

CINÉTICA DE FOTO-OXIDACIÓN DEL SILICIO POROSO NANOESTRUCTURADO

KINETICS OF PHOTO-OXIDATION OF NANOSTRUCTURED POROUS SILICON

A. Jimenez^a, G.D. Ruano^b, L.N. Acquaroli^c, G. García Salgado^a, J. Ferron^{c,d}, R.D. Arce^{c,d}, R.R. Koropecki^{c,d,*}

^a Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, Universidad Autónoma de Puebla CIDS-ICUAP, 14 sur and Av. San Claudio, San Manuel, 72570 Puebla, México.

^b Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche, Argentina

^c Instituto de Física del Litoral (CONICET-UNL), Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina.

^d Departamento de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.

Recibido: 10/11/2013; aceptado: 13/08/2014

Durante la recombinación bimolecular de portadores fotogenerados en silicio poroso nanoestructurado, la energía puede relajarse en forma no radiativa a través de fluctuaciones de alta energía y corta vida (SLEFs) que provocan movimiento de átomos de hidrógeno presentes en la superficie de los poros, pudiendo incluso exodifundir. Durante estas fluctuaciones se producen además enlaces colgantes que generan estados de defecto, atenuando la luminiscencia del material. La creación de enlaces colgantes, el decaimiento de la fotoluminiscencia y catodoluminiscencia, y la exodifusión de hidrógeno responden a la misma cinética determinada por la existencia de SLEFs. Se muestra que la cinética de foto-oxidación del silicio poroso preparado bajo condiciones de iluminación intensa puede explicarse con un modelo que contempla como factor limitante al cubrimiento superficial con hidrógeno, controlado por SLEFs.

Palabras clave: Silicio Poroso, Fotooxidación.

During bimolecular recombination of photogenerated carriers, non radiative energy relaxation can occur in nanostructured porous silicon, through short lived-high energy fluctuations (SLEFs). During these fluctuations, hydrogen atoms present in the pore walls are moved, and hydrogen exodiffusion can also occur. Dangling bonds are also created producing defect states in the gap, which attenuates the porous silicon luminescence. The dangling bond creation, photoluminescence and cathodoluminescence decay and hydrogen exodiffusion show the same kinetics, which is determined by SLEFs existence. In this work we show that the kinetics of photo-oxidation of porous silicon prepared under high illumination conditions can be explained with a model which considers, as the limiting factor, the surface coverage with hydrogen, which is ruled by SLEFs.

Keywords: Porous Silicon Photooxidation.

I. INTRODUCCIÓN

Desde las primeras etapas en la investigación sobre semiconductores, el fenómeno de oxidación del silicio ha atraído considerable atención debido a su impacto fundamental en las propiedades eléctricas de la superficie en los dispositivos.

El silicio poroso nanoestructurado (SP) posee una estructura tipo esponja formada por nanoalambres de silicio¹. Usualmente se prepara por anodizado electroquímico de silicio monocristalino, usando un electrolito que contiene flúor. Cuando se utiliza una densidad de corriente suficientemente baja, el silicio se disuelve de una manera no uniforme. Una red de poros

progresará en profundidad, preferencialmente en la dirección 100 del cristal².

Al descubrirse que el SP exhibía una luminiscencia eficiente³, surgió una enorme cantidad de trabajos sobre el tema de interruptores optoelectrónicos, displays y láseres basados en silicio. Sin embargo, un problema que se hizo evidente en seguida es la inestabilidad del material debida a la reactividad química conferida por la gran superficie específica del SP, conectada con el entorno⁴. Por otra parte, la exposición a la luz produce cambios en diferentes propiedades^{5,6,7-10}. Esos efectos fotoinducidos son similares a otros que tienen lugar cuando el SP se expone a radiación que genera pares electrón-hueco¹¹. Algunos de estos efectos se producen en presencia de atmósfera de aire y pueden atribuirse a

* roberto.koropecki@ifis.santafe-conicet.gov.ar

foto-oxidación u oxidación inducida por irradiación, pero otros tienen lugar en vacío, aun después de desgasar⁵.

La alta reactividad química, junto con la gran superficie específica en contacto con la atmósfera o eventualmente con analitos presentes en el entorno, son propiedades útiles para usar el SP en sensores químicos o biosensores. A la vez, estas propiedades pueden causar inestabilidad del material debido a la oxidación de la superficie de los poros y a la incorporación de especies químicas presentes en la atmósfera.

La estabilización del SP puede realizarse en distintas formas, siendo la más común la oxidación controlada. Por esta razón es de gran interés estudiar la manera en que se incorpora el oxígeno en las superficies del silicio poroso y la cinética del proceso de oxidación.

