

## Fabricación y caracterización de diodos electro-luminiscentes de silicio poroso

G. Romero Paredes R., R. Peña-Sierra y G. Castillo-Cabrera

CINVESTAV-IPN. Departamento de Ingeniería Eléctrica.

Sección de Electrónica del Estado Sólido

Av. IPN # 2508, 0700 México D.F. Apdo. Postal 14-740, FAX: (52) 55 55747114

Corresponding author: G. Romero-Paredes R.

e-mail: gromero@mail.cinvestav.mx

Recibido el 8 de junio de 2000; aceptado el 15 de febrero de 2002

Se fabricaron diodos electroluminiscentes (DEL's) usando películas delgadas de silicio poroso (SP). Los DEL's están constituidos por una unión metal-semiconductor formada por un contacto de oro y una película de SP con porosidad de 50 %. La longitud de onda de emisión de los dispositivos está situada en la región visible del espectro electromagnético. Se reportan los resultados del estudio de la fotoluminiscencia de las películas de SP y las características de la emisión de los DEL's. El máximo del espectro de emisión fotoluminiscente está situado en 800 nm y para la señal de electroluminiscencia está en 560 nm. El origen de la emisión electroluminiscente se asocia a la recombinación radiativa en el óxido de silicio que recubre los filamentos de SP.

*Descriptores:* Películas de silicio poroso; diodos electroluminiscentes; fotoluminiscencia.

Electroluminescent diodes with emission in the visible region of the electromagnetic spectrum were developed using thin porous silicon layers (PSL). The device structure consists of a metal-porous silicon junction formed with gold and PSL with porosity of 50 %. The photoluminescence (PL) spectra of the PSL and the resulting electroluminescence (EL) spectra of the devices were studied. The maximum of the PL- and EL spectra is located at 800 nm and 560 nm, respectively. The origin of the electro luminescent signal is ascribed to the silicon oxide covering the silicon filaments of the PSL.

*Keywords:* Porous silicon layers; electroluminescent diodes; photoluminescence.

PACS: 73.30.+y;78.55.-m;78.60.Fi;85.30.-z;85.60.Jb

### 1. Introducción

El silicio poroso (SP) es un material con gran potencial de aplicación en diferentes campos de la tecnología de los dispositivos con semiconductores; aprovechando sus propiedades fotoluminiscentes se ha empleado en la construcción de dispositivos emisores de luz (DEL's) [1,2]. Las películas de silicio poroso (PSP) se pueden obtener por diferentes métodos, en todos ellos se usan obleas de silicio cristalino como material de inicio. De los distintos métodos, el que permite mejor control en sus características físico-químicas es la anodización electroquímica de silicio en soluciones de ácido fluorhídrico (HF). Con este método el espesor de las PSP puede ser controlado con gran exactitud en un intervalo muy amplio, pueden prepararse películas de algunos nanómetros o bien de varias decenas de micrómetros [3].

Aunque al SP se le conoce desde hace tiempo, el interés actual se debe a la respuesta de fotoluminiscencia (FL) que presenta a temperatura ambiente [4]. La emisión fotoluminiscente en SP puede observarse en diferentes intervalos de longitud de onda, en especial en la región visible del espectro electromagnético [1,5]. Este resultado abre la posibilidad de integrar los dispositivos optoelectrónicos a los circuitos integrados de silicio, siempre y cuando se resuelvan los problemas que inciden en la baja eficiencia de emisión reportada hasta ahora para los DEL's [6,7].

La fabricación de dispositivos optoelectrónicos con SP depende de la solución previa de algunos problemas propios de las características de los materiales porosos [8]. Para elabo-

rar DEL's con características reproducibles es necesario determinar y controlar la influencia relativa de los diferentes mecanismos que dan origen a la emisión radiativa en las PSP. Desde el punto de vista tecnológico se requiere garantizar la estabilidad mecánica y de las propiedades físico-químicas del material, en especial deben desarrollarse contactos óhmicos apropiados para cada tipo de SP.

De los mecanismos que dan lugar a la emisión radiativa o de FL, el más ampliamente aceptado es el confinamiento cuántico que producen las dimensiones nanométricas de los filamentos de silicio [9,10,11]. La FL se ha relacionado también a la formación de estructuras silicio-oxígeno-hidrógeno (siloxenos) durante la fabricación de las películas [12,13], aunque en el caso del SP anodizado las condiciones de preparación no son propicias para obtenerlos en concentración apreciable. De gran importancia es el óxido de silicio no estequiométrico ( $\text{SiO}_x$ ) que se forma en la superficie de los filamentos [14] y que puede ser determinante en la emisión de FL en muestras envejecidas en ambiente oxidante.

Como se señaló anteriormente, el desarrollo de contactos óhmicos en SP es esencial para la fabricación de DEL's con características de emisión reproducibles. Para estos dispositivos se han reportado valores para la resistencia serie ( $R_s$ ) de varios cientos de kilo-ohms ( $K\Omega$ ) [15,16]. Aunque los valores reportados de  $R_s$  varían en un amplio intervalo de acuerdo a cada autor, sus valores son muy altos y limitan la operación eficiente de los dispositivos.

