

Evolución fotoinducida de la luminiscencia en silicio poroso

R.R. Koropecki^{a,b}, R.D. Arce^a, J.A. Schmidt^{a,b}

^aINTEC - UNL - CONICET, Güemes 3450 - S3000GLN Santa Fe, Argentina

^bFacultad de Ingeniería Química (UNL) - Dpto. Física, S. del Estero 2829 - S3000AOM Santa Fe, Argentina
rkoro@intec.unl.edu.ar

Se reportan cambios en la fotoluminiscencia de muestras de silicio poroso expuestas a la atmósfera e iluminadas con luz azul ($\lambda = 400$ nm). Las muestras fueron preparadas por anodizado electroquímico de obleas de silicio. El pico de fotoluminiscencia de las muestras no expuestas se encuentra centrado alrededor de 655 nm. A medida que transcurre el tiempo de exposición de las muestras, este pico disminuye en intensidad, mientras que se desarrolla uno nuevo centrado alrededor de 580 nm. Resultados de absorción IR ponen de manifiesto un fenómeno de oxidación de las muestras. A diferencia de las muestras expuestas a iluminación, las muestras no expuestas poseen una velocidad de oxidación muy inferior, en tanto que sus espectros de fotoluminiscencia no evolucionan. Los resultados son analizados en términos de un modelo microscópico que contempla la presencia de alambres cuánticos, cuyo diámetro se modifica durante la foto-oxidación produciendo cambios en el gap de confinamiento.

We report changes in the photoluminescence of porous silicon samples exposed to air and illuminated with blue light ($\lambda = 400$ nm). The samples were prepared by electrochemical anodization of crystalline silicon wafers. The photoluminescence peak of the non-exposed sample is centered around 655 nm. As the exposure time increase a new peak centered at 580 nm raises, simultaneously the photoluminescence at 655 nm decreases. IR results for samples exposed under illumination show that oxidation take place. Unlike the light exposed samples, those samples kept in darkness oxidize but at much lower rate while its photoluminescence remains practically unchanged. The results are analyzed in terms of a microscopic model based on the presence of quantum wires in the porous silicon. The wires oxidize under illumination, leading to a modification of the confinement gap.

Introducción

El silicio poroso (SP) es un material que ha sido estudiado de manera intensiva a lo largo de la última década. Bajo ciertas condiciones presenta una importante fotoluminiscencia en el espectro visible a temperatura ambiente, lo que lo convierte en un material atractivo para un elevado número de aplicaciones. Esta propiedad devela además un comportamiento microscópico particular, que ha dado origen a un número importante de especulaciones teóricas. Los modelos propuestos en relación con este fenómeno pueden clasificarse de la siguiente forma: modelo silicio amorfo hidrogenado¹, modelo de hidruros superficiales², modelo de defectos³, modelo de siloxenos⁴, modelo de estados superficiales y modelo de confinamiento cuántico (MCC). Hasta el presente no existen argumentos suficientes como para seleccionar uno de ellos como válido, desechando los otros. Es posible que el fenómeno resulte de la combinación de más de un efecto. Si embargo el MCC parece ser hasta ahora el más aceptado. En este modelo el confinamiento cuántico conduce a un incremento del gap del silicio junto con la relajación de las reglas de conservación del momento. La suma de estos dos hechos permite, en algunos casos, explicar de manera sencilla la dependencia en tamaño de la fotoluminiscencia y el corrimiento energético de la misma.

Desde las primeras investigaciones en SP se sabe que este material altera sus propiedades cuando es expuesto a la atmósfera. Esta alteración parece deberse a un fenómeno de oxidación, que generalmente conduce a una estabilización del PS. Teniendo en cuenta la posibilidad de estabilización, se ha buscado oxidar el silicio poroso de manera controlada. Con el objeto de acortar los tiempos,

la oxidación intencional se realiza a altas temperaturas. Estos procesos pueden traer aparejados algunos inconvenientes, como por ejemplo la pérdida de hidrógeno, que habiendo sido incorporado en las paredes de los poros durante la fabricación del material, juega un rol importante, probablemente pasivando enlaces colgantes (dangling bonds). Por otro lado hay evidencias de que la exposición a la luz incrementa de manera notable la velocidad de oxidación. Este hecho prevé suponer que, bajo iluminación, es posible alcanzar a temperatura ambiente la saturación del proceso de estabilización

Los efectos secundarios observados como consecuencia de la oxidación son variados y a veces contradictorios. Por ejemplo, existen autores que indican que la oxidación puede producir un corrimiento hacia el rojo del pico de fotoluminiscencia, otros informan que el corrimiento debido a la oxidación es hacia el azul. Algunos autores reportan un incremento de la eficiencia de luminiscencia durante la iluminación y otros un decremento.