En este trabajo mostramos resultados de un estudio por espectroscopía FTIR de la cinética de foto-oxidación de muestras de SP preparadas por anodización de silicio monocristalino de alta resistividad, bajo condiciones de alta intensidad de iluminación.

Las muestras preparadas bajo esas condiciones muestran inicialmente una baja densidad de defectos electrónicos y alta intensidad de fotoluminiscencia⁵. Mostramos que su proceso de foto-oxidación presenta una cinética compatible con un mecanismo limitado por el cubrimiento superficial con hidrógeno. Este cubrimiento se modifica progresivamente por exodifusión fotoinducida de hidrógeno, producida por las fluctuaciones de alta energía y corta duración (SLEFs, del Inglés Short Lived Energy Fluctuations) que ocurren durante eventos de recombinación bimolecular de portadores.

II. MÉTODOS

Preparación de las muestras

Las muestras fueron preparadas por anodizado de obleas de silicio monocristalino, en una celda cilíndrica de Teflón con cátodo de alambre de platino. La oblea de silicio es el ánodo, y a la vez sella, mediante un arosello, la parte inferior de la celda. Se usó un electrolito compuesto por HF(50%) y etanol absoluto en una proporción de 1:2. El anodizado se realizó en modo galvanostático, es decir a corriente constante, con una densidad de corriente de 30 mA/cm². Durante la fabricación se expuso la oblea a la iluminación producida por una lámpara dicróica de 50 W colocada a 6 cm por encima de la misma. La intensidad de luz así obtenida resultó de aproximadamente 140 mW/cm². Se usaron obleas tanto tipo p como n, orientación 100, con resistividades de 10-20 Ωcm.

Una vez finalizado el anodizado, las muestras fueron enjuagadas con etanol y secadas bajo flujo de nitrógeno.

Caracterización

Una vez fabricadas, algunas muestras fueron inmediatamente montadas en un sistema de espectroscopías combinadas FTIR y Fotoluminiscencia (PL), que permitió estudiar simultáneamente la evolución de los espectros infrarrojos y la

fotoluminiscencia durante la foto-oxidación. Otras muestras fueron montadas en un sistema de vacío con una ventana transparente para estudiar la fotodegradación de la PL en ausencia de oxígeno.

En el sistema de medición simultánea de espectroscopías FTIR y PL se empleó un portamuestras diseñado de modo de minimizar la reflexión del haz de luz de excitación de la PL (que también se utilizó como fuente de luz para la fotooxidación). La fuente de luz consistió en un par de LEDs UV con emisión en una banda estrecha centrada en 395 nm.

Se utilizó un espectrómetro Ocean Optics HR4000 que utiliza un sistema de fibras ópticas para medir la PL.

La fuente de luz y el la fibra óptica fueron montadas de modo de minimizar la reflexión especular.

Con este sistema se obtuvieron simultáneamente series de espectros FTIR y PL cada diez segundos. La intención fue obtener condiciones de iluminación suficientemente intensas como para garantizar que la oxidación esté gobernada por efectos fotoinducidos, siendo despreciables los efectos de oxidación térmica, y las contribuciones del oxígeno incorporado antes de comenzar la medición. Posteriormente se realizó un experimento en el cual se utilizaron seis LEDs colocados frente a la muestra, a una distancia del orden de 1 cm. Con esta configuración no se pudo relevar simultáneamente una serie de espectros IR y PL, ya que cada vez que se necesitaba medir un espectro FTIR se debió retirar la fuente de luz, pero se aseguró la condición de alta iluminación requerida.

A los efectos de observar efectos de degradación fotoinducida de la PL sin la asistencia de oxígeno se utilizó un sistema que permitió medir los espectros a través de la ventana de un sistema de vacío en el que las muestras se introdujeron inmediatamente después de finalizada la preparación. En este caso también se diseñó un sistema para minimizar los efectos de reflexión especular y se usó la fuente de dos LEDs y el espectrómetro OceanOptics.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se observa la evolución de los

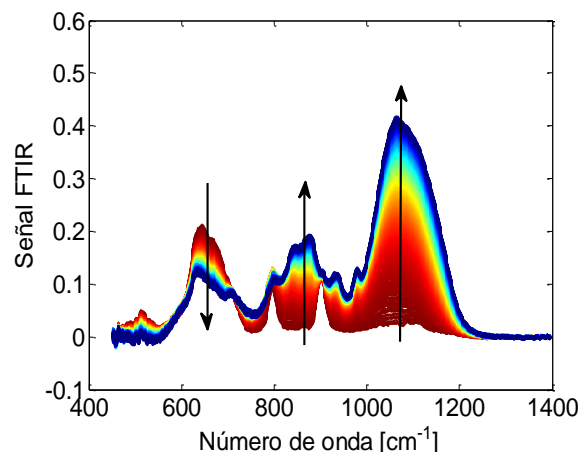


Figura 1. Evolución de los espectros FTIR bajo iluminación con luz ultravioleta. La exposición total es de 2.5 horas.

espectros FTIR en función del tiempo de iluminación. El tiempo total de iluminación fue en este caso de 2.5 horas.