Además de los factores señalados, en la literatura se indica que los DEL's presentan problemas de inestabilidad eléctrica durante su operación [17]. Esos problemas probablemente están relacionados a cambios en la micro-estructura del SP. Otro factor que incide en la estabilidad de los materiales porosos preparados en soluciones líquidas, es la dificultad para eliminar completamente los residuos de las soluciones químicas utilizadas.

En este trabajo se reportan los resultados de la investigación experimental para la fabricación de DEL's con emisión en la región visible del espectro electromagnético. Las estructuras realizadas consisten en uniones metal-SP. El objetivo central del trabajo consistió en establecer los procesos tecnológicos necesarios para la obtención de diodos con emisión reproducible y estable en el tiempo. Se estudió la respuesta de FL de las PSP en función de su porosidad y se desarrollaron los procedimientos requeridos para cada etapa del proceso de fabricación de los DEL's. Se determinó el espesor óptimo del metal para la formación de las estructuras metal-SP y se estudió la respuesta de EL de los dispositivos en función de las condiciones de fabricación.

## 2. Desarrollo experimental

Las PSP se hicieron utilizando los procedimientos de anodización desarrollados en trabajos previos a este [18,19]. Para preparar las PSP se usaron obleas de silicio cristalino tipo p con orientación (100) y resistividades de 1 a 5 Ohm-cm. Como electrolitos se usaron soluciones de HF (al 49 %) y alcohol etílico a diferentes concentraciones. El proceso electroquímico se realizó en una celda con doble electrodo en modo de control de corriente, esta última se varió de 1 a 20 mA/cm<sup>2</sup>. El espesor de las películas se estableció fijando el tiempo de anodización entre 30 segundos y 5 minutos. La porosidad en las películas se modificó variando la concentración de HF en las soluciones entre 25 y 80 %. Para la fabricación de los DEL's se utilizaron PSP de 30 a 50 nm de espesor con una porosidad de 50 %. La porosidad de las películas se midió por gravimetría de acuerdo al procedimiento descrito en la Ref. 18.

La respuesta de FL de las PSP se midió usando un monocromador Hilger-Watts Monospeck de 60 cm de longitud focal y un amplificador lock-in modelo PAR-124A. Como fuentes de excitación de la FL se usaron: una lámpara de luz ultravioleta (UV) con la línea de emisión de 253.7 nm, un láser de He-Ne con emisión en 632.8 nm y uno de argón con emisión en 448 nm. La fuente de luz UV se usó también para producir oxidación en las películas de SP en presencia de la humedad ambiental [20]. La exposición de las PSP a la luz UV fue continua con tiempo acumulado de hasta 312 horas.

Los DEL's consisten de una unión metal-SP, el metal de la unión es una película de oro de 30 nm que se depositó por pulverización catódica. En la parte posterior de las obleas de silicio se realizó un contacto óhmico de aluminio depositado por evaporación térmica. Para dar resistencia mecánica y obtener transparencia a la luz producida por los dispositivos, el

contacto metálico de oro se diseñó con dos regiones de diferente espesor. En la región donde se coloca la punta de prueba el espesor tiene 500 nm y la región donde se midió la emisión el espesor es de 30 nm. Para obtener la máxima señal de EL, el espesor de la región delgada se ajustó experimentalmente por mediciones de transmitancia. Para las mediciones de transmitancia las películas de oro se depositaron en sustratos de vidrio porta-objetos. Para examinar el comportamiento de las características eléctricas de los DEL's por efecto del envejecimiento inducido en las estructuras, a un grupo de dispositivos se le sometió a un tratamiento térmico (TT) a 300 °C por 10 minutos.

La caracterización eléctrica y óptica de los dispositivos se hizo por mediciones corriente-voltaje (I-V) y de electroluminiscencia (EL). Las mediciones I-V se efectuaron en un equipo Keithley modelo 236, las de EL con un monocromador SPEX 1404 de 85 cm de longitud focal y un tubo fotomultiplicador de Ag-Cs (tipo S-1). Para examinar los posibles cambios que ocurren en las películas porosas por efecto de los TT, se hicieron mediciones de espectroscopía de absorción de infrarrojos (FTIR) antes y después de realizarlos. Para las mediciones de FTIR se usó un espectrómetro Perkin-Elmer 850 de doble haz.

## 3. Resultados y discusión

El comportamiento de la porosidad de las PSP como función de la concentración de HF en la solución de anodización es similar al reportado en la literatura. Para una corriente de anodización fija, al aumentar la concentración de HF disminuye la porosidad, al igual que la intensidad de FL [21,22]. Para la fabricación de los DEL's se seleccionaron películas que presentaran simultáneamente una señal intensa de FL y buena estabilidad mecánica. Estas características las reúnen las PSP con porosidad de 50 %, en películas de mayor porosidad la intensidad de FL aumenta, aunque en estas se producen fracturas y eventualmente se desprenden del sustrato de silicio durante la anodización. En la Fig. 1 se incluyen espectros de FL típicos para muestras con 50 % de porosidad.