En este trabajo reportamos cambios en la fotoluminiscencia de muestras de SP que se producen cuando estas son expuestas a luz azul ($\lambda = 400$ nm). Los experimentos se llevan a cabo a temperatura ambiente y se utiliza espectroscopia de IR para detectar la incorporación de oxígeno. Los conjuntos de espectros de IR y fotoluminiscencia son analizados con la ayuda de la técnica de Análisis de Factores. El análisis realizado sobre los espectros de IR muestra que la oxidación da lugar⁵ al crecimiento de bandas asociadas a enlaces Si-O. Se observa un corrimiento discontinuo en la posición del

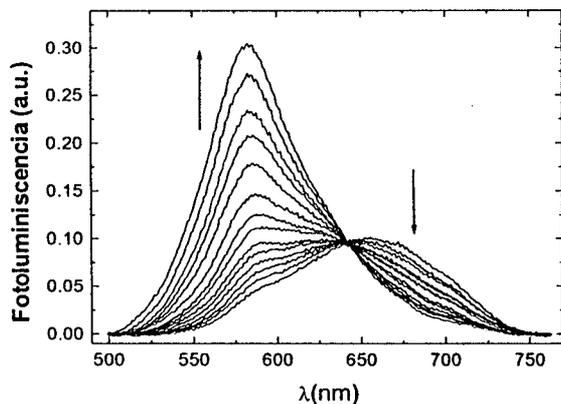


Figura 1: Serie de espectros de fotoluminiscencia de una muestra expuesta a radiación lumínica de 400 nm. Tiempo total de exposición 100 min.

pico de luminiscencia Este resultado es discutido en el marco de un modelo de confinamiento cuántico.

Detalles experimentales

Las muestras fueron preparadas por anodización electroquímica de obleas de silicio cristalino tipo p dopado con boro, con resistividad en el rango 7-17 Ωcm . Para mejorar el contacto eléctrico se depositó una capa de aluminio sobre la parte posterior de la oblea. El anodizado se realizó en condiciones de temperatura e iluminación ambientes, manteniendo la corriente constante, con una densidad de 20mA/cm². La solución electrolítica estuvo compuesta por HF (48%) y alcohol etílico absoluto en relación 1:2 en volumen. La celda de anodizado fue construida con teflón. Como cátodo se usó alambre de platino, mientras que el ánodo lo constituyó la propia oblea. Al culminar el período de anodizado, el silicio fue lavado con alcohol etílico y secado bajo flujo de nitrógeno. Tan pronto como el proceso de anodizado finalizó, las muestras fueron mantenidas en la oscuridad, excepto cuando fueron expuestas de manera intencional para el estudio de los procesos fotoinducidos.

La fotoluminiscencia fue medida con un fluorómetro cuya excitación fue sintonizada en 400nm y filtrada por un filtro de interferencia de la misma longitud de onda para evitar luz directa proveniente del monocromador de excitación. Se diseñó un portamuestras de aluminio para esta medición de modo que el haz de la excitación incide con un ángulo de 20° respecto de la superficie de la muestra. La intensidad del haz de excitación fue de 4mW/cm².

Bajo estas condiciones se obtuvieron series de espectros, permitiendo que la muestra permanezca expuesta a la luz de excitación durante tiempos controlados entre espectros sucesivos. Los espectros IR se obtuvieron con un espectrómetro FTIR convencional. En este caso se usó para la exposición una fuente de tungsteno halógeno, con un filtro de interferencia de 400 nm, atenuada de manera de contar con una intensidad igual a la usada como excitación en el fluorómetro.

