

DECAIMIENTO DE LA FOTOLUMINISCENCIA EN SILICIO POROSO NANOESTRUCTURADO OBTENIDO A PARTIR DE MATERIAL TIPO N DE ALTA RESISTIVIDAD

G. Olmos[#], C. Spies[#], R.R. Koropecki^{*#}, R.D. Arce^{*}, J. A. Schmidt^{*#}

[#] CENMAT - Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral,
Santiago del Estero 2829 – 3000 Santa Fe, Argentina.

^{*} INTEC-CONICET-UNL, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina
e-mail: rkoro@intec.unl.edu.ar

En este trabajo realizamos un estudio por Espectroscopía Infrarroja y Fotoluminiscencia de los efectos fotoinducidos en muestras de Silicio Poroso. Las muestras fueron obtenidas por ataque electroquímico de obleas de silicio cristalino de distintos tipos. Para el material tipo *p* se obtuvieron resultados coincidentes con los ya reportados en otros trabajos de nuestro grupo, que pueden interpretarse en base a la oxidación fotoinducida de las muestras. Los efectos de confinamiento cuántico cambian en forma discreta el espectro de luminiscencia cuando se produce la oxidación de la estructura de "alambres cuánticos" que conforma al silicio poroso. En el material tipo *n* de alta resistividad, se observa una disminución gradual de la intensidad de luminiscencia, que es atribuida a la generación fotoinducida de estados de defecto en la capa superficial que rodea a los alambres cuánticos. Este modelo explica cuantitativamente bien la cinética de evolución de los espectros medidos de fotoluminiscencia y resonancia paramagnética electrónica.

In this work we study photoinduced effects in Porous Silicon samples by using Infrared Spectroscopy and Photoluminescence. Samples have been obtained by electrochemical etching of crystalline silicon wafers of different types. For the p-type material we have obtained results coincident with those reported in previous papers from our group, which can be explained due to photoinduced oxidation of the samples. Quantum confinement effects change discretely the luminescence spectra when oxidation takes place at the structure of "quantum wires" that conforms porous silicon. For the n-type material, a progressive decrease of the luminescence intensity is observed, which is attributed to the photoinduced generation of defect states at the surface layer surrounding the quantum wires. This model explains quantitatively well the kinetics of the evolution of the measured photoluminescence and electronic paramagnetic resonance spectra.

I. INTRODUCCIÓN

El silicio poroso (SP) ha cobrado interés, tanto desde el punto de vista científico como tecnológico, a partir del descubrimiento en 1990 por L. Canham de su intensa fotoluminiscencia a temperatura ambiente en el espectro visible¹. El SP está constituido por un esqueleto nanocristalino del tipo de una esponja, conformada por una red de poros que puede obtenerse por distintos medios. Está caracterizado por una gran área superficial interna² (alrededor de 500 m²/ cm³) que presenta una alta reactividad química lo cual constituye uno de los rasgos esenciales de este nuevo material.

En general, el SP se prepara por ataque anódico electroquímico de silicio monocristalino, usando una solución que contiene flúor². Una característica importante es que los átomos del cristal de origen conservan sus posiciones luego del ataque³, lo que confiere al SP buenas propiedades electrónicas como semiconductor. El anodizado efectuado en estas condiciones genera sobre la superficie del silicio un material esponjoso constituido por poros y nanocristales (ver Ref.2 para una descripción detallada de esta estructura y sus propiedades). La estructura formada presenta efectos de confinamiento cuántico de portadores de carga¹⁻⁵, lo cual produce un aumento en el ancho de banda prohibida (gap). Por otro lado, las propiedades

ópticas del material dependen de la porosidad, la que resulta gobernada por las condiciones de preparación. Es decir que el SP es un material semiconductor con las características de una esponja en la que aparecen efectos cuánticos (esponja cuántica), de gran reactividad química, y propiedades ópticas modelables. Estas características, sumadas a la biocompatibilidad del material, lo hacen extremadamente interesante para distintas aplicaciones.

La consecuencia del ensanchamiento del gap, junto con la relajación por efectos de tamaño de ciertas reglas de selección, es la emisión de luz³ con gran eficiencia en el espectro visible (fotoluminiscencia). Esta característica se puede usar en sensores químicos y biosensores.