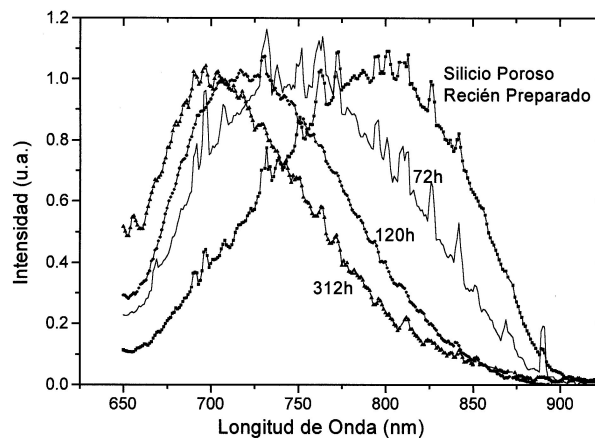


FIGURA 1. Espectros de fotoluminiscencia para películas de silicio poroso con porosidad del 50 % en distintas etapas de oxidación al ambiente.

Para examinar el comportamiento de la emisión de FL de las PSP en condiciones ambientales, se les hicieron mediciones de FL en función del tiempo de exposición a las distintas fuentes de excitación. Los cambios más notables se observaron al usar la lámpara de luz UV. Subsecuentemente se estudió el efecto del tiempo de exposición de las muestras a la luz UV en condiciones de humedad ambiental, para ello se tomaron los espectros de FL a intervalos regulares y por periodos de varias horas. Para ese estudio, las muestras siempre se mantuvieron expuestas a la luz UV en ambiente del laboratorio y solo se interrumpió la exposición para obtener los espectros de FL.

Como se puede ver en la Fig.1, las muestras recién preparadas presentan espectros de FL con ancho espectral a intensidad media de 200 nm y su máximo en 800 nm. Las señales con estas características son típicas de las PSP obtenidas por anodización. A medida que aumentó el tiempo de exposición a la luz UV, se observó un corrimiento del máximo de la señal de FL hacia el azul y una notable reducción del ancho espectral. Este comportamiento se puede relacionar a la oxidación de la superficie de la película, por efecto del ozono generado por la luz UV en presencia de la humedad ambiental [23].

En estudios similares de oxidación del SP se sugiere que la oxidación produce adelgazamiento de los filamentos de silicio, con el consiguiente aumento de su ancho de banda prohibida del PS por efecto del confinamiento cuántico [24]. El corrimiento observado puede también explicarse por el incremento en la intensidad de las señales de FL producidas en la película de  $\text{SiO}_x$  que recubre la superficie de los filamentos. El espesor de la capa de  $\text{SiO}_x$  aumenta con el tiempo de envejecimiento y la condición de humedad ambiental [25,26]. De acuerdo a los mecanismos de formación de óxido de silicio, el  $\text{SiO}_x$  crece a expensas del silicio cristalino [27]. En películas de  $\text{SiO}_x$  preparadas por diferentes técnicas de depósito, se reporta una gran variedad de señales de FL asociadas a defectos estructurales o bien a la formación de nanocristalitos de silicio en  $\text{SiO}_x$ . En los espectros de FL mostrados en la Fig. 1 se pueden advertir varias contribuciones, las cuales, dependiendo de su intensidad relativa, alteran la simetría y pueden modificar el ancho espectral de las señales. La evolución de la forma del espectro de FL depende de la porosidad del SP, la atmósfera y de las condiciones de medición. Considerando los resultados de la Ref. 5, la tendencia a la oxidación es mayor en PSP con filamentos de unos pocos nanómetros de diámetro. En resumen, los espectros de FL son resultado de varias contribuciones, en especial la de los filamentos del silicio poroso y la de la película de  $\text{SiO}_x$  que los recubre.

Para obtener información de la microestructura de las PSP, en especial de las muestras oxidadas en presencia de luz UV, se les midió la respuesta de FL usando como fuentes de excitación la lámpara de luz UV y el láser con emisión en 632.8 nm. Los resultados se presentan en la Fig. 2, en ésta el máximo del espectro obtenido con luz UV aparece a energía mayor que la obtenida con el láser de He-Ne. La diferencia que se observa se debe a la profundidad de penetración de las fuentes de excitación; con la lámpara de UV la señal se ori-

gina en la región más próxima a la superficie y en el segundo caso la señal proviene de regiones donde el SP aún conserva sus características iniciales [28]. Si suponemos que la FL está asociada al efecto de confinamiento cuántico, al emplear una fuente de excitación de baja energía, la señal de excitación penetrará a regiones con filamentos de mayor diámetro, produciéndose emisión a mayor longitud de onda. Con una fuente de excitación de mayor energía, se excitará principalmente la región próxima a la superficie, zona donde los filamentos son más delgados debido al proceso de oxidación de

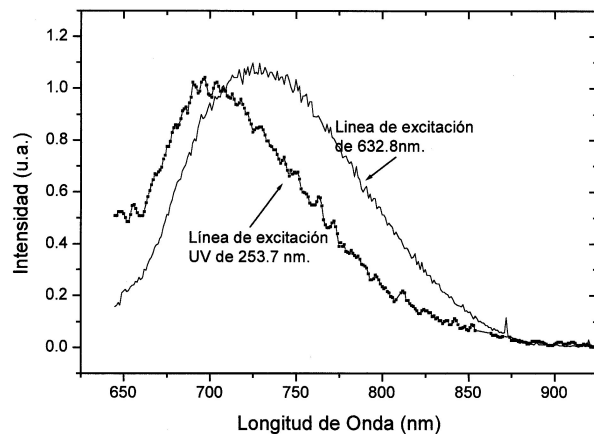


FIGURA 2. Espectros de fotoluminiscencia para una película de SP en una muestra que fue expuesta a luz UV y al medio ambiente por 312 horas continuas. Para obtener los espectros se usaron como fuentes de excitación: una lámpara de luz UV (línea de 253.7 nm) y un láser de He-Ne con emisión en 632.8 nm.

