¹Facultad de Ingeniería Química, UNL, Santiago del Estero 2829, Santa Fe, Argentina

²INTEC (CONICET-UNL), Guemes 3450, Santa Fe, Argentina

³Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, UNL, Santa Fe, Argentina
rkoro@intec.ceride.gov.ar

En este trabajo se muestra que el nivel de iluminación utilizado durante la preparación de silicio poroso es un factor clave que determina la posterior evolución fotoinducida de la luminiscencia. La evolución post-preparación es el resultado de la combinación de, al menos, dos efectos. Uno de ellos está gobernado por los cambios de tamaño de la nanoestructura debidos a la foto-oxidación, y predomina en muestras preparadas utilizando niveles de iluminación bajos. Por otro lado, para muestras preparadas con altos niveles de iluminación, la evolución está dominada por un efecto de decaimiento (quenching), que resulta de la generación fotoinducida de enlaces colgantes en la superficie de la nanoestructura, rica en hidrógeno. La cinética de la creación de enlaces colgantes es similar a la encontrada para el efecto Staebler-Wronski en silicio amorfo hidrogenado.

In this work we show that the illumination level used during porous silicon preparation is a key factor determining the subsequent photo-induced evolution of the photoluminescence spectra. The post-preparation evolution results from the combination of at least two effects. One of them is ruled by size changes of the silicon nanostructure due to photo-oxidation, and dominates for samples prepared under low illumination levels. On the other hand, for samples prepared under high illumination levels the post-preparation evolution is dominated by a quenching effect, resulting from photoinduced dangling bonds generation in the hydrogen-rich surface of the nanostructure. The kinetics of dangling bond creation is similar to that found in the Staebler-Wronski effect for hydrogenated amorphous silicon.

Palabras clave: silicio poroso, luminiscencia, confinamiento cuántico, estado de defecto

Keywords: porous silicon, luminescence, quantum confinement, defect state

Introducción

La gran superficie específica del silicio poroso (SP), útil para muchas de sus aplicaciones tecnológicas, es también una de las principales causas de su inestabilidad.

La evolución de la fotoluminiscencia depende fuertemente de las condiciones de preparación, que involucran varios parámetros operacionales. Algunos de esos parámetros habitualmente no son considerados relevantes o bien no son controlados. El proceso de anodizado empleado para preparar el SP requiere de portadores de carga positivos (huecos), por lo que no es posible generar este tipo de muestras a partir de silicio tipo "n" a menos que se suministren estos portadores. Esto se consigue generando pares electrón-hueco mediante iluminación con luz intensa de energía suficiente para superar el gap del SP. El silicio tipo "p" no requiere de este tratamiento debido a que en él los huecos son portadores mayoritarios. El hecho que la iluminación no sea necesaria durante la preparación de SP a partir de silicio tipo "p" induce a considerar a este parámetro como no relevante, por lo que usualmente no se reporta en las publicaciones el nivel de iluminación usado. Sin embargo, en este trabajo mostraremos que la iluminación usada

durante la preparación es un parámetro clave, que gobierna la evolución fotoinducida de la luminiscencia del SP. Este hecho puede ser responsable, en gran medida, de las diferencias reportadas en la evolución post-preparación de muestras de SP preparadas en condiciones aparentemente similares [2, 3].

Experimental

Las muestras fueron preparadas por oxidación anódica de silicio tipo "n" y "p". Se usó material tipo "p" con orientación <100> y resistividad en el rango 7-17 Ωcm , y dos obleas diferentes tipo "n", una de resistividad 1-10 Ωcm y orientación <100>, y otra de 500-1500 Ωcm y orientación <111>. El electrolito utilizado fue una solución de HF (50%) y alcohol etílico absoluto en proporciones volumétricas 1:2. La corriente de anodización fue de 10 a 20 mA/cm^2 . Las muestras fueron preparadas bajo iluminación proveniente de una lámpara dicróica.

Para las muestras tipo "n" la intensidad fue 140 mW/cm^2 , mientras que para las tipo "p" estuvo en el rango de 0 a 140 mW/cm^2 .