Sin embargo, actualmente el SP presenta dos limitaciones para el uso efectivo de sus propiedades en aplicaciones como material activo en sensores. Por un lado el origen de la luminiscencia aún no se comprende completamente y, por otro, presenta problemas de estabilidad, debido en parte a la gran reactividad de la superficie porosa.

En este trabajo, se presentan resultados de la evolución de los espectros de luminiscencia de muestras de SP obtenidas a partir de monocristales de silicio de distinto tipo, inducidos por la irradiación con fotones de energía mayor que el gap del material. Se verificó para el caso del silicio tipo *p* que la evolución está correlacionada con efectos de foto-oxidación, en la que los efectos de

confinamiento cuántico juegan un papel importante^{4,5}. En este caso crece una banda de luminiscencia para altas energías de fotones mientras decrece otra a baja energía.

Para el caso de SP obtenido a partir de silicio tipo *n* con distintas orientaciones y resistividades se encuentra que la fotoluminiscencia decrece monótonamente durante la exposición a la luz. Se propone en este trabajo un modelo para la cinética del decaimiento de la fotoluminiscencia para el silicio *n* de alta resistividad.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron como materiales de partida obleas pulidas de silicio de 400 micrómetros de espesor. La resistividad del silicio *p* fue de 7-17 Ωcm y su orientación cristalina, (100). Para las muestras obtenidas a partir de silicio *n* se usaron alternativamente materiales con una resistividad de 1-10 Ωcm y de 500-1500 Ωcm , con orientaciones (100) y (111), respectivamente. Previo al ataque electroquímico se realizó una secuencia de limpieza, incluyendo una etapa de ataque de óxidos por medio de una solución de FH al 25%, e inmersión en solventes en ultrasonido.

Se depositó un contacto posterior, en algunos casos evaporando una película de aluminio y en otros con pintura de plata. El ataque anódico se realizó en un reactor construido con material resistente al FH (Teflón), usando una chapa de aluminio como contacto, sobre la cual se asentó el sustrato de silicio (luego polarizado positivamente). Como cátodo se usó un alambre de platino y como electrolito se usó en todos los casos HF (en solución al 50%) y etanol en proporción 1:2. La superficie de silicio expuesta fue de 0.5 cm^2 y se usaron densidades de corriente de 20 mA/cm^2 para el silicio tipo *p* y de 20 o 10 mA/cm^2 para el silicio tipo *n*. Dado que la reacción anódica requiere portadores de carga positivos, en el caso del silicio *n* (cuyos portadores mayoritarios son electrones) se requirió la asistencia de luz a fin de crear pares electrón-hueco. Ésta fue provista por una lámpara dicróica de 50 W (10° de apertura), colocada a 10,7 cm del ánodo. Luego del proceso electroquímico se enjuagó con etanol y se secó en flujo de argón.

Las muestras fueron mantenidas a oscuras en recipientes cerrados, hasta realizar las mediciones. Para el registro de espectros de fotoluminiscencia (FL) se usó un fluorómetro (Hitachi F2000) usando un filtro de interferencia centrado en 400 nm frente al monocromador