Se observa el crecimiento de una banda centrada en 1076 cm^{-1} asociada a modos "stretching" de enlaces Si-H en puentes siloxano, y el crecimiento de una banda

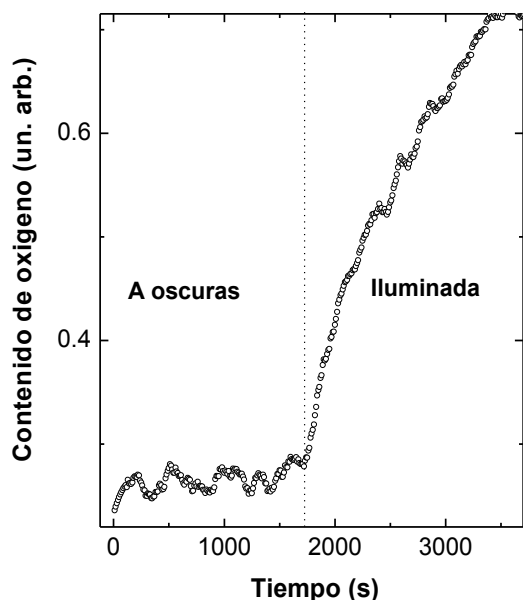


Figura 2. Efecto de la iluminación sobre la tasa de oxidación en silicio poroso.

centrada alrededor de 850 cm^{-1} , que se atribuye a vibraciones de enlaces Si-O no puenteantes asociados con un H vecino. Decece una banda centrada alrededor de 640 cm^{-1} , correspondiente a modos "wagging" de enlaces Si-H, tanto en mono como en di-hidruro.

Se observa también un punto isobéptico en 910 cm^{-1} , donde el modo "scissors" de enlaces Si-H en SiH_2 decrece a expensas de la banda atribuida a enlaces Si-O no puenteante debido a que el oxígeno se incorpora preferentemente en sitios en los que los átomos de Si tienen más de un vecino H, según se confirma en un estudio previo que incluye el análisis de efusión¹² de H.

La tasa de incorporación de oxígeno es mucho mayor bajo iluminación que cuando la muestra se mantiene a oscuras, esto puede apreciarse en la Figura 2, en la que se muestra la integral de la banda correspondiente a modos stretching, centrada en 1076 cm^{-1} en función del tiempo para una muestra de SP inicialmente a oscuras y luego expuesta a luz con longitud de onda de 400 nm,

Existen varios mecanismos que participan en el proceso de oxidación del silicio. En primer lugar el oxígeno debe acceder a la superficie del silicio. En general la superficie no está accesible porque existe una capa superficial de óxido, o en el caso del SP la superficie está cubierta por una capa rica en hidrógeno, similar al silicio amorfo hidrogenado. En los primeros modelos simples para la oxidación térmica del silicio esta limitación al transporte del oxidante o del silicio era considerada el único factor limitante¹³. Sin embargo, existe evidencia de otros factores limitantes de importancia como la disponibilidad de portadores de

carga. En particular la emisión de electrones desde el Si hacia el SiO_2 en formación es considerada un factor clave¹⁴.

Las capas superficiales representan una barrera para el oxígeno. La molécula de oxígeno debe dissociarse para tener una probabilidad importante de atravesarla. En general la energía requerida para dissociar una molécula de oxígeno es menor para la molécula ionizada, por lo que es importante la presencia de carga.

En el caso del silicio poroso nanoestructurado, el transporte difusivo a través de la red de poros representa otro posible factor limitante.