Como se puede notar, los espectros de FL están conformados por varias contribuciones, las cuales se ven afectadas por los procesos de oxidación térmica o química a que son expuestas las películas. Por ejemplo, cuando las películas se oxidan completamente, los espectros de FL presentan señales muy estrechas, con anchos espectrales a intensidad media de 100 nm o aún menores [29]. En otros casos los espectros en SP son similares a los obtenidos en laminillas de cuarzo, los cuales presentan una señal dominante en 550 nm, además de otras ubicadas entre 750 y 800 nm.

Considerando la posición energética de las señales de FL observadas en el SP, la emisión de los dispositivos electroluminiscentes debería aparecer en la misma región. Sin embargo, cabe señalar que la respuesta de EL dependerá de la estabilidad de las propiedades físico-químicas del SP. Debido a la naturaleza porosa de las películas, los procesos usados durante la fabricación de los DEL's pueden cambiar la concentración de los centros de recombinación, alterando la importancia relativa de los procesos radiativos y no radiativos. Un factor adicional que puede influir en el espectro de emisión es la película de oro que se utiliza como contacto en la estructura metal-SP. De acuerdo a la transmitancia de la película metálica, ésta puede actuar como filtro de la señal emitida como se describe a continuación.

En una etapa previa a la fabricación de los DEL's se determinó el espesor óptimo que debería tener la película de oro,

para ello se examinó la trasmittancia de las películas de oro en función de su espesor. En la Fig. 3 se incluyen los espectros de trasmittancia para películas con diferente espesor, en cada curva se indican los parámetros de obtención, la potencia eléctrica en Watts (W) y el tiempo de depósito en segundos o minutos. Los espectros de trasmittancia presentan un máximo en 500 nm, el cual se desplaza hacia longitudes de onda ligeramente mayores para películas más delgadas. Para elegir el espesor óptimo se tomó en cuenta el compromiso que existe entre la transparencia y la resistencia eléctrica de contacto de las películas de oro. La relación existente entre la resistencia de contacto en función del espesor de las películas de oro se examinará en otro reporte. Buscando exclusivamente obtener la máxima transparencia a la luz producida, el espesor de las películas de oro se fijó en 30 nm. La trasmittancia de estas películas es de 60 % y su máximo está situado en 550 nm.

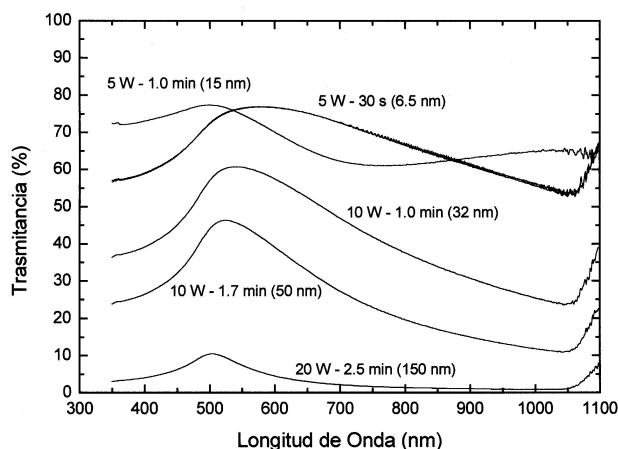


FIGURA 3. Espectros de trasmittancia para las películas de oro usadas como contactos transparentes en las estructuras electroluminiscentes. En cada curva se indica el espesor de la película de oro en nanómetros, se indica también el tiempo de depósito y la potencia utilizada en Watts (W).

Las características corriente-voltaje (I-V) para las uniones metal-SP se presentan en la Fig. 4. Las estructuras presentan características de rectificación con una relación de 3 a 4 órdenes de magnitud entre las corrientes de polarización inversa y directa. Para examinar los posibles efectos de inestabilidad eléctrica de la unión metal-SP, a un grupo de dispositivos se le aplicó el tratamiento térmico señalado inicialmente. Como se puede notar en la Fig. 4, el TT modifica los mecanismos de conducción. En polarización directa y para voltajes mayores a 5 volts la corriente es menor en comparación con las uniones sin TT, lo cual indica que la resistencia serie es ligeramente mayor para las muestras con TT. En polarización inversa la corriente de saturación es mayor para muestras con TT, la corriente de saturación pasó de  $1.0 \times 10^{-8}$  hasta  $5.0 \times 10^{-7}$  amp, este resultado indica que la concentración de centros de recombinación aumenta por efecto del proceso térmico. Los DEL's sin TT adquieren un comportamiento equivalente al de muestras con tratamiento, sólo cuando la corriente en polarización directa se elevó por arriba de los 50 mA y se mantuvo aplicada por varias horas. En este

caso la polarización actúa de manera similar al TT, aunque sus efectos se manifiestan preferentemente en la región adyacente a la unión metal-SP. Es ampliamente conocido que los TT modifican la estequiometría del  $\text{SiO}_x$  y producen desorción de hidrógeno en películas de SP recién preparadas [30].