de excitación. Eso fue necesario para rechazar luz transmitida en forma directa en el monocromador (stray light) que resulta dispersada en forma eficiente en muestras sólidas de este tipo, y pueden distorsionar los resultados. El ángulo de incidencia en la muestra fue de 70° y la intensidad fue de 4 mW/cm^2 , lo que resulta en una intensidad efectiva de 1,35 mW/cm^2 . Los valores de intensidad de luminiscencia fueron adquiridos digitalmente para su posterior procesado. En todos los casos se tomaron espectros inmediatamente después de preparar la muestra, y luego de intervalos controlados de exposición a la radiación de la excitación. Se registraron además espectros luego de la exposición de las muestras a luz de otras longitudes de onda. Para el registro de espectros de absorción infrarroja se utilizó un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) (Inicialmente se usó un espectrómetro Shimadzu FTIR- 8001M y luego un Perkin Elmer Spectrum RX-FTIR System). Para estas mediciones fueron usadas muestras con contacto posterior de pintura de plata que fue removido a oscuras antes del registro de los espectros. Como resultado del ataque electroquímico las muestras contienen hidrógeno, de modo que, a fin de reconocer el origen de las bandas de los espectros FTIR, se realizaron experimentos de sustitución isotópica. En este caso se compararon muestras preparadas con agua-etanol-FH en proporción 1:1:1, con muestras idénticas en las que el agua se sustituyó por óxido de deuterio (agua pesada). Las muestras se colocaron en un portamuestras, tomándose un espectro inmediatamente después de preparadas, y espectros sucesivos luego de distintos períodos de exposición a la luz. Estas operaciones se realizaron sin modificar la posición de la muestra en el espectrómetro, para lo cual se construyó un sistema de iluminación adecuado, que incluyó un filtro de interferencia para asegurar la misma longitud de onda que la usada para la evolución de espectros de luminiscencia. La intensidad de la luz se ajustó para obtener valores similares al usado en los experimentos de luminiscencia.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 a) y b) se observan los espectros FTIR de dos muestras, una de ellas preparada usando agua y la otra usando D_2O . Como se observa en a) existen bandas centradas en 2086, 2110, y 2138 cm^{-1} . Comparando con el gráfico insertado que se muestra en la Fig. 1 b), estos

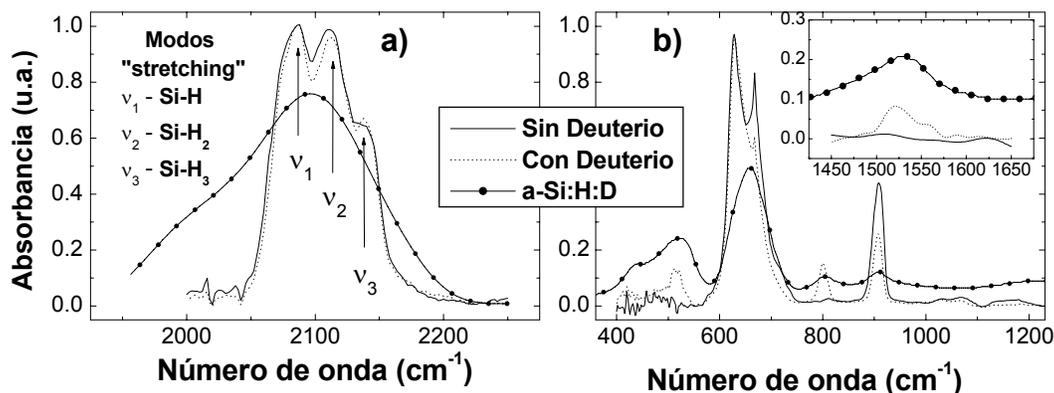


Figura 1: Espectros FTIR. a) Modos "stretching" de enlaces Si-H en muestras de SP con o sin deuterio, y en una muestra amorfa hidrogenada y deuterada. b) Modos "scissoring" y "wagging" para las mismas muestras.

modos pueden asignarse a modos de estrechamiento ("stretching") de enlaces Si-H. En efecto, el cociente entre los números de onda correspondientes a la muestra sin hidrogenar y la hidrogenada resulta igual a la raíz cuadrada del cociente de las masas reducidas correspondientes a D-Si e H-Si, lo que resulta compatible con un corrimiento debido a efectos isotópicos. Esta asignación se refuerza comparando los espectros correspondientes al SP con el espectros de una muestra de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) parcialmente deuterado⁶ (círculos). En Fig. 1 b) se observa también una banda centrada en 910 cm^{-1} para la muestra no deuterada, que se corre a 800 cm^{-1} en la muestra deuterada. Estas bandas aparecen también en la muestra de a-Si:H:D, y pueden asignarse al modo "scissoring" de enlaces Si-H (respectivamente D-H) en di-hidruro (respectivamente Si-DH). Además aparece una banda centrada en 630 cm^{-1} para la muestra de SP no deuterada que se corre (con una relación de amplitudes notablemente baja) a aproximadamente 513 cm^{-1} en la deuterada. Estas bandas, que también aparecen en el a-Si:H:D, pueden asignarse al modo "wagging" de enlaces Si-H o Si-D respectivamente.