Resultados y discusión

La Fig. 1 muestra una serie de espectros obtenidos durante la exposición. En los sucesivos espectros se puede

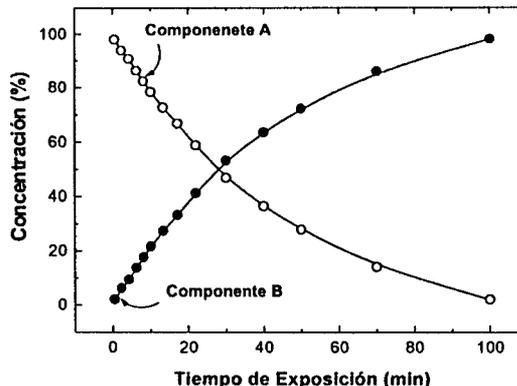


Figura 2: Evolución de la concentración de las componentes principales obtenidas utilizando el Análisis de Factores Aplicado al conjunto de espectros de la Fig. 1.

observar una banda centrada alrededor de 655 nm que decrece a medida que aumenta el tiempo de exposición, mientras que al mismo tiempo una banda centrada en 580 nm aumenta su intensidad. Entre estas dos longitudes de onda existe un punto localizado en 642 nm para el cual la emisión no se altera a lo largo de la exposición. Este tipo de punto, denominado punto isostilbico, suele existir en conjuntos de espectros de fotoluminiscencia de soluciones en las cuales existe una reacción química en progreso, en cuyo caso las dos componentes emitidas corresponden a un reactivo y a un producto. También aparece en los espectros de un conjunto de soluciones de dos componentes interactuantes con la particularidad de que la suma de concentraciones de ambas componentes es la misma para todas las soluciones del conjunto. La naturaleza de este tipo de puntos es similar a la de los denominados puntos isobstéticos que se presenta en los espectros de absorción. La existencia de un punto isobstético asociado a una reacción química sugiere fuertemente la presencia a lo largo de la reacción de solo dos componentes principales correlacionadas cinéticamente.

Para estudiar el comportamiento de los espectros de fotoluminiscencia se aplicó la técnica conocida como

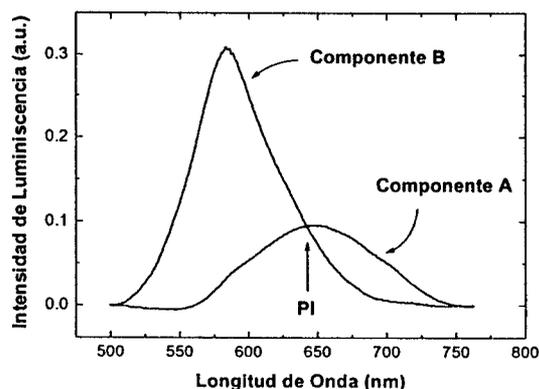


Figura 3: Espectros de las componentes principales obtenidas a partir del conjunto de espectros de la Fig. 1. La flecha indica la posición del punto isostilbico

Análisis de Factores Principales (Principal Factor Analysis, PFA). Esta técnica es bien conocida y está ampliamente descrita en la literatura.⁶ Con el objeto de no abundar en definiciones, se utilizará la nomenclatura dada en la Referencia 6.

Para un dado conjunto de espectros como el de la Fig. 1, el error real (RE) (parámetro indicador del error experimental) fue obtenido a partir de un conjunto de espectros medidos de manera sucesiva en idénticas condiciones a los obtenidos para la muestra que evoluciona, pero luego de un tiempo muy prolongado de exposición, es decir cuando la evolución ha alcanzado prácticamente la saturación. Bajo estas condiciones es esperable que los espectros medidos sean idénticos dentro del error experimental y por lo tanto corresponde para ellos un único factor. Para la muestra de Fig. 1 el valor de RE obtenido fue de 3×10^{-3} . Este valor debería ser igual al RE del conjunto total de espectros cuando se elige el número de factores adecuados para su reproducción. El resultado del análisis de las componentes principales se resume en la Tabla I. Se observa que la Función Indicador de Factor (IND= Factor Indicator Function) posee un mínimo para el tercer factor, sugiriendo que podría haber tres factores independientes. Sin embargo, se sabe que cuando el error experimental no se encuentra uniformemente distribuido, este criterio estadístico sobreestima el número de factores significativos. Si se toma en cuenta el valor de RE previamente mencionado y se compara con los RE de la tabla 1 se advierte que se requieren solo dos factores para que la reproducción de los resultados se logre con un error menor a RE. Por otro lado, la aplicación del criterio de la función χ^2 conduce también a la existencia de solo dos componentes independientes. Como consecuencia de este análisis se puede aceptar que el conjunto de espectros es el resultado de la evolución de solo dos componentes.