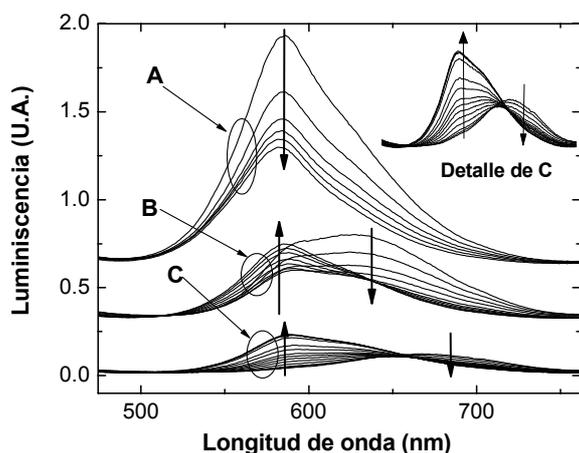


Figura 1: Espectros de luminiscencia de muestras tipo p, preparadas con diferentes intensidades de iluminación. Ver detalles en el texto.

Las muestras de silicio poroso fueron expuestas a iluminación post-preparación en condiciones controladas (longitud de onda: 400 nm, intensidad efectiva: 1.35 mW/cm²). Durante la evolución fueron registrados los espectros de fotoluminiscencia (FL) para distintos tiempos de iluminación, así como los espectros de resonancia paramagnética electrónica (EPR) y de absorbancia en el infrarrojo (IR). La FL fue medida utilizando un fluorómetro standard, mientras que el espectro IR se obtuvo con un FTIR descrito en Refs. 3 y 4. Los experimentos de EPR se realizaron en banda X (9.5 GHz), a temperatura ambiente. La potencia de microondas fue 12.5 mW, el campo de modulación 8 G y la frecuencia de modulación 100 KHz.

Resultados y discusión

La figura 1 muestra la evolución de la luminiscencia para tres muestras tipo "p" preparadas bajo las mismas condiciones, excepto la intensidad de iluminación empleada. Cada conjunto de espectros muestra la evolución durante la iluminación post-preparación. Puede observarse que las muestras preparadas bajo distintos niveles de iluminación presentan evoluciones fotoinducidas post-preparación completamente diferentes. El conjunto A corresponde a una muestra preparada usando 12.1 mW/cm². La banda de FL, centrada en ~585 nm, presenta en este caso un decaimiento gradual, sin corrimiento ni cambio de forma. Este comportamiento es el mismo que el de muestras tipo "n", que requieren alta intensidad de iluminación durante la preparación para generar los portadores positivos necesarios para la reacción anódica. La intensidad inicial del pico para muestras tipo "n", que se preparan usando una intensidad de 140 mW/cm², es más de un orden de magnitud mayor que los mostrados en el cuadro A de la figura 1, aunque la forma y la energía del pico son similares.

El conjunto C corresponde a muestras preparadas con baja intensidad de iluminación (5.9 mW/cm²). El comportamiento es el mismo que el reportado en un trabajo previo [3] para una muestra preparada "en condiciones ambientes de iluminación y temperatura", como puede observarse comparando el detalle de Fig. 1 con la Fig. 1 de Ref. [3]. La banda inicial de FL está

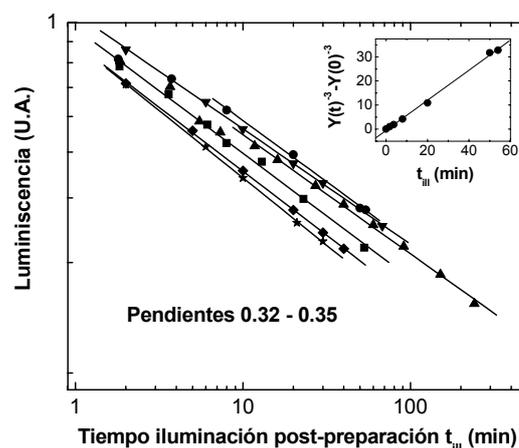


Figura 2: Intensidades máximas de luminiscencia en función del tiempo de iluminación post-preparación, para diferentes muestras.

centrada en ~670 nm, y decrece durante la iluminación post preparación, mientras una banda centrada en ~585 nm crece a expensas de la primera. Como se demuestra en Ref. 3, hay dos componentes cinéticamente correlacionados involucrados en la evolución del conjunto C.