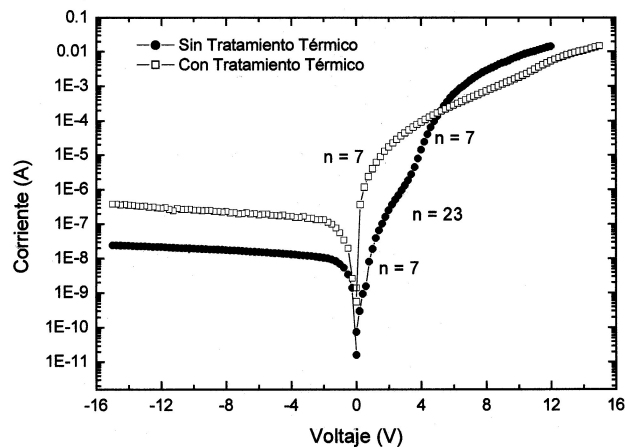


FIGURA 4. Mediciones de Corriente vs Voltaje (I-V) obtenidas en las estructuras metal-SP. El tratamiento térmico indicado se hizo a  $300^\circ\text{C}$  por 10 minutos.

En las curvas I-V para los dispositivos sin TT se distinguen tres regiones con diferente régimen de conducción, en estas muestras el efecto de la resistencia serie ( $R_s$ ) se manifiesta a voltajes mayores a 5 volts. Debido a que la  $R_s$  influye a voltajes relativamente altos, se puede examinar la evolución de los mecanismos de conducción por efecto de los TT evaluando los coeficientes de idealidad ( $\eta$ ). Para voltajes de polarización menores a 1 volt el factor de idealidad es de  $\eta = 7$ . Para el intervalo de 2 a 3 volts se obtiene  $\eta = 23$ , posteriormente la razón de aumento de la corriente con el voltaje es mayor, obteniéndose nuevamente un factor similar al primero. Por los valores que toma  $\eta$  se puede indicar que el transporte de corriente está dominado por tunelamiento. En estructuras con TT y voltajes menores a 1 volt el factor de idealidad es de  $\eta \cong 7$ , a voltajes mayores se pueden asignar valores mayores a 7, pero no es fácil distinguir claramente la condición de polarización a partir de la cual domina  $R_s$ . Para estas estructuras el mecanismo de conducción dominante es también tunelamiento. Como se señaló antes, el aumento en la corriente de saturación en muestras con TT indica que los centros de recombinación son un factor importante en los procesos de conducción de las estructuras. Los centros de defecto pueden estar presentes ya sea en la capa de SP o en la interface con el metal [31,35]. Por otra parte, los mejores valores para  $R_s$  fueron del orden de  $60 \Omega$  obteniéndose valores de  $400 \Omega$  en algunos casos. La  $R_s$  en nuestras estructuras fueron de al menos un orden de magnitud menor que los reportados por otros autores [22]. Como puede notarse de los resultados presentados y los publicados por otros autores, los valores de  $R_s$  están relacionados con el espesor y con las condiciones de preparación de las PSP. En función de los comportamientos señalados para las características I-V, un diagrama de bandas de energía de la estructura metal-SP se presenta en la Fig. 5.

En el esquema de la figura se indican los posibles estados de defecto en la película de óxido de silicio.

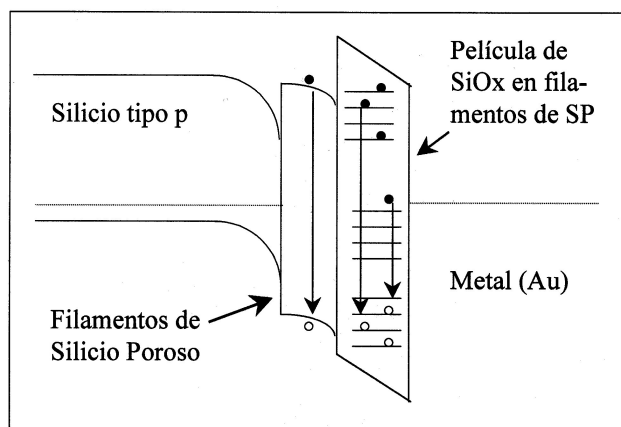


FIGURA 5. Diagrama de bandas de energía en equilibrio para la estructura metal-SP-Si(tipo p).

Considerando que los substratos de silicio son tipo p y que las PSP manifiestan una reducción notable en su conductividad, la emisión de electroluminiscencia (EL) se observó al aplicar polarización directa a las estructuras (potencial positivo en el substrato). Las características I-V para muestras que presentan emisión son similares a las de la Fig. 4 con TT. En muestras con TT se produce EL aplicando corrientes de polarización ligeramente mayores a 5 mA, la emisión se observó a simple vista y presenta una tonalidad amarillo-brillante. En general la intensidad de emisión es muy sensible al procedimiento de fabricación, en muestras sin TT no se observa emisión a corrientes de polarización menores de 50 mA.