En la Figura 2, se observa la evolución de los espectros infrarrojos de una muestra de SP tipo *n* de alta resistividad durante la exposición a la luz, en la región correspondiente a bajos números de onda. Las flechas muestran la tendencia en la evolución de cada característica del espectro. La evolución y las características son idénticas a las que se obtienen para muestras tipo *p*, y pueden ser atribuidas a una combinación de oxidación térmica y foto-oxidación⁴.

En la figura 3 se observa la evolución de los espectros de fotoluminiscencia para una muestra tipo *p*, durante la exposición a la luz. Las flechas indican el sentido de la evolución. Se verificó que, mientras los espectros FTIR evolucionan tanto bajo iluminación como a oscuras (en este último caso más lentamente), los espectros de luminiscencia, que evolucionan bajo irradiación, no se modifican cuando la muestra se mantiene a oscuras (esto se constató para lapsos de hasta una semana). Tanto la evolución de los espectros FTIR como los de fotoluminiscencia obtenidos en este trabajo, para las muestras tipo *p* repiten el comportamiento reportado en

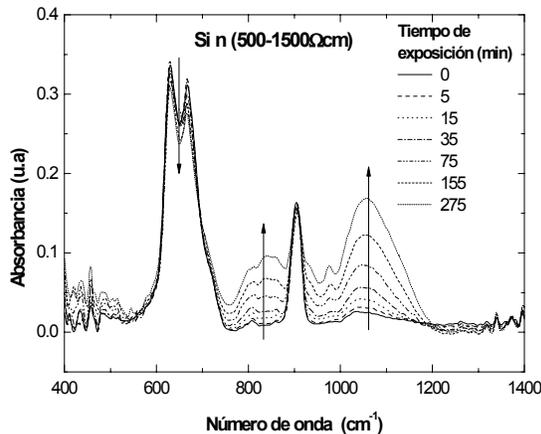


Figura 2: Evolución de los espectros FTIR de muestras "n"

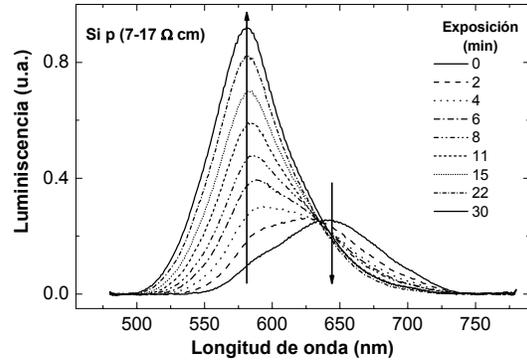


Figura 3: Evolución de la FL en muestras tipo "p"

las refs. 4 y 5. Los resultados del análisis de factores, y el comportamiento de la evolución caracterizada por la existencia de puntos isosbéticos en los espectros IR de las muestras tipo *n* son idénticos a los de ref. 4. De acuerdo con esto se concluye que el oxígeno se incorpora, tanto en muestras *n* como *p* en sitios preferenciales, desplazando hidrógeno ligado como di-hidruro. La evolución de los espectros de la luminiscencia de muestras tipo *p* se interpreta de acuerdo a refs. 4 y 5, en base al surgimiento de un pico de luminiscencia a mayores energías, debido al aumento del gap de confinamiento que se produce en estructuras similares a filamentos (tipo "alambre cuántico") cuando el ancho de los alambres se reduce por oxidación.

La figura 4 muestra la evolución de los espectros de fotoluminiscencia para una muestra de SP tipo *n* de alta resistividad. Como se observa, la eficiencia de luminiscencia decae monótonamente durante la exposición, y no aparece ninguna banda creciente a mayores energías, ni corrimiento continuo de la existente. Este comportamiento caracteriza a todas las muestras tipo *n*.

A fin de estudiar la cinética de la evolución de la FL en muestras tipo *n* se graficó la intensidad normalizada del máximo del pico de luminiscencia, en función del tiempo de exposición a la luz. En la figura 5 se observa la gráfica en escala logarítmica.