Los espectros del conjunto B corresponden a una muestra preparada bajo iluminación intermedia. El espectro inicial es en este caso una banda ancha centrada en aproximadamente 633 nm, con un hombro en 590 nm. Esta banda inicial decrece durante los primeros momentos de la iluminación post-preparación, y después de un cierto tiempo se puede apreciar el crecimiento de una banda centrada en 585 nm.

Los espectros de FL de muestras preparadas bajo iluminación intensa (del orden de 140 mW/cm²) presentan igual forma y siguen una evolución cinética post-preparación idéntica, cualquiera sean las características del sustrato, electrolito y condiciones de preparación.

En la figura 2 se muestran, en un gráfico doble logarítmico, las intensidades máximas de las bandas de FL de un conjunto de muestras preparadas bajo iluminación intensa, como función del tiempo de iluminación post-preparación, t_{III} . Los valores de las intensidades de los picos están normalizados a los valores iniciales. La intensidad de la FL sigue una ley de tipo potencial

$$Y = K \cdot (t_{III})^\alpha,$$

con α aproximadamente $-1/3$ para todas las muestras preparadas bajo iluminación intensa. Las gráficas de Fig. 2 corresponden a muestras preparadas a partir de ambos tipos de silicio, usando valores de densidad de corriente, resistividad del silicio y tiempo de anodizado que cubren todo el conjunto de parámetros indicado en la sección anterior. Para algunas de las muestras se usó además una composición distinta del electrolito (partes iguales de etanol, solución de HF y agua).

La evolución de la luminiscencia de estas muestras sigue una ley similar a la fotoconductividad del silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) cuando se lo expone a iluminación (efecto Staebler-Wronski). La ley potencial con exponente $-1/3$ sugiere fuertemente la cinética de

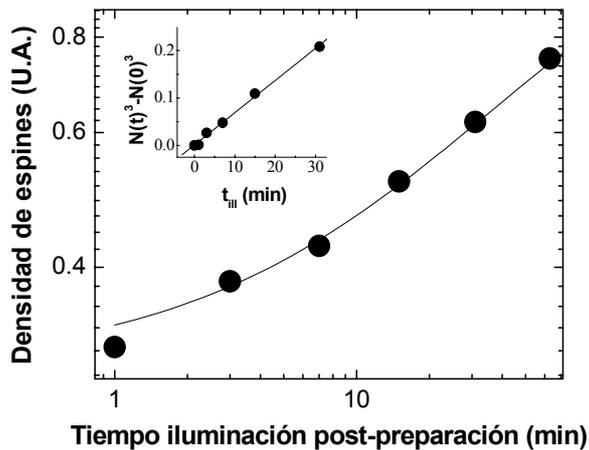


Figura 3: Densidad de espines medidas por EPR en función del tiempo de iluminación post-preparación.

creación de defectos fotogenerados durante la recombinación bimolecular de portadores, con una densidad de portadores regida por la recombinación monomolecular, como fue reportado por Stutzman, Jackson and Tsai (SJT) para silicio amorfo [5]. El modelo de SJT predice una evolución de la densidad de enlaces colgantes (DB) de tipo:

$$N(t)^3 - N(0)^3 \propto tG^2, \quad (1)$$

donde $N(0)$ es la densidad de DB para la muestra antes de la iluminación, t es el tiempo de iluminación y G es la tasa de generación de pares electrón-hueco. La fotogeneración de defectos asociada al efecto Staebler-Wronski está mediada por procesos de fotodifusión, que resultan importantes ya que pueden evitar la recombinación de enlaces débiles cuya rotura produce los DB.