Para muestras sin TT se observó emisión cuando la corriente se aumentó a valores ligeramente mayores de 50mA y ésta se mantuvo aplicada por varias horas. En este caso la intensidad de señal aumentó gradualmente hasta alcanzar una intensidad similar a la de muestras con TT. Simultáneamente al incremento en la intensidad de emisión, la corriente a través de la estructura disminuyó y se observó un incremento notable en el voltaje de encendido. Una vez que se estabilizó la corriente, la señal luminosa pudo observarse con niveles de corriente similares a las de las muestras con TT. Al examinar a los dispositivos en condición de emisión con un microscopio óptico, en las muestras sin TT se observaron puntos brillantes distribuidos uniformemente en toda la superficie del metal delgado. Se observaron también regiones microscópicas en un proceso continuo de “encendido y apagado”. Los efectos señalados producen emisión inestable. Para corrientes de polarización mayores a 50mA se observa un fuerte decaimiento en la señal de EL. Estos comportamientos se pueden asociar a la falta de homogeneidad y uniformidad a escala microscópica en la interfaz oro-SP. La inhomogeneidad puede provocar corrientes de focalización por campos eléctricos intensos, originando también cambios estructurales en la interfaz metal-SP y cambios en las propiedades fisicoquímicas de las películas que forman la estructura. Los efectos

indicados no se presentan en muestras con TT, en estas últimas al aplicar densidades de corriente moderadas se observa emisión uniforme en la región que tiene la metalización delgada.

En ambos tipos de muestras, para corrientes de polarización mayores a 500 mA, se produce un fuerte decaimiento de la señal de EL. Las muestras que fueron sometidas a TT a temperaturas mayores a 300°C presentaron emisión muy débil y no pudo observarse si las temperaturas eran mayores a 400°C.

La comparación de las características I-V para los dispositivos que fueron sometidos a TT, con las de aquellos que se mantuvieron en operación por periodos de tiempo prolongados a corrientes altas, indica que se producen cambios en la microestructura de las uniones metal-SP. La señal de EL en muestras con TT se mantuvo estable durante periodos de prueba de varias semanas, sin que se manifestaran cambios apreciables en sus características eléctricas.

En la Fig. 6 se incluyen los resultados de las mediciones de espectroscopía FTIR en dos muestras de SP, una de ellas recién preparada y otra a la que aplicó el TT usado para los DEL's. En los espectros se distinguen las señales de estructuras  $(\text{SiH}_2)_n$ , sus modos de vibración aparecen en  $630\text{cm}^{-1}$  y  $2110\text{cm}^{-1}$ . La señal en  $630\text{cm}^{-1}$  disminuye de forma apreciable después del TT. Otro cambio importante se manifiesta en los modos de vibración de las estructuras  $-\text{Si-O-Si}-$ . Para muestras recién preparadas, esta estructura presenta un modo de vibración intenso en  $1041\text{cm}^{-1}$  y señales más débiles en  $470$ ,  $708$  y  $840\text{cm}^{-1}$ . Las señales asociadas al  $\text{SiO}_x$  aumentan en intensidad y su ancho espectral aumenta también después del TT, lo cual sugiere que el espesor de la película de óxido de silicio en las PSP aumenta. En películas de óxido de silicio estequiométrico la señal dominante se localiza en  $1061\text{cm}^{-1}$  y la desviación de la estequiometría provoca un desplazamiento hacia números de onda menores. Las demás señales presentes en el espectro de FTIR son características del SP obtenido por anodización [32]. La señal marcada con A corresponde también a un modo de vibración de la estructura Si-O-Si en silicio poroso recién preparado. La señal marcada con B es el modo de vibración del  $\text{CO}_2$  presente en el ambiente de medición. En resumen, los cambios en las señales asociadas al  $\text{SiO}_x$  indican que los TT actúan oxidando las PSP y los cambios en la señal de  $(\text{SiH}_2)_n$  se pueden relacionar a un proceso de desorción de hidrógeno. Los cambios señalados están en concordancia con las modificaciones que se manifiestan en las características I-V de los DEL's.

En la Fig. 7 se presentan fotografías de la superficie de una muestra con un grupo de diodos metal-SP. En la Fig. 7a pueden observarse los motivos de oro que forman la unión metal-SP. En la Fig. 7b se presenta el mismo grupo de dispositivos pero con uno de ellos, el de la parte central, en condición de emisión.



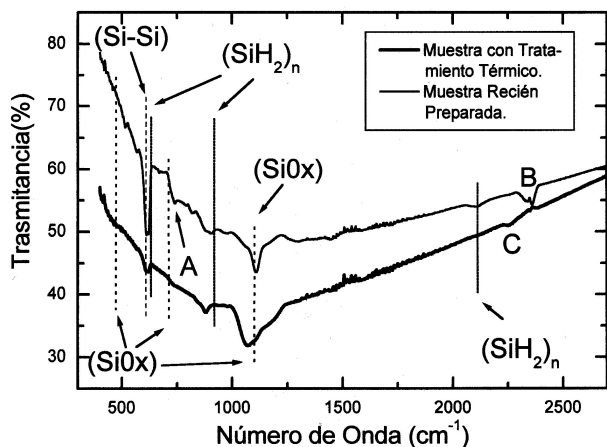


FIGURA 6. Espectros de FTIR tomados en dos películas de SP. a).-Muestra sin TT y b).-Muestra con TT.