Las líneas continuas, corresponden a un ajuste por cuadrados mínimos en los rangos indicados, cuya pendiente resultó $-1/3$. Las muestras 121203 y 230503b,

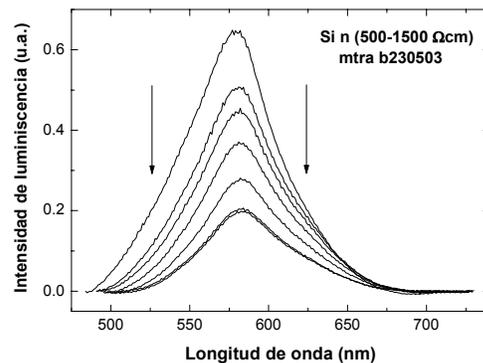


Figura 4: Evolución de la FL en muestras tipo "n"

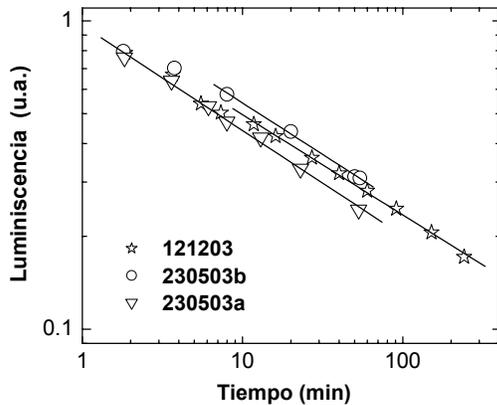


Figura 5. Evolución de la luminiscencia en función del tiempo de exposición, la pendiente de las rectas es $-1/3$.

que fueron preparadas usando una densidad de corriente de 20 mA/cm^2 , sólo ajustan bien con una recta de pendiente $-1/3$ para tiempos de exposición a la luz superiores a 10 minutos, mientras que la muestra 230503a, preparada usando 10 mA/cm^2 , ajusta bien con la misma pendiente en todo el rango de tiempos de exposición. Estos resultados muestran que la evolución sigue una ley potencial, con exponente $-1/3$, al menos en un rango de tiempos de exposición largo. Este comportamiento es similar al denominado “efecto Staebler-Wronski” (SWE) que se observa en la fotoconductividad del a-Si:H cuando se lo expone a luz de energía mayor que el gap. Se sabe que el SWE aparece debido a la creación de centros metaestables que se producen durante la recombinación de portadores fotogenerados. Como resultado, aparecen ligaduras sueltas (“dangling bonds”, DB), que resultan metaestables debido a que el hidrógeno, previamente ligado como terminador a un orbital sp^3 del Si, resulta fotodifundido, y encuentra una posición de metaequilibrio en otro sitio. Este modelo⁷ explica bien la cinética de la evolución de la fotoconductividad en a-Si:H, y como se verá, puede explicar la cinética de evolución de la luminiscencia del SP. De acuerdo con Fig. 1, existe una gran cantidad de hidrógeno en el SP, probablemente ligado en la superficie interna de los poros, como terminador de dangling bonds. Los estados resultantes de la hibridación sp^3 que ocurre en el silicio se desdoblan en estados ligantes y antiligantes, que dan lugar a las bandas de valencia y de conducción respectivamente. Cuando un enlace queda no satisfecho este desdoblamiento no ocurre, quedando un estado relacionado con el DB no saturado, que tiene una posición energética cercana al centro del gap, con una energía aproximadamente igual a la de un orbital sp^3 original. Cuando este particular orbital forma un enlace sigma con un átomo de hidrógeno, el DB se satura. Estos enlaces Si-H no contribuyen con estados de defecto en el centro del gap debido a que los estados ligante y antiligante que resultan del enlazamiento tienen sus energías dentro de la banda de valencia y de conducción, respectivamente, es por ésto que el hidrógeno “limpia” el gap. El SP se puede suponer en este sentido como constituido por estructuras filiformes tipo alambres cuánticos, nanocristalinas, con un

