

ELECTROLUMINISCENCIA EN SILICIO POROSO NANOESTRUCTURADO

ELECTROLUMINESCENCE OF NANOESTRUCTURED POROUS SILICON

¹V. J. Toranzos, ²R. R. Koroepcki, ²R. Urteaga and ³G. P. Ortiz*

¹Facultad de Ciencias Exactas - (UNNE - CONICET), Av. Libertad 5500, 3400 Corrientes, Argentina.

e-mail: victoranzos@gmail.com

²INTEC (CONICET - UNL), Güemes 3450 - 3000 Santa Fe, Argentina.

e-mail: rkoro@intec.unl.edu.ar

³Facultad de Ciencias Exactas - (UNNE), Av. Libertad 5500, 3400 Corrientes, Argentina.

e-mail: gortiz@exa.unne.edu.ar

En el presente trabajo se reporta la preparación y caracterización de dispositivos de junturas Schottky basados en silicio poroso nanoestructurado. Se demuestra la emisión electroluminiscente de estos dispositivos, así como en dispositivos de contacto electrolítico, preparados bajo condiciones específicas. Se presentan resultados preliminares de la medición de la intensidad de electroluminiscencia resuelta en energía de los dispositivos Schottky y la evolución temporal de la electroluminiscencia en diodos con contacto húmedo, se presenta en correlación con la caracterización eléctrica.

Palabras Claves: Electroluminiscencia Silicio Poroso.

The preparation and characterization of nanostructured porous silicon Schottky junction devices is reported. Electroluminescent emission of these devices as well as that of devices with electrolytic contact, prepared under specific conditions is demonstrated. Preliminary results of measurements of energy resolved electroluminescence spectra of the devices are presented. The temporal evolution of the electroluminescence is presented in correlation with the electrical characterization of diodes with wet contact.

Key Word: Electroluminescence porous silicon.

I. INTRODUCCIÓN

El silicio poroso nanoestructurado (SPN) preparado en condiciones adecuadas presenta fotoluminiscencia eficiente en el espectro visible a temperatura ambiente. Aunque la naturaleza de los mecanismos involucrados en la misma aún no se conoce enteramente, se sabe que los efectos de confinamiento cuántico juegan un rol importante en dos aspectos. Por un lado se produce un ensanchamiento de la banda prohibida, por lo que aumenta la energía de los fotones emitidos. Por otro lado, debido al principio de indeterminación se rompe la regla de selección del cuasimomento, que requiere la intervención de fonones en el proceso de emisión de semiconductores de gap indirecto, por lo que aumenta mucho la eficiencia^[1]. Es posible preparar dispositivos electroluminiscentes basados en SPN en los cuales se excita la luminiscencia por medio de procesos electrónicos^[2].

II. MÉTODOS

Las películas de silicio poroso (SP) se obtuvieron por anodizado de un sustrato de silicio monocristalino en una celda de teflón^[1]. La solución electrolítica fue una mezcla de HF, agua y etanol absoluto, en proporciones de 1:1:2. Los sustratos utilizados fueron silicio tipo "p" con resistividad de 0.5 - 1 Ωcm y

orientación (100). Las densidades de corriente variaron para las distintas muestras entre los 20 mA/cm² y 80 mA/cm² y los tiempos de anodizado entre 30 y 120 segundos.

Luego del anodizado se removió el electrolito y se lavó la superficie con etanol, posteriormente se la secó mediante una corriente de nitrógeno.

Los contactos metálicos de los dispositivos Schottky fueron películas semitransparentes de oro o plata depositados mediante proyección catódica (Sputtering). Se utilizaron máscaras de aluminio a fin de delimitar la zona a depositar.

Para el contacto posterior se usó pintura conductora aplicada sobre el silicio cristalino, previa limpieza con HF.

Los dispositivos se polarizaron usando tensiones de 5 a 15 V entre los contactos, relevando los espectros de emisión en un fluorómetro marca Hitachi modelo F2000 al que se le bloqueó la fuente de excitación. Para las medidas de intensidad total se construyó un detector basado en un fototransistor PT331C.

Para los dispositivos de contacto líquido se emplearon dos soluciones electrolíticas, una de KCl a 0.5 M y otra de NaCl a 0.6 M. Se relevaron espectros de emisión de estas muestras en función del tiempo mediante un espectrómetro HR4000 de Ocean Optics.

* Victor J. Toranzos.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dispositivos de contacto electrofítico.

Se puede excitar luminiscencia en SP mediante un contacto electrofítico y con polarización positiva respecto el sustrato de Si monocristalino.

Para ensayar este tipo de dispositivos se preparó una capa de SP usando 20 mA/cm^2 , se lo lavó con etanol y sin retirarlo de la cuba electrofítica se procedió a llenarla con la solución diluida de KCl.