En la Fig. 8 se incluyen los espectros de EL medidos en los DEL's para diferentes valores de la corriente de polarización. La intensidad de la señal de EL aumenta linealmente con la corriente de excitación y se satura a corrientes mayores

a 150 mA. El estudio detallado del comportamiento descrito está en curso, sin embargo se puede sugerir que la recombinación radiativa se produce en los centros localizados en la banda prohibida del SiO<sub>x</sub>.

Los espectros de EL son relativamente anchos y están centrados alrededor de los 550 nm, con una señal adicional cercana a los 580 nm. Si bien las señales de EL en los espectros no coinciden con las señales de FL incluidas en la Fig. 1, debe recordarse que las señales de FL en SP pueden aparecer en distintos intervalos de longitudes de onda. En particular, las señales de FL para películas de SiO<sub>x</sub> preparadas por depósito químico en fase vapor (CVD) están alrededor de 550 nm [33]. Para efectos de comparación, en la Fig. 9 se incluyen las señales de EL en los DEL's que estudiamos y las señales típicas de FL en películas de SiO<sub>x</sub> preparadas por CVD. Aunque el efecto de la película de oro en los espectros de emisión pueden influir en la forma del espectro de electroluminiscencia [34], consideramos que el origen de la señal de EL en nuestros dispositivos se produce en el óxido de silicio de la PSP.

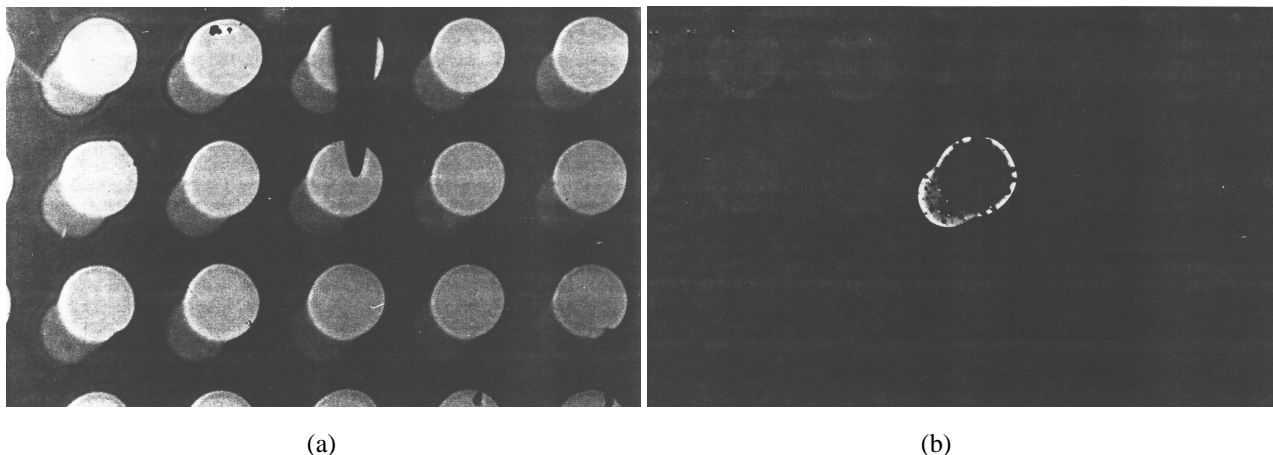


FIGURA 7. Fotografías de las estructuras metal-SP que conforman los LED's. En la Fig. 7a puede observarse un grupo de estructuras sin polarizar, y en la Fig. 7b se presenta el mismo grupo de motivos con uno de ellos (al centro) en condición de emisión.

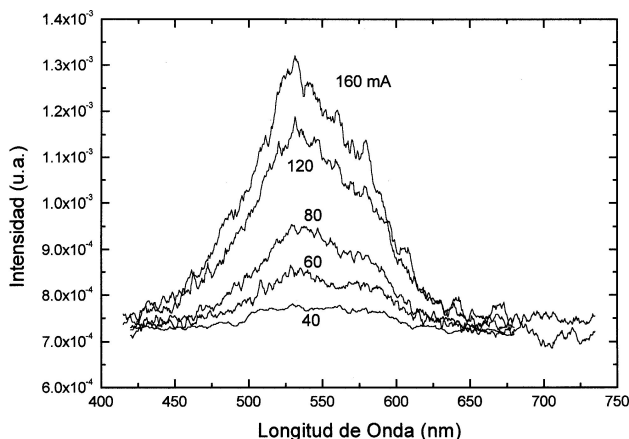


FIGURA 8. Espectros de electroluminiscencia a temperatura ambiente para LED's de silicio poroso.