Utilizando la denominada transformación hacia un blanco⁶ (Target Transformation, TT) es posible obtener los espectros de cada una de las especies que toman parte en la evolución y las concentraciones con que estas participan. El primer espectro de la serie puede considerarse como correspondiendo a una de las especies puras (componente A). Con esta hipótesis el resultado del TT para la evolución de cada componente es el que se

Factor	IND	RE
80.870	.18101E-03	.30590E-01
3.1953	.20753E-04	.29884E-02
.243E-01	.98014E-05	.1186E-02
.140E-02	.10094E-04	10094E-02
.600E-03	.11585E-04	.93835E-03
.400E-03	.13992E-04	.89548E-03
.300E-03	.17729E-04	.86874E-03
.300E-03	.23104E-04	.83176E-03
.200E-03	.32967E-04	.82416E-03
.200E-03	.50790E-04	.81264E-03
.200E-03	.88117E-04	.79305E-03
.200E-03	.18809E-03	.75235E-03
.200E-03	.61430E-03	.61430E-03

Tabla 1: Resultados del Análisis de Factores

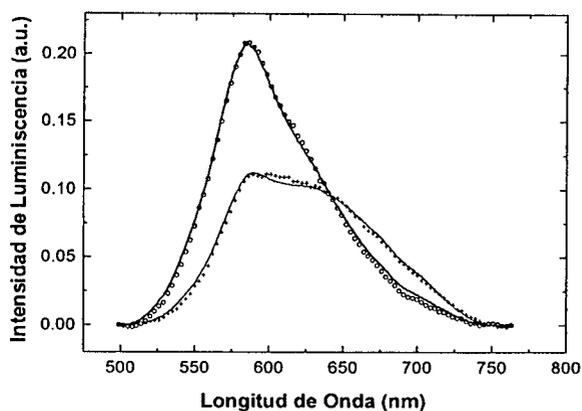


Figura 4: Reconstrucción de dos de los espectros de la Fig. 1 (correspondientes a $t = 13,25$ min y $t = 40$ min con los resultados del Análisis de Factores (líneas sólidas).

observa en la Fig. 2. Los espectros correspondientes a estas componentes son los que se muestran en la Fig. 3. Cada uno de los espectros de la evolución puede reconstruirse a partir de la suma de los espectros de Fig. 3 pesados por la correspondiente concentración para el tiempo de exposición para el cual se reconstruye el espectro. La Fig. 4 muestra como ejemplo la reproducción de los espectros correspondientes a 13,25 min. y 40 min. de exposición. Por otro lado la suma de la concentraciones de ambas componentes para todos los tiempos de medición se mantiene constante, esto implica que ambas componentes están cinéticamente correlacionadas.

Paralelamente a las mediciones de fotoluminiscencia y sobre una muestra fabricada en idénticas condiciones se midió la evolución del espectro de IR cuando la muestra

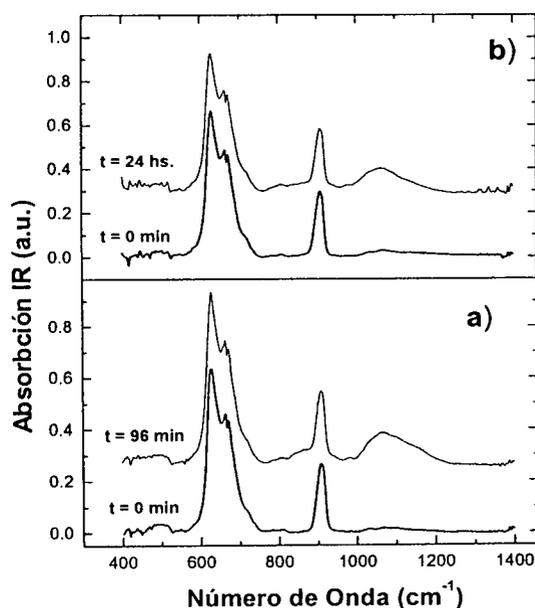


Figura 5: Evolución de los espectros de IR para muestras expuestas al aire bajo diferentes condiciones de iluminación: a) iluminada, b) a oscuras.