La reactividad de la superficie es otro factor: en general existen como se mencionó, átomos de H ligados a la superficie del SP recién preparado. Esto se debe a que durante la preparación, aparecen enlaces colgantes (DB por las siglas en Inglés), muchos de los DB capturan protones dando lugar a los enlaces Si-H superficiales. Sin embargo, dependiendo de las condiciones de preparación, una mayor o menor proporción de DB queda sin saturar, generando estados de defecto cerca del centro del gap del silicio poroso. La presencia de estos centros de defecto modifica localmente la reactividad de la superficie. Se ha reportado por ejemplo, que la oxidación de nanopartículas de silicio amorfo hidrogenado aumenta fuertemente cuando se retira el hidrógeno. Este comportamiento se interpreta¹⁵ como debido que la presencia de DB provee de sitios muy reactivos, de modo que la incorporación de oxígeno se debe a la aparición de DB que se produce cuando se eliminan átomos de H.

Entre todos los mecanismos que intervienen en el proceso de oxidación, el que determina la cinética de incorporación de oxígeno es el más lento.

La irradiación con luz produce un aumento en la tasa de oxidación debido a la generación fotoinducida de pares electrón-hueco. Se sabe además que esta generación de pares está acompañada por un aumento de la densidad de DB y una modificación de la eficiencia de PL. En el caso de muestras preparadas bajo condiciones de iluminación intensa se produce^{6,16} una disminución fotoinducida de la intensidad de PL sin una modificación importante de la energía de emisión, un aumento fotoinducido de la densidad de DB, y la exodifusión fotoinducida de hidrógeno⁵. La atenuación de la eficiencia de emisión, sin un cambio importante en la energía, es consistente con la generación de DB, ya que estos últimos tienen asociados estados de defecto cerca del centro del gap, que proveen de caminos alternativos para la recombinación de portadores por procesos no radiativos.

Aunque se ha sugerido¹² que la incorporación de átomos de oxígeno provoca el desplazamiento de átomos de H durante la fotooxidación generando en el proceso DBs, la fotodegradación, y la generación fotoinducida de DB se producen en vacío, sin la asistencia del oxígeno atmosférico⁵. Se produce también en vacío una exodifusión fotoinducida de hidrógeno existente en las superficies del SP recién preparado¹⁷.

Se ha reportado⁵ un experimento en el cual se mide el comportamiento fotoinducido de la PL de dos porciones de una muestra preparada bajo alta intensidad de iluminación luego someterlas en vacío. al siguiente proceso: una de las porciones fue expuesta a la luz y la otra fue mantenida a oscuras durante el mismo tiempo. Se observa que cuando estas porciones se exponen a la atmósfera, su PL evoluciona de manera diferente. En la

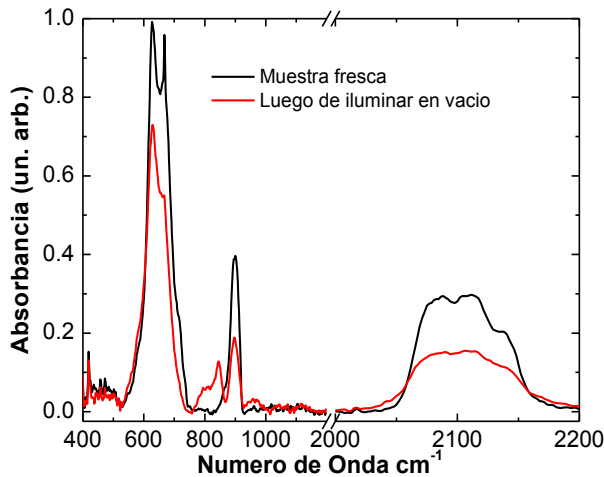


Figura 3. Modificación del espectro FTIR de una muestra de SP preparada bajo alto nivel de iluminación por exposición a luz de 400 nm de longitud de onda en vacío

porción mantenida a oscuras se produce una disminución de la PL sin cambio de la energía de emisión, consistente con la aparición de DB, mientras que en la porción que fue iluminada se observa una evolución de la PL consistente con cambios en el confinamiento cuántico de portadores, debidos a la fotooxidación de las nanoestructuras⁴.

Como se observa en la Figura 3, en muestras preparadas bajo alta intensidad de iluminación, puestas en vacío inmediatamente después de preparadas y degasadas se produce una disminución fotoinducida de las bandas del espectro IR asociadas a enlaces Si-H, que ocurre en mayor proporción en sitios en los que existe más de un átomo de H ligado a un átomo de Si (bandas scissor en 900 cm^{-1} y wagging en SiH_2 , en 670 cm^{-1}).

Debido a la fotogeneración de pares electrón hueco, tanto en vacío como en atmósfera de aire existe un aumento de la densidad de portadores disponibles cuando se ilumina el SP con luz de energía mayor que el gap. También ocurre la exodifusión fotoinducida de hidrógeno y la fotogeneración^{5,6} de DB. Más generalmente, estos efectos acompañan el proceso de generación de pares electrón hueco, sin importar el mecanismo de generación de estos pares. Por ejemplo, se ha demostrado que la irradiación electrónica produce los mismos efectos¹¹.