Es posible aplicar el modelo de SJT al el caso de muestras de SP como se muestra a continuación. Se sabe que el SP es una nanoestructura formada por nanocristales tipo alambres cuánticos, con una gran superficie. Durante el proceso de anodizado, algunos protones presentes en la solución pueden saturar DB de la superficie de los nanoalambres, de modo que ésta resulta cubierta por una capa superficial rica en hidrógeno [1]. Por lo tanto, existen en el material núcleos nanocristalinos rodeados por una capa defectuosa tipo a-Si:H. Aplicando el modelo de confinamiento cuántico presentado en Ref. 3 al espectro inicial del conjunto A de Fig. 1, obtuvimos para los nanoalambres una distribución de anchos centrada en $L_0 = 2.4$ nm con una desviación rms $\sigma = 0.14$ nm

Como el tiempo de recombinación de los portadores es mucho mayor en el núcleo nanocristalino que en la capa defectuosa superficial, se puede suponer que la densidad de portadores está gobernada por la capa superficial. La luminiscencia proviene de la recombinación radiativa en los nanocristales centrales, mientras que la recombinación no radiativa, cuyo balance con la tasa de generación de pares determina la densidad de portadores, ocurre principalmente en la capa superficial de a-Si:H. Por tanto, la intensidad de FL será proporcional a la inversa de la densidad de defectos en la superficie, responsables del "quenching".

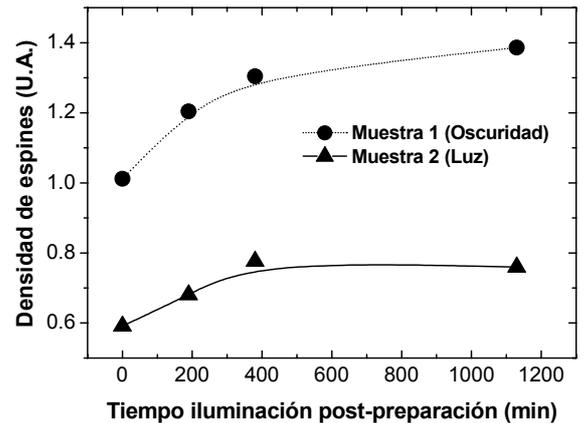


Figura 4: Densidad de espines de muestras preparadas en diferentes condiciones de iluminación.

Suponiendo que la capa superficial rica en hidrógeno se comporta como a-Si:H durante la exposición a la luz post-preparación, la densidad de DB aumentará siguiendo la Eq. (1), y la FL evolucionará como se muestra en el insertado de la Fig. 2, según la ley:

$$Y(t)^{-3} - Y(0)^{-3} \propto tG^2, \quad (2)$$

Para verificar la validez del modelo de creación fotoinducida de DB, realizamos experimentos de EPR, siguiendo la evolución durante la iluminación post-preparación de una muestra preparada bajo alta intensidad de iluminación. Una lámpara halógena de tungsteno, con un espejo caliente para evitar el calentamiento, fue usada como fuente de luz. La intensidad resultante sobre la superficie de SP fue de alrededor de 60 mW/cm². El factor giromagnético asociado a los espectro de EPR fue $g = 2.0055$, que corresponde a DB [6]. Dado que el ancho de línea permaneció invariable durante la evolución fotoinducida, las amplitudes pico a pico de las señales derivadas fueron utilizadas para evaluar la densidad relativa de espines. El resultado de aplicar la Eq. 1 a las densidades de espines medidas se muestra en la Fig. 3 como función del tiempo de iluminación t_{III} . La luz proveniente de una lámpara de "luz negra" de 4 mW-360 nm, produce resultados similares, aunque la evolución es más lenta. Como se muestra en el intercalado de la Fig. 3, la densidad de DB del SP también evoluciona siguiendo el modelo de SJT. Por lo tanto, los resultados de la evolución fotoinducida de la FL y el espectro de EPR de las muestras de SP preparadas bajo iluminación intensa sugieren que existe un mecanismo similar al del efecto Staebler-Wronski en la capa superficial rica en hidrógeno del SP.

La cinética de la evolución durante la exposición a la luz posterior a la preparación puede ser explicada como consecuencia de la acción simultánea de dos efectos. Uno de ellos, la foto-oxidación, que reduce el ancho de los alambres cuánticos de la estructura de SP, cambiando el gap de confinamiento (como explicamos en el trabajo de Ref. [3]), predomina en muestras preparadas usando bajos niveles de iluminación. El otro efecto, que es importante en las muestras preparadas bajo iluminación intensa, es el ya mencionado decaimiento fotoinducido. Utilizando EPR medimos la evolución densidad de DB $N(t)$ para muestras preparadas en las dos condiciones extremas de