se somete al mismo tratamiento de exposición a luz de 400 nm. Los espectros inicial y final resultantes se muestran en la Fig. 5. Es posible observar la evolución de bandas asociadas a los modos bending (400 cm^{-1}) y stretching (1100 cm^{-1}) de puentes Si-O-Si. Simultáneamente se observa el crecimiento de una banda ancha localizada alrededor de 900 cm^{-1} , cuya asignación de acuerdo a la literatura es ambigua. Un comportamiento idéntico al descrito se observa en los espectros de IR de muestras similares a la analizada, expuestas a oscuras a la atmósfera. La diferencia entre ambas condiciones, se manifiesta en que la velocidad con que el oxígeno es incorporado es mucho mayor para la muestra iluminada.

El origen de la diferencia en la cinética de oxidación de las muestras a oscuras y bajo iluminación, se encuentra en el proceso de intercambio de cargas que sucede en la oxidación. El número de portadores disponibles en el silicio es diferente cuando comparamos la muestra mantenida en la oscuridad con la muestra iluminada. Mientras que en la el primer caso los portadores son generados térmicamente, al iluminar la muestra se genera un número de portadores proporcional al número de fotones incidentes. Esto explica el incremento observado en la velocidad de oxidación. La evolución observada a oscuras en los espectros IR no tiene su correlato en la fotoluminiscencia: Una muestra mantenida a oscuras durante una semana presenta luego un espectro de PL esencialmente igual al inicial. Esto podría inducir a suponer que los cambios fotoinducidos en la PL no están relacionados con la oxidación, sin embargo la oxidación necesariamente produce un cambio de tamaño de las estructuras de silicio, que quedan rodeadas por una capa de óxido cuyo efecto es el de una barrera infinita. Es posible explicar la diferencia de comportamiento entre los espectros de PL y los de IR de muestras no expuestas durante un largo tiempo en términos de efectos de confinamiento cuántico. La oxidación asistida por portadores térmicamente generados es significativa en regiones donde la escala de la microestructura es lo suficientemente grande como para evitar efectos de confinamiento cuántico, los cuales conducen a un aumento del gap y, consecuentemente, a una disminución de la densidad de portadores. De modo que, habiendo una gran superficie con un gap suficientemente pequeño, se puede observar oxidación a oscuras, aunque ésta procede lentamente. Estas zonas de gran escala no presentan confinamiento, por lo que no existe contribución a la fotoluminiscencia para las energías en las que se observan cambios. Por otro lado bajo irradiación con luz de energía suficiente es factible generar una alta densidad de portadores, no solo en las regiones de escala de tamaños grande sino también en regiones donde esta escala es mucho menor, tales como los alambres cuánticos, y por consiguiente estas regiones también incorporan oxígeno. En el marco del modelo de confinamiento cuántico, estas estructuras de escala pequeña son las únicas que contribuyen a la PL en la escala de energías medida, y por tanto los cambios de tamaños producidos por oxidación generan evolución de los espectros de PL.

A continuación presentamos un modelo que asocia los cambios producidos en la fotoluminiscencia con la