Si se descuenta la contribución inicial, tanto en la atmósfera como en vacío, la evolución fotoinducida de la eficiencia de fotoluminiscencia en muestras de SP sigue una función potencial^{6,16} con exponente $-1/3$:

$$Y^{-3}(t) - Y^{-3}(0) = C \cdot t \quad (1)$$

donde $Y(t)$ es la eficiencia de PL en el instante t

En la figura 4 se observa la evolución de la eficiencia de PL con el tiempo de iluminación en atmósfera de aire. El inserto muestra la ecuación 1 en función del tiempo de exposición a la luz para esta muestra. En la figura 5

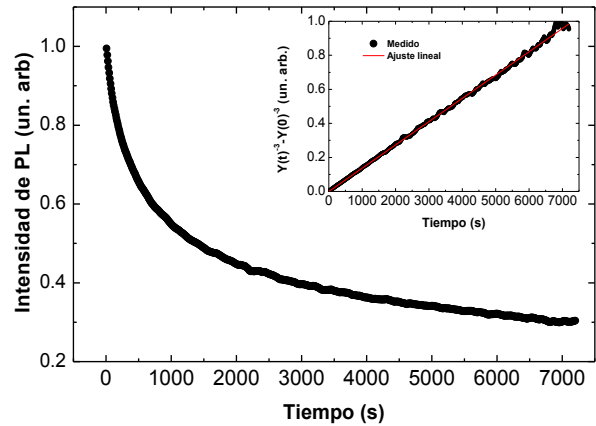


Figura 4. Evolución de la PL en función del tiempo de exposición a luz de 400 nm de longitud de onda en aire.

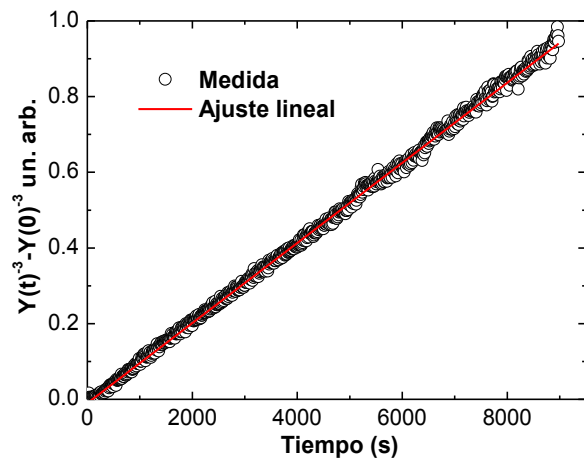


Figura 5. Gráfica de la expresión de ec. 1 en función del tiempo de exposición en vacío a luz de 400 nm para una muestra de SP

se observa lo mismo para una muestra iluminada en vacío. Se ha observado un comportamiento similar en experimentos de catodoluminiscencia de SP expuesto a un haz de electrones¹¹.

Por medio de mediciones de resonancia paramagnética electrónica se ha observado^{6,16} que la evolución de la densidad de espines, en muestras de SP preparadas bajo alta intensidad de iluminación sigue también una ley potencial, en este caso con exponente $1/3$. El factor g en estas mediciones corresponde a electrones en DB, de modo que se infiere la misma forma funcional para evolución de la densidad N_D de DB:

$$N_D^3(t) - N_D^3(0) = C \cdot t \quad (2)$$

En la figura 6 se observa este comportamiento para una muestra iluminada con alta intensidad de luz de 400 nm de longitud de onda.

Se observa que cuando el SP preparado bajo condiciones de alto nivel de iluminación se expone a radiación, tanto con luz UV como con un haz de electrones, existe exodifusión de átomos de hidrógeno. Se ha determinado¹¹ por espectroscopia de masa de

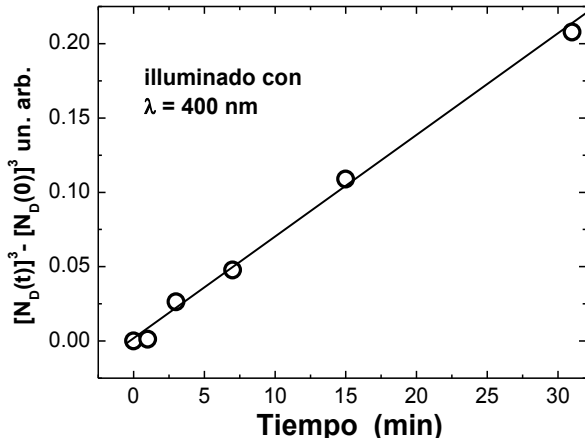


Figura 6. Evolución con el tiempo de iluminación de la densidad de DB obtenida mediante espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica en una muestra de SP. Se utilizó una fuente de luz de alta intensidad.

gases residuales la evolución de la tasa de exodifusión de H inducida por electrones en SP. La cantidad total de H efundido sigue la misma forma funcional con el tiempo de irradiación que la creación de DB.