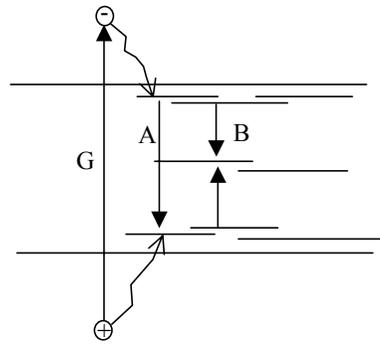


Figura 6: Esquema de creación y recombinación de pares electrón - hueco

gap de confinamiento relativamente grande y libre de estados de defecto, rodeado por una capa de a-Si:H, con un gap más defectuoso debido a los DB no saturados que puedan quedar. En este esquema, la luminiscencia ocurre con eficiencia en el núcleo nanocristalino, y es proporcional, en un material intrínseco como el que puede obtenerse a partir de un silicio tipo n de alta resistividad, a la densidad Δn de portadores en exceso⁸ Por otro lado, dado que los tiempos de recombinación del a-Si:H son mucho menores que los del silicio cristalino, la densidad de portadores en exceso está limitada por la recombinación en este primer material. Es decir, la recombinación de portadores a través de defectos que actúan como centros de recombinación no radiativa del tipo marcado con B en Fig. 6, ocurre principalmente en la capa de a-Si:H.

Los centros de recombinación más probables son los asociados con DB. De este modo, cuando se produce la fotogeneración de pares electrón - hueco, el estado estacionario se alcanza cuando la tasa de generación G (ver Fig. 6) es igual a la tasa de recombinación R , la que a su vez es proporcional a la densidad de “dangling bonds”, N . Las concentraciones estacionarias de portadores n y p (respectivamente, electrones y huecos) fotogenerados están, por tanto, determinados por la densidad de DB como:

$$\begin{aligned} n &= G/(r_n \cdot N), \\ p &= G/(r_p \cdot N), \end{aligned} \quad (1)$$

donde r_n y r_p son probabilidades de recombinación de electrones y huecos respectivamente, a través de DBs. El modelo usado en ref. 7 para explicar la cinética de la evolución de la conductividad en el a-Si:H, y que se pretende usar para la evolución de la luminiscencia del SP, supone que durante la iluminación existe fotodifusión de hidrógeno, luego de la cual aumenta (en forma metaestable) la densidad de DB. Se puede suponer que la tasa de generación de nuevos DB es proporcional a la tasa de recombinación, o sea proporcional al producto de n y p :

$$dN/dt = C n \cdot p$$

y teniendo en cuenta las ecuaciones 1, resulta:

$$dN/dt = C_1 / N^2,$$

lo que conduce a

$$N(t)^3 - N(0)^3 = k^* \cdot t \quad (2)$$

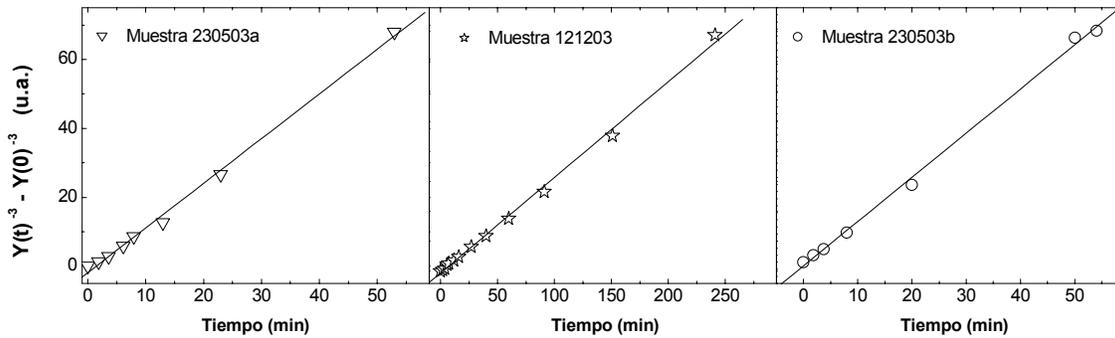


Figura 7: Gráfica correspondiente a Ec. 3 que muestra el comportamiento lineal de acuerdo con el modelo planteado.