El dispositivo así obtenido se operó a corriente constante de 16 mA/cm^2 . Se observó la emisión (fig.1), luego de unos segundos, de una luminiscencia rojiza que decayó después de un corto lapso, como se observa en fig. 2.



Figura 1. Fotografía del dispositivo de SP emitiendo EL, polarizado mediante un contacto electrofítico

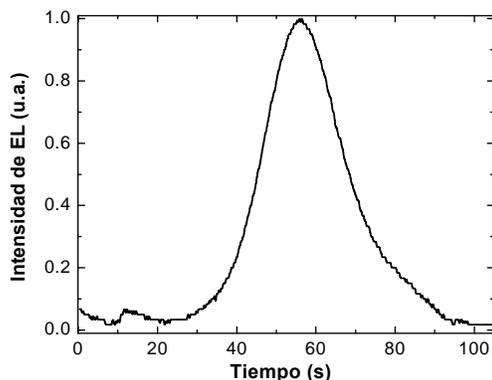


Figura 2. Evolución temporal de la EL en líquido. Se utilizó una solución KCl a 0.5 M.

Las etapas de crecimiento y decaimiento de la EL pueden explicarse como sigue:

Al inicio del experimento los tiempos de recombinación no radiativa de portadores son cortos debido a la presencia de defectos superficiales. Estos defectos son pasivados por la creación progresiva de una fina capa de óxido^[3]. Por otro lado la eficiencia de emisión puede aumentar debido a efectos de cambios en el confinamiento cuántico que ocurren por modificación

del tamaño efectivo de las nanoestructuras por oxidación de las mismas o por la aparición de estados superficiales^[3].

La eficiencia de emisión de EL esta relacionada con los tiempos de recombinación como^[1]:

$$\eta = \frac{\tau_{nr}}{\tau_{nr} + \tau_r}$$

Donde η es la eficiencia de recombinación radiativa, τ_{nr} es el tiempo de recombinación no radiativa y τ_r es el tiempo de recombinación radiativa. De modo que una disminución τ_r (debida a la pasivación de defectos) o un aumento de τ_{nr} (debido a cambio de escala de la nanoestructura) producen un aumento de eficiencia durante la etapa de oxidación incipiente.

Sin embargo, el proceso de eliminación de defectos no se mantiene permanentemente. Luego de un tiempo la capa creciente de óxido forma una barrera que inhibe la excitación de EL, por lo que ésta comienza a disminuir como se observa en la fig. 2. Se ha reportado^[4], que si bien la eficiencia de la EL disminuye, la eficiencia de fotoluminiscencia permanece constante luego del crecimiento inicial.

En la fig. 3 se observa que la impedancia (en corriente continua) del dispositivo presenta un aumento abrupto luego de los 90 s de operación del mismo.

Esto puede explicarse como un fenómeno de percolación^[5] en la interfase entre la estructura nanoporosa y el sustrato de silicio. En efecto, es en esta interfase donde inicialmente operará la transferencia de carga con el electrolito ya que la resistividad de los nanoalambres que conforman la estructura porosa es mucho mayor que la del silicio cristalino del sustrato y existe depleción de huecos. Por tanto la oxidación de la nanoestructura, que requiere del intercambio de portadores, es mucho más lenta que la de los "tips" de los poros.

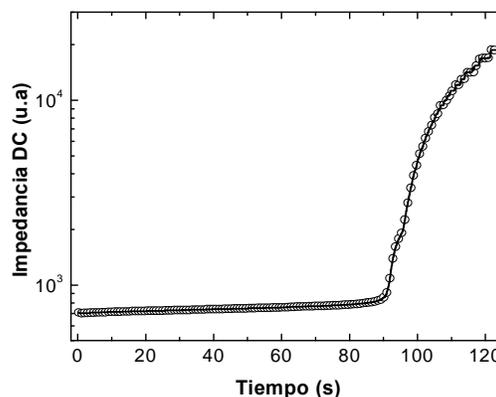


Figura 3. Evolución temporal de la impedancia (en DC) del mismo dispositivo de contacto líquido mostrado en la fig.2.

El umbral de percolación ocurre cuando los caminos de conducción desde el sustrato a través de los tips quedan inhibidos y la corriente debe fluir enteramente por la red de la nanoestructura que posee una gran resistencia.

Se relevaron espectros de emisión en función del tiempo y se representó en una gráfica 3D (fig. 4), la evolución temporal del espectro de EL.

A partir de los datos de la fig. 4, se determinó la longitud de onda correspondiente al máximo de emisión como función del tiempo (fig. 5). El corrimiento hacia el azul del pico de emisión se explica como un aumento del gap de confinamiento debido a la reducción durante la oxidación del tamaño efectivo de la nanoestructura.