La evolución inducida por efectos de irradiación en la luminiscencia, en la densidad de DB y en la tasa de exodifusión de H del SP se explica en el marco de un modelo de SLEFs. Este modelo tiene en cuenta que en procesos en los que se generan pares electrón huecos por irradiación, existe una probabilidad de que durante la recombinación bimolecular de portadores ocurran fluctuaciones de energía de corta vida. Estas fluctuaciones permiten una modificación estructural local con cambios configuracionales en los que se produce el movimiento y eventual exodifusión de átomos de H, y la generación de DB con la consiguiente creación de estados de defecto en el gap. Los estados de defecto constituyen caminos para la recombinación no radiativa, lo que genera una disminución de la PL. El proceso es autolimitado ya que al aumentar la densidad de estados de defecto en el gap disminuye la densidad de portadores generados por irradiación en las bandas, lo que disminuye la probabilidad de recombinación bimolecular y con ello la probabilidad de generación de nuevos defectos.

El modelo de SLEFs fue introducido¹⁸ por Yu L. Khait en 1983 y posteriormente fue usado para explicar efectos tales como la degradación gradual de láseres de semiconductores y diodos emisores de luz¹⁹, la generación fotoinducida de defectos en fibras ópticas²⁰, la generación fotoinducida o térmica de defectos metaestables en silicio amorfo hidrogenado²¹, la reclistalización de silicio amorfo²² la desorción de

hidrógeno en silicio amorfo hidrogenado²³, y la difusión de impurezas en silicio amorfo hidrogenado²⁴, entre otros.

En el caso del SP consideramos que la nanoestructura está compuesta por nanoalambres de silicio cubiertos por una capa defectuosa similar al silicio amorfo hidrogenado. Dado que, debido a la mayor densidad de defectos electrónicos, los tiempos de recombinación son menores en esta capa que en el núcleo cristalino de los nanoalambres, la densidad de portadores en las bandas estará gobernada por el balance entre la generación de pares y la recombinación en la capa defectuosa.

Considerando el modelo de SLEFs para esta capa bajo exposición a radiación (ya sea de fotones o de electrones) con suficiente energía para generar pares electrón hueco, las densidades de portadores en las bandas resultan proporcionales a la generación e inversamente proporcionales a la recombinación. En la capa defectuosa hidrogenada, el proceso de recombinación fundamental es a través de transiciones monomoleculares (no radiativas) a través de los defectos, es decir, de los DB:

$$n = \frac{G}{r_n N_D} \quad p = \frac{G}{r_p N_D} \quad (3)$$

donde G es la función generación de pares, n y p son las densidades de electrones en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia respectivamente, r_n y r_p son probabilidades de recombinación monomolecular, y N_D es la densidad de DB.

La tasa de recombinación bimolecular es proporcional al producto de las densidades de portadores de ambas bandas:

$$R = K' \cdot n \cdot p = K \frac{G^2}{r_n r_p N_D^2} = K_1 \frac{G^2}{N_D^2} \quad (4)$$

donde K, K' y K₁ son constantes. La tasa de generación de defectos por SLEFs es proporcional a la tasa de recombinación bimolecular:

$$\frac{\partial N_D}{\partial t} = P_{nr} R = P_{nr} K_1 \frac{G^2}{N_D^2} = \frac{K_2}{N_D^2} \quad (5)$$

donde P_{nr} es la probabilidad de generación de DB y K₂ es una constante

integrando la ecuación diferencial (5) se obtiene para la evolución fotoinducida de N_D:

$$N_D^3(t) - N_D^3(0) = C \cdot t \quad (6)$$

y consecuentemente la atenuación de la PL debe responder a la cinética inversa:

$$Y^{-3}(t) - Y^{-3}(0) = C_1 \cdot t \quad (7)$$

donde C y C₁ son constantes.

Las expresiones (6) y (7) son justamente las que se obtienen experimentalmente como se muestra en las figuras 6, 5 y el inserto de la figura 4.