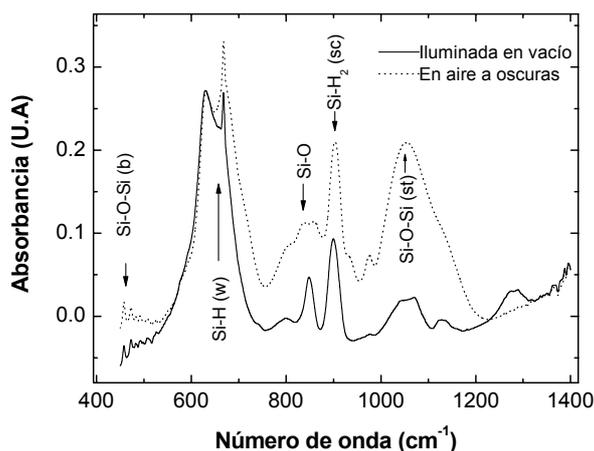


Figura 5 a: Espectros de IR de muestras iluminadas en vacío.

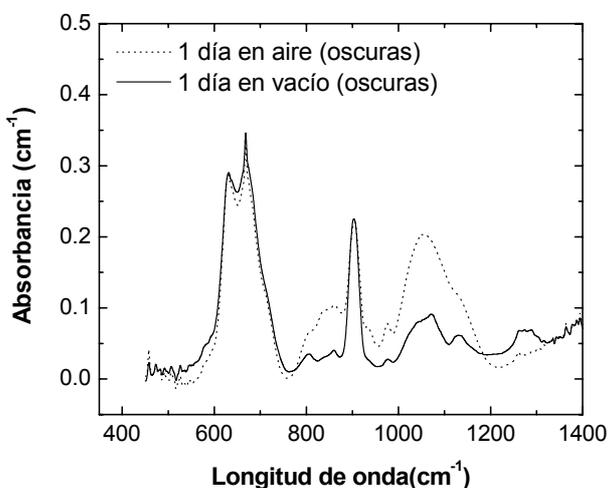


Figura 5 b: Espectro de IR de muestras mantenidas en vacío, a oscuras

iluminación. Los resultados se observan en Fig. 4, donde se observa que para muestras preparadas a oscuras, la densidad inicial de defectos es 1.7 veces más grande que para las muestras preparadas bajo iluminación intensa. Más aún, durante todo el tiempo de iluminación la densidad de DB de la muestra preparada bajo iluminación permanece menor que la densidad inicial de DB de la muestra preparada a oscuras.

Este resultado está en concordancia con la explicación antes mencionada: las muestras preparadas bajo iluminación leve son más defectuosas y tienen una intensidad de FL menor que las muestras muy iluminadas, como se observa en la Fig. 1. Además, el espectro de las muestras recién preparadas con baja iluminación presenta un pico a mayor longitud de onda, indicando un mayor ancho promedio de nanoalambres.

Se llevaron a cabo dos experimentos adicionales con el objetivo de controlar nuestras suposiciones separando los dos efectos mencionados. Para evitar la foto-oxidación, una muestra preparada bajo altos niveles de iluminación fue mantenida un día en vacío (10^{-7} Torr) e iluminada en esas condiciones. Otra muestra preparada en las mismas condiciones también fue mantenida en vacío pero nunca fue iluminada. Posteriormente se registraron espectros IR de ambas muestras. Las Figuras 5a y 5b muestran los

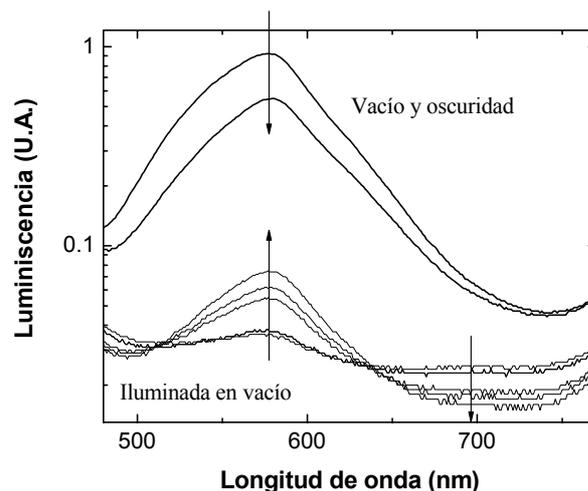


Figura 6: Espectro de luminiscencia de muestras mantenidas a oscuras o iluminadas.