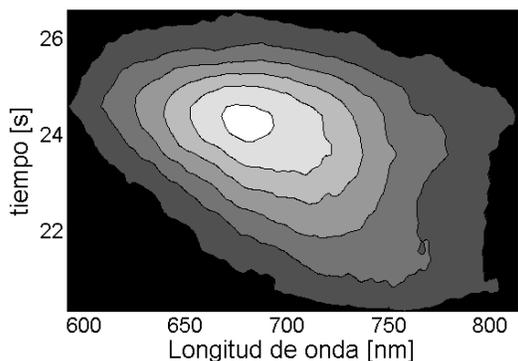


Figura 4. Evolución temporal del espectro de EL del dispositivo de contacto líquido. Las unidades de intensidad son arbitrarias y corresponden: Blanco = 1 y negro = 0. Se utilizó una solución NaCl a 0.6 M.

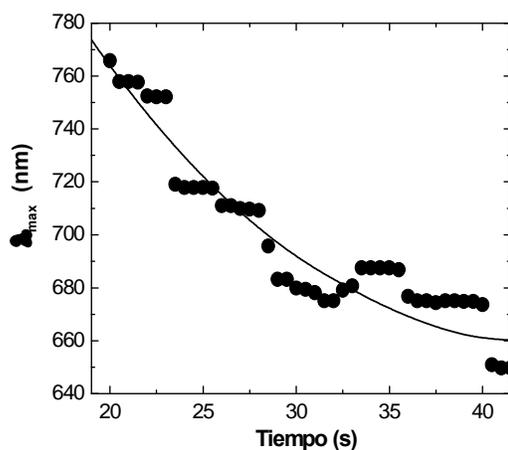


Figura 5. Longitudes de onda correspondientes al máximo de emisión en función del tiempo.

Las mediciones de intensidad realizadas no son absolutas por lo que no puede calcularse en forma precisa la eficiencia del dispositivo, sin embargo, puede estimarse de la ganancia del fototransistor utilizado, dato que es provisto por el fabricante. Se calculó la eficiencia máxima de emisión en el orden de 10^{-4} %.

Dispositivos Schottky.

Se confeccionaron dispositivos electroluminiscentes (DEL) de juntura metal-SP^[2] (Schottky) con diferentes metales (Au o Ag). La película metálica depositada sobre SP fue de 0.2 cm^2 de superficie y un espesor tal que su transmitancia fuese del 20%. Se midieron características corriente-tensión (I-V), en sentido directo e inverso (fig. 6). Dado que se utilizó silicio tipo p, el

sustrato es conectado al positivo en polarización directa, para la polarización inversa las corrientes respectivas a iguales tensiones son mucho menores.

Los datos experimentales de las características I-V se ajustaron con el modelo del diodo ideal:

$$I = I_0 \cdot \left(e^{\frac{V - I \cdot R_S}{n \cdot k \cdot T}} - 1 \right)$$

Donde I_0 es la corriente de saturación, k la constante de Boltzman, R_S la resistencia, en serie asociada, T temperatura absoluta, q la carga del electrón y n es un factor de ajuste.

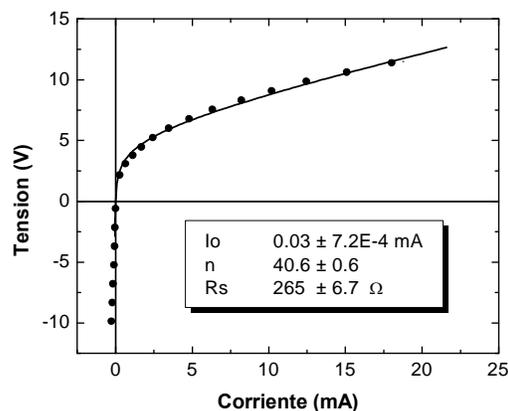


Figura 6. Característica I-V de un DEL, los puntos corresponden a valores experimentales, mientras que la línea llena al modelo teórico del diodo.

En la fig. 7 se compara la variación de corriente inversa por fotogeneración de portadores en el SP en función de la tensión. Para el dispositivo iluminado se obtiene mayor respuesta respecto del mismo sin iluminar.

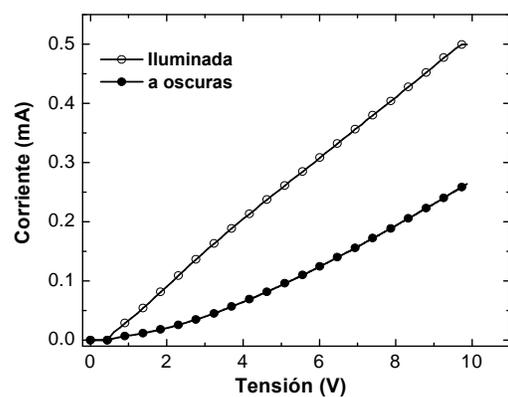


Figura 7. Característica I-V de un DEL, polarizado inversamente con y sin iluminación.