Dado que el evento SLEF produce la generación de DB a través de la modificación de la configuración, por medio del movimiento de átomos de hidrógeno que eventualmente abandonan la superficie, la tasa de exodifusión fotoinducida debe ser proporcional a la tasa de generación de DB resultante de derivar la Ec (6):

$$\frac{\partial N_D}{\partial t} = cte \cdot t^{-2/3} \quad (8)$$

Esto es precisamente lo que se obtiene experimentalmente cuando se expone la muestra a un haz de electrones¹¹.

Teniendo en cuenta que la densidad inicial de DB de las muestras preparadas bajo alta intensidad de iluminación resulta pequeña, y que la cantidad inicial de hidrógeno ligado a la superficie de las nanoestructuras es grande, es razonable suponer¹⁵ que el mecanismo limitante para la fotooxidación es el que proviene de la

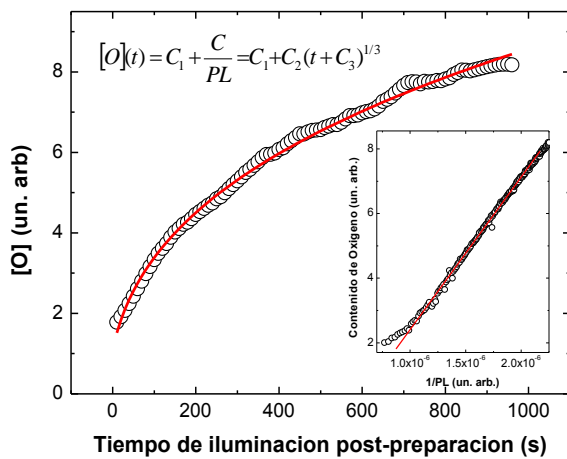


Figura 7. Evolución fotoinducida del contenido de oxígeno. En línea continua se muestra el ajuste con la expresión (9). En el inserto se observa la desviación respecto de la recta para cortos tiempos de exposición en función de la inversa de la PL.

barrera generada por el cubrimiento con átomos de H.

Desde el punto de vista experimental, esta situación ocurre únicamente si la energía de los fotones es mayor que el umbral que establece el gap del material (a fin de permitir la generación de pares), y si la intensidad de la fuente de luz es suficiente como para que la contribución por efectos térmicos a la tasa de oxidación sea despreciable. Dado que existen en el SP estructuras con distinta escala de tamaño, algunas de las cuales son suficientemente grandes como para no evidenciar ensanchamiento del gap por efecto del confinamiento, la tasa de oxidación térmica en las mismas es mayor que en las nanoestructuras más pequeñas, que poseen un gran gap de confinamiento, ya que poseen mayor disponibilidad de electrones térmicamente excitados.

Dado que en el modelo de SLEF la cinética de oxidación está asociada al cambio en el cubrimiento con H, al igual que la cinética de decaimiento de la PL, podemos establecer una correspondencia inversa entre la oxidación y la PL

En la figura 7 se observa la evolución temporal de la integral de la banda FTIR correspondiente al modo stretching de enlaces Si-O en puentes siloxano (centrada en 1076 cm⁻¹), que es proporcional a la cantidad de oxígeno incorporado.

Como se observa en el inserto, la relación es lineal excepto para pequeñas concentraciones de O correspondientes a bajos tiempos de iluminación. Esto se debe a que es necesario tener en cuenta la concentración inicial de oxígeno:

$$[O](t) = C_1 + \frac{C}{PL} = C_1 + C_2(t + C_3)^{1/3} \quad (9)$$

Los datos experimentales ajustan bien con esta expresión.

Como se indicó anteriormente, se realizó un experimento usando una fuente de luz más intensa para la fotooxidación. De esta manera se aseguró una intensidad de luz suficiente como para que el efecto de

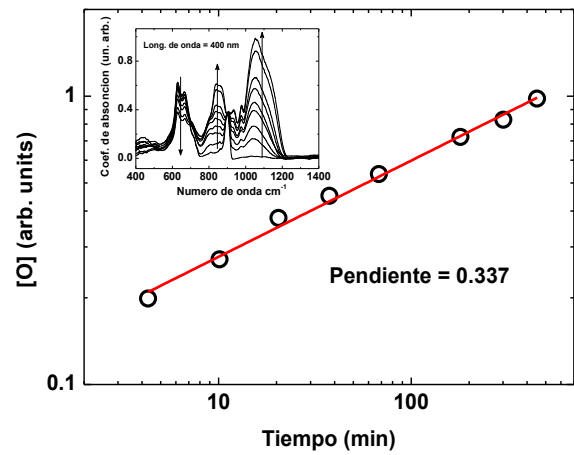


Figura 8. Evolución fotoinducida del contenido de oxígeno usando alta intensidad en el experimento

oxidación térmica fuera despreciable. La disposición experimental no permitió en este caso el seguimiento simultáneo de espectros FTIR y de PL. Más aún, debido a que la fuente de luz interrumpe en este caso el haz del espectrómetro, solo se tomaron espectros retirando la fuente momentáneamente, registrándolos para intervalos de exposición relativamente grandes.