oxidación de estructuras microscópicas del silicio poroso. Los espectros de fotoluminiscencia pueden ajustarse con un modelo⁷ que aproxima la microestructura del silicio poroso con columnas de sección cuadrada, de lado igual al diámetro L característico de las estructuras columnares. En estas columnas la relación de dispersión para la banda de conducción, $E_c(k)$, se aproxima a elipsoides, caracterizados con dos masas electrónicas efectivas, m_x y m_y , mientras que para la banda de valencia, $E_v(k)$ resulta de una aproximación esférica, con una única masa efectiva para huecos. El gap de confinamiento en estas columnas (alambres) se evaluó suponiendo un potencial de confinamiento de paredes infinitas (conformadas ya sea por el vacío o por el óxido, en cuyo caso se desprecian efectos de polarización) A partir de la relación de Van Roosbroeck y Shockley y de la expresión obtenida para el coeficiente de absorción se calculó para este sistema la tasa de recombinación espontánea, con la que es posible estimar la intensidad de fotoluminiscencia para estos alambres. La forma de línea del espectro de fotoluminiscencia se obtuvo suponiendo una distribución Gaussiana del tamaño de los alambres, centrados alrededor de un ancho medio L_0 , con una desviación estándar σ . Utilizando un programa de computación se ajustaron las dos componentes independientes que resultan del FA (ver Fig. 3). De este ajuste resulta para la componente 1: $L_0 = 2,77\text{ nm}$, en tanto que para la componente 2: $L_0 = 2,42\text{ nm}$, siendo las desviaciones estándar para las distribuciones de diámetros $0,24$ y $0,12\text{ nm}$ respectivamente.

La oxidación de los alambres cuánticos produce una variación del diámetro del alambre, lo que se verá reflejado en un cambio del gap de confinamiento. Como se sugirió antes, el óxido puede considerarse como una barrera de energía infinita y en consecuencia el diámetro efectivo del alambre disminuirá. Si la oxidación se produce de manera aleatoria sobre la superficie del alambre, en escalas pequeñas comparado con el radio efectivo de Bohr, el sistema responderá como poseyendo un gap medio, que se incrementa a medida que la oxidación continúa. Este resultado debería estar asociado a un corrimiento continuo del pico de fotoluminiscencia, y en correspondencia con una variación continua del gap medio. Pero si la oxidación se desarrolla capa por capa en escalas más grandes, presentándose nucleación, se tendrán dos tipos de alambre con diámetros de confinamiento que difieren en el ancho de una monocapa. Como resultado coexistirán dos picos para la fotoluminiscencia. Este último escenario es el que se corresponde con el comportamiento observado en nuestras muestras. La diferencia de tamaño que resulta de ajustar los picos de fotoluminiscencia está en el orden de una constante de red, lo que podría corresponder al crecimiento de una monocapa de óxido. Por otro lado, para que el modelo propuesto describa el comportamiento observado es necesario que la contribución a la fotoluminiscencia de las regiones donde crece el óxido se mantenga en niveles no detectables, hasta tanto su tamaño supere el radio efectivo de Bohr, para lo cual es necesario que la nucleación sea significativa

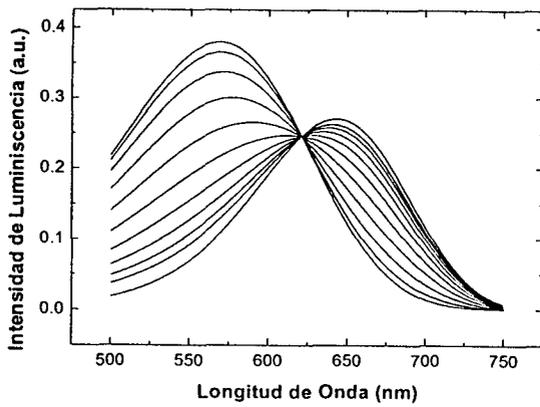


Figura 6: Espectros de fotoluminiscencia obtenidos con el modelo de oxidación de los alambres cuánticos.

Para evaluar el modelo expuesto en el párrafo anterior se realizó una simulación con un programa que permite calcular la evolución de los picos de fotoluminiscencia basado en los resultados obtenidos previamente para la posición del pico inicial. Dado que la disponibilidad de oxígeno puede suponerse infinita, el proceso limitante es la disponibilidad de portadores de carga, es decir que la velocidad de oxidación de los alambres cuánticos es proporcional al número de electrones disponibles en la banda de conducción cuya densidad se puede suponer igual la densidad de electrones en exceso (Δn) generados por la absorción de fotones. El valor de Δn está relacionado con el coeficiente de absorción (α) mediante la expresión⁷:

$$\Delta n = (1 - R)\alpha(\hbar\omega_e, L) \frac{I_c}{\hbar\omega_e} \tau L^2$$

donde R es la reflectividad de la muestra, $\hbar\omega_e$ la energía de los fotones incidentes I_c la intensidad del haz incidente y τ es la vida media de los portadores. El coeficiente de absorción depende del tamaño del alambre de acuerdo a⁷

$$\alpha(\hbar\omega_e, L) \propto \frac{1}{L^2} (\hbar\omega_e - E_g(L))^{-1/2}$$

donde E_g es el gap de confinamiento. Por ende la velocidad de oxidación ($P(L)$) va a ser proporcional a