resultados para cada muestra, que se comparan con los obtenidos de pedazos de las mismas muestras mantenidas en aire, a oscuras, expuestas a la atmósfera. Como se observa, los modos vibracionales relacionados con enlaces Si-H no se modifican para la muestra mantenida a oscuras en vacío, pero disminuyen para la muestra iluminada en vacío. Esto indica que se produjo no solamente fotodifusión de hidrógeno sino también fotoefusión. Estos resultados, que están en acuerdo con los reportados en Ref. [7], pueden explicar por qué el efecto de decaimiento de la PL no se revierte luego de un recocido, a diferencia de lo que ocurre en el efecto Staebler – Wronski.

Se tomaron luego espectros de luminiscencia correspondientes a ambas muestras, observando su evolución fotoinducida. Estos resultados se muestran en Fig. 6. Como se observa, la muestra no iluminada en vacío muestra un decaimiento similar al de la Fig. 1 A, mientras que la evolución fotoinducida de los espectros de la muestra iluminada en vacío presenta un aspecto similar al de Fig. 1 C. Se interpreta que durante la iluminación en vacío se produce uno de los efectos mencionados en el modelo (el “quenching” del pico intenso de alta energía), pero en ausencia de oxígeno, por lo que el otro efecto (la foto-oxidación) no tiene lugar. Durante la posterior medición de los espectros de FL, el efecto de fotooxidación puede ser observado debido a que la banda de alta energía tiene ahora una intensidad despreciable. Los resultados de estos experimentos se reportarán y discutirán más extensamente en próximas publicaciones.

Conclusiones

En este trabajo presentamos resultados experimentales que muestran cómo las condiciones de iluminación utilizadas durante la preparación electroquímica del silicio poroso son un factor determinante en su posterior comportamiento. Encontramos que durante la iluminación post-preparación se producen dos efectos fotoinducidos simultáneamente. La evolución fotoinducida de la FL para muestras preparadas utilizando bajos niveles de iluminación está dominada por los efectos de foto-oxidación, mientras que para muestras preparadas bajo intensos niveles de iluminación el efecto dominante es el

decaimiento fotoinducido producido por la generación de “dangling bonds”.

El decaimiento sigue una cinética similar a la del efecto Staebler-Wronski para la fotoconductividad del a-Si:H. El mecanismo microscópico involucrado parece ser diferente, ya que el efecto no es reversible, probablemente como consecuencia de la efusión fotoinducida de hidrógeno. Los experimentos de EPR concuerdan con la explicación arriba propuesta.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado con fondos de UNL (CAI+D 2000-84-6-1) y CONICET (PIP2824 y PEI 6329).

Referencias

[1] O. Bisi, Stefano Ossicini, L. Pavesi, “Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics”, *Surface Science Reports*, **38**, 1. (2000)

[2] L. Z. Zhang, B. Q. Zong, B. R. Zahng, Z. H. Xu, J. Q. Li, G. G. Qin, “Photoluminescence peak energy evolution for porous silicon during photo-oxidation and gamma -ray oxidation”, *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, 697(1995)

[3] R. R. Koropecski, R. D. Arce, J. A. Schmidt, “Photo-oxidation effects in porous silicon luminescence”, *Phys. Rev. B*, **69**, 2053171 (2004).

[4] R. R. Koropecski, R. D. Arce, J. A. Schmidt, “Infrared studies combined with hydrogen e.usion experiments on nanostructured porous silicon”, *J. Non Cryst. Solids*, **338/340**, 159 (2004).

[5] M. Stutzmann, W. Jackson, C.C. Tsai, “Kinetics of the Staebler-Wronski effect in hydrogenated amorphous silicon”, *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 1075 (1984).

[6] H. Dersch, J. Stuke, J. Beichler, “Light-induced dangling bonds in hydrogenated amorphous silicon”, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 456 (1981).

[7] R.T. Collins, M.A Tischler, J.H. Stathis, “Photoinduced hydrogen loss from porous silicon”, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1649 (1992).