En la figura 8 se observa una gráfica logarítmica de la evolución del contenido de oxígeno en función del tiempo de oxidación.

En el inserto se observan los espectros medidos. La gráfica obtenida ajusta bien con una recta con pendiente aproximadamente 1/3, lo que corresponde a una función potencial como la indicada en la expresión (9) con C1 y C3 muy pequeños debido a la gran intensidad de luz empleada durante el experimento.

III. CONCLUSIONES

Se observa que la cinética de fotooxidación del silicio poroso nanoestructurado preparado bajo condiciones de iluminación intensa es compatible con un modelo en el que el factor limitante es el cubrimiento con hidrógeno

de las superficies de las nanoestructuras. La variación del cubrimiento está gobernada por eventos de fluctuaciones de alta energía y corta duración (SLEF) que pueden producirse durante la recombinación bimolecular de portadores generados por irradiación. La pérdida de H está acompañada por generación de defectos electrónicos asociados con enlaces colgantes que producen la degradación de la luminiscencia. Debido a esto la cinética de incorporación fotoinducida de oxígeno está asociada con la cinética de decaimiento de la luminiscencia, y con la de generación de enlaces colgantes, en correspondencia con la pérdida fotoinducida de H.

IV. REFERENCIAS

- ¹ O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1 (2000).
- ² A. Uhlir, *Bell Syst. Tech. J.* **35**, 333 (1956).
- ³ L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- ⁴ R. Koropecski, R. Arce, and J. Schmidt, *Phys. Rev. B* **69**, 205317 1 (2004).
- ⁵ R.R. Koropecski, R. Arce, C. Spies, A.M. Gennaro, and J.A. Schmidt, *Phys. Status Solidi* **4**, 2150 (2007).
- ⁶ R.R. Koropecski, R. Arce, A.M. Gennaro, C. Spies, and J.A. Schmidt, *J. Non. Cryst. Solids* **352**, 1163 (2006).
- ⁷ G. Mauckner, K. Thonke, and R.Sauer, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, L9 (1993).
- ⁸ J. Salonen, V.-P. Lehto, and E. Laine, *J. Appl. Phys.* **86**, 5888 (1999).
- ⁹ T. Tamura and S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **105**, 113518 1 (2009).
- ¹⁰ J. Zhang and I.W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2964 (1997).
- ¹¹ G.D. Ruano, J. Ferron, R.D. Arce, and R.R. Koropecski, *Phys. Status Solidi* **208**, 1453 (2011).
- ¹² R.R. Koropecski, R.D. Arce, and J. a. Schmidt, *J. Non. Cryst. Solids* **338-340**, 159 (2004).
- ¹³ B.E. Deal and A.S. Grove, *J. Appl. Phys.* **36**, 3770 (1965).
- ¹⁴ E. a. Irene and E. a. Lewis, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 767 (1987).
- ¹⁵ D. Das, J. Farjas, P. Roura, G. Viera, and E. Bertran, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3705 (2001).
- ¹⁶ R.D. Arce, R.R. Koropecski, G. Olmos, A.M. Gennaro, and J.A. Schmidt, *Thin Solid Films* **510**, 169 (2006).
- ¹⁷ R.T. Collins, M. a. Tischler, and J.H. Stathis, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1649 (1992).
- ¹⁸ Y.L. Khait, *Phys. Rep.* **99**, 237 (1983).
- ¹⁹ J. Salzman, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2135 (1988).
- ²⁰ I. Abdulhalim, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3248 (1995).
- ²¹ I. Abdulhalim, *J. Appl. Phys.* **77**, 1897 (1995).
- ²² Y.L. Khait and R. Beserman, *Phys. Rev. B* **33**, 2983 (1986).
- ²³ Y.L. Khait, R. Weil, R. Beserman, W. Beyer, and H. Wagner, *Phys. Rev. B* **42**, 9000 (1990).
- ²⁴ Y.L. Khait, R. Brener, and R. Beserman, *Phys. Rev. B* **38**, 6107 (1988).