Durante la medición de la característica I-V del dispositivo Schottky se utilizó un fotodiodo para sensar la emisión EL integrada en longitud de onda. La fig. 8 muestra la intensidad EL integrada en función de la

corriente para polarización directa. No se observó emisión EL para polarización inversa.

Los DEL de contacto Schottky exhibieron eficiencias dos órdenes de magnitud menores que los de contacto electrolítico.

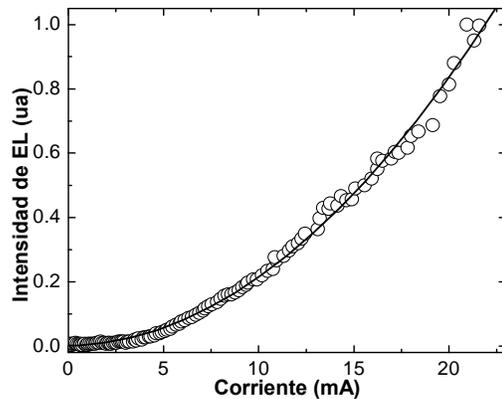


Figura 8. Intensidad total de EL Vs. Corriente para un DEL de contacto Schottky. Polarización directa.

En la fig.9 se muestran los espectros de emisión de los DEL para corrientes de operación de 20, 25 y 30 mA. Para el rango de operación de corrientes empleado la tensión en los terminales no superó los 15 V. No se observaron diferencias en los espectros de emisión de los DEL empleando junturas de los dos tipos de metales usados (Au o Ag), observándose el máximo de emisión en los 550 nm.

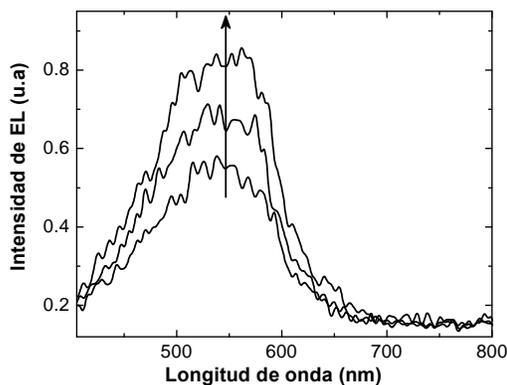


Figura 9. Intensidad de EL resuelta en energía a 20, 25 y 30 mA para un DEL de contacto Schottky.

IV. CONCLUSIÓN

Se obtuvo emisión de luz, visible a ojo desnudo en la oscuridad, estimulando una película de silicio poroso en forma eléctrica, utilizando diferentes tipos de contactos. Se estudió su funcionamiento como dispositivo emisor de luz, obteniendo información sobre los fenómenos físicos que intervienen en la EL del SP.

Es importante destacar que la eficiencia obtenida de los DEL es varios órdenes menor que la de los dispositivos electroluminiscentes que se hallan actualmente en el mercado. Sin embargo, el tipo de dispositivo propuesto en este trabajo resulta de interés por ser integrable a un monolito de silicio y por su aplicación en sistemas sensores.

Se debe notar la diferencia entre los máximos de emisión obtenidos para los dispositivos líquido en 680nm y Schottky en 550nm. La fotoluminiscencia del SP seco y no metalizado presenta el máximo de emisión en el rojo^[1], siendo consistente nuestro resultado para el dispositivo líquido con la afirmación de un mecanismo similar en la descripción de la PL y la EL^[3]. Del mismo modo, el corrimiento al azul para el DEL schottky es similar al encontrado en dispositivos PL metalizados con Ag^[6], por lo que también sería consistente nuestro resultado con lo reportado en la literatura. Sin embargo, una explicación más acabada sobre las características de los espectros de emisión de EL es aún un tema pendiente.

Referencias

- 1 - S. Ossicini, L. Pavesi y F. Priolo, "Light Emitting Silicon for Microphotonics". Springer Verlag Berlin (2003).
- 2 - N. Koshida y H. Koyamahin, App. Phys. Lett. 60, 347-348 (1992).
- 3 - O. Bisi, S. Ossicini y L. Pavesi, Surf. Sci. Reports **32**, 1-126 (2000).
- 4 - S. Billat, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, F. Romestain y J. C. Vidal, Thin Solid Film 263, 238-242 (1995).
- 5 - M. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue; Phys. Rev. Lett. 82,197-200 (1999).
- 6 - E. Kayahan, N. Ceylan, K. Esmer; Surf. Sci. Science. In press (2008).