^{-1/2}

Por otra parte el área de la superficie no oxidada A_{no} evolucionará como

$$\frac{\partial A_{no}}{\partial t} = -P(L) A_{no} \exp[-P(L) \cdot t]$$

Donde A_0 representa el área de la superficie de los alambres de diámetro L , previo a que la oxidación comience. Si a es la distancia interatómica, y $A_{ox}(L-a, t)$ representa el área de la superficie oxidada de los alambres de diámetro $L-a$ al tiempo t , el espectro de fotoluminiscencia puede obtenerse como combinación de la fotoluminiscencia de alambres con diámetro L y $L-a$ de acuerdo al modelo de la Ref. 7, combinadas en las proporciones dadas por A_{ox} y A_{no} . El resultado de esta simulación se grafica en la Fig. 6. El modelo reproduce las características esenciales de la evolución de los

espectros de fotoluminiscencia. La distribución inicialmente Gaussiana de diámetros se deforma durante la oxidación (debido a las diferentes probabilidades de oxidación de alambres de tamaños diferentes), y por tanto debería esperarse un número mayor de componentes independientes como resultado del Análisis de Factores. Sin embargo, la distribución inicial tiene un ancho medio pequeño. El resultado de aplicar Análisis de Factores a la serie de espectros simulados, considerando la existencia de errores experimentales lleva a la conclusión de que solo existen dos factores significativos, cuyas concentraciones evolucionan en el tiempo siguiendo la misma forma funcional que se muestra en Fig. 2, es decir, en forma exponencial durante la primera parte de la evolución.

El modelo presentado es extremadamente simple, y no contempla procesos que podrían ocurrir en este tipo de material (como la modificación de la eficiencia de PL debida a la existencia de excitones cuyas energías pueden ser grandes debido a efectos de confinamiento). Sin embargo se puede observar que, al menos para el silicio poroso preparado en las condiciones de este trabajo, este modelo simple parece explicar el comportamiento de la evolución fotoinducida de la fotoluminiscencia.

Conclusiones

Se reportan medidas de la evolución de la fotoluminiscencia de muestras de silicio poroso expuestas al aire y bajo iluminación. Se observa que el pico de fotoluminiscencia originariamente centrado en ~ 655 nm decrece a medida que se incrementa el tiempo de exposición, mientras que un pico nuevo crece en 580 nm. El conjunto de espectros muestra la presencia de un punto isostilbico. Este hecho junto con el resultado del Análisis de Factores pone de manifiesto la existencia de dos componentes cinéticamente correlacionadas. Este comportamiento es explicado en términos un modelo que contempla la oxidación capa a capa y con nucleación significativa de alambres cuánticos.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por los proyectos: ANPCyT (PICT 12-06950) y UNL CAI+D 2000-84-6

Referencias

- ¹ R.W.Fathauer, T. George, A. Ksenzov, and R.P. Vasquez, Appl. Phys. Lett. **60**, 995 (1992).
- ² C. Tsai, K. H. Li, J. Sarathy, S. Shih, J.C. Campbell, B. K. Hanse, and J. M. White, Appl. Phys. Lett. **59**, 2814 (1991).
- ³ S.M. Prokes, Appl. Phys. Lett. **62**, 3244 (1993).
- ⁴ M.S. Brandt, H.D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber, and M. Cardona, Solid State Commun. **81**, 307 (1992).
- ⁵ R.R. Koropeccki, R.D. Arce and J.A. Schmidt, J. Non. Cryst. Solids, a ser publicado.
- ⁶ E.R. Malinowski, "Factor Analysis in Chemistry", 2nd. Editions, John Wiley & Sons, N.Y. (1991).
- ⁷ G. Di Francia, G.Iadonisi, P. Maddalena, M. Migliaccio, D. Ninno, and E. Santamato. Optics Commun. **127**, 44 (1996)