#### 4. Conclusiones

Se fabricaron diodos electroluminiscentes basados en una estructura oro-silicio poroso. La emisión de los DEL's se observa en la región visible del espectro electromagnético. Se emplearon PSP con porosidad del 50%, las cuales poseen buena estabilidad mecánica y una señal intensa de FL con un ancho espectral a intensidad media de 200 nm.

La señal de FL en las PSP manifiesta un corrimiento hacia el azul, en especial cuando las películas de SP se expusieron a la luz UV en presencia de la humedad del ambiente. El origen del corrimiento se asocia a la oxidación y a la reducción del diámetro de los poros en la superficie de la película.

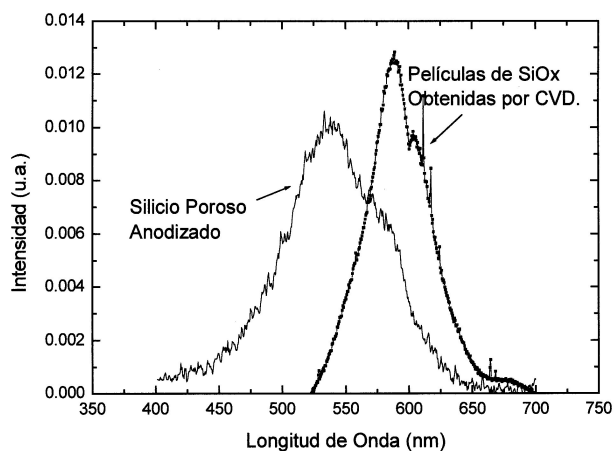


FIGURA 9. Espectros de electroluminiscencia en estructuras de silicio poroso y de fotoluminiscencia en películas de  $\text{SiO}_x$  preparadas por CVD.

La estructura de las señales de FL indica la participación de varias contribuciones, las cuales modifican la simetría de los espectros. La forma de estos es función de las condiciones de preparación y de los procesos de oxidación a que se somete el SP. En los espectros de FL, la emisión a longitudes de onda grandes se puede asociar a efectos de confinamiento cuántico por las dimensiones de los filamentos y en la región de longitudes de onda pequeñas la FL se debe al  $\text{SiO}_x$  que se forma en la superficie de los mismos.

En los mecanismos de conducción de las estructuras metal-SP se observa un fuerte predominio del tunelamiento auxiliado por centros de atrapamiento. El aumento en la corriente de saturación sugiere un incremento en la concentración de centros de defecto en las PSP.

La emisión EL en las muestras oro-SP se observó a simple vista, con una tonalidad amarillo brillante. En las mediciones de EL la intensidad de la señal aumenta con la corriente inyectada. Los espectros de EL presentan dos máximos, uno situado alrededor de los 550 y otro cercano a 580 nm. Los tratamientos térmicos a  $300^\circ\text{C}$  por 10 minutos estabilizan la emisión de EL, la operación de los DEL's por largos periodos de prueba no modifican radicalmente sus características I-V. Aun cuando los valores obtenidos para de  $R_s$  fueron relativamente pequeños, el desempeño de DEL's se ve limitado y es necesario reducirlos a los valores típicos de diodos comerciales.

### Agradecimientos

Este trabajo fue realizado con el apoyo parcial del CONACYT-México a través del proyecto No. 3202 PA. Los autores hacen un amplio reconocimiento a la valiosa colaboración al Departamento de Física del CINVESTAV-IPN y a la Ing. Marcela Guerrero Cruz por las mediciones FTIR. Los autores agradecen igualmente al Sr. Edmundo Rodríguez por su excelente trabajo de fotografía.

1. T.P. Kolmakova, V.G. Baru, B.A. Malakhov, A.B. Ormont and S.A. Tereshin, *JETP Letters*. **57** (1993) 410.
2. G.Barillaro, A. Diligenti, F. Pieri, F. Fuso and Allegrini, *Appl.Phys.Lett.* **78** (2001) 4154.
3. L. Tsybeskov, S. Sdattagupta, K.D. Hirschman and P.M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2058.
4. L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1046.
5. M.V. Wolkin, J. Jorne and P.M. Fauchet, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999)197.
6. T.I. Cox, A.J. Simons, A. Loni, P.D. Calcott, L.T. Canham, M.J. Uren and K.J. Nash, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 2764.
7. V. Alberts, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 6111.
8. P. Knápek, K. Luterová, J. Kocka, A. Fejfar, I. Pelant, J. Linnros and N. Lalic, *J. Luminescence.* **72-74** (1997) 992.
9. N.A. Hill and K.B. Whalley, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 1130.
10. G.C. John and V.A. Singh, *Phys. Rev. B.* **50** (1994) 5329.
11. T. Inokuma, Y. Wakayama, T. Muramoto, R. Aoki, Y. Kurata and S. Hasegawa, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 2228.
12. H-J. Lee, Y. H. Seo, D. -H. Oh, K. S. Nham, Y. B. Hahn, I. C.Jeon, E. -K- Suh, Y. H. Lee and H. J. Lee, *JAppl. Phys.* **75** (1994) 8060.
13. K. Katayama and F. Shimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L1001.
14. N. Nishikawa, Y. Miyake, E. Watanabe, D. Ito, K.S. Seol, Y. Ohki, K. Ishii, Y. Sakuraki and K. Nagasawa, *J. Non-Crystalline Solids