La eficiencia de luminiscencia $Y(t)$ para un tiempo t de irradiación, en el nanocrystal central, es proporcional a la densidad de portadores en exceso, que se supone gobernada por la densidad de DB en la envoltura de a-Si:H a través de (1), y teniendo en cuenta Ec. (2) se puede concluir que:

$$1/Y(t)^3 - 1/Y(0)^3 = k \cdot t \quad (3)$$

Esta expresión tiene en cuenta la densidad inicial de DB (que existía antes de la irradiación) y que, si es suficientemente grande, puede producir una cinética con un exponente diferente de $1/3$ para tiempos cortos (hasta que la densidad de DB fotogenerados resulte mayor que la inicial), como se observa en Fig. 5 para las muestras 121203 y 230503b.

En la Figura 7 se muestran las gráficas de la expresión $1/Y(t)^3 - 1/Y(0)^3$ en función del tiempo para las mismas muestras de Fig. 5. Se puede observar un comportamiento sensiblemente lineal en todo el rango y para todas las muestras, en acuerdo muy bueno con la expresión 3.

En la Figura 8 se muestran los espectros derivados de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) para una muestra en distintas etapas de iluminación. El factor giromagnético asociado a estos espectros es $g=2,0055$, que corresponde a electrones no apareados en DB; por tanto integrando los espectros de Fig. 8, se pueden obtener los valores de densidad de DB en función del tiempo, $N(t)$. En el gráfico insertado se muestra los valores de $N(t)^3 - N(0)^3$, que responden bien a la Ec. 2. Este comportamiento refuerza el modelo utilizado para la interpretación de los resultados anteriores.

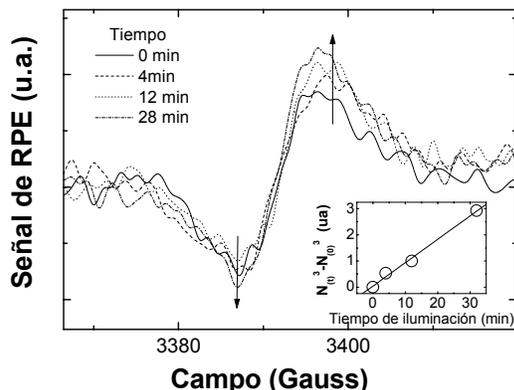


Fig. 8: Evolución de los espectros de RPE bajo iluminación.

IV. CONCLUSIONES

Se realizó un estudio por FTIR y fotoluminiscencia de efectos fotoinducidos en muestras de SP de distintos tipos. Para las muestras tipo p se obtuvieron resultados idénticos a los ya reportados en otros trabajos, que pueden interpretarse en términos de foto-oxidación de una estructura de "pelos cuánticos" en la que los efectos de confinamiento cuántico cambian en forma discreta durante la oxidación. En el material tipo n de alta resistividad, se observa un "apagado" de la fotoluminiscencia que fue atribuido a la generación fotoinducida de estados de defecto asociados a "dangling bonds" en la capa superficial de los alambres cuánticos. Este modelo explica cuantitativamente bien la cinética de evolución de los espectros de fotoluminiscencia.

Referencias

- 1 Canham, L. T., "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", Appl. Phys. Lett. **57**, 1046-1048 (1990).
- 2 Bisi O., Ossicini S. y Pavesi L., "Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics", Surf. Sci. Rep. **38**, 1-126 (2000).
- 3 Cullis, A. G., Canham, L. T., and Calcott, P. D. J., "The structural and luminescence properties of porous silicon", J. Appl. Phys. **82**, 909-965 (1997).
- 4 Koropecki R. R., Arce R. D. y Schmidt J. A., "Infrared studies combined with hydrogen effusion experiments on nanostructured porous silicon", J. Non Cryst. Solids, **338-340**, 159-162 (2004).
- 5 Koropecki R. R., Arce R. D. y Schmidt J. A., "Photo-oxidation effects in porous silicon luminescence", Phys. Rev. B **69**, 205317 (1-6) (2004).
- 6 Freeman, E.C. Paul, W., "Infrared vibrational spectra of rf-sputtered hydrogenated amorphous silicon", Phys. Rev. B **18**, 4288-4300 (1978).
- 7 Stutzmann, M. Jackson, W. y Tsai, C.C., "Kinetics of the Staebler-Wronski effect in hydrogenated amorphous silicon", Appl. Phys. Lett. **45**, 1075 (1984).
- 8 Pankove, J.I. "Optical processes in semiconductors", New York, Dover Publications Inc., Cap. 6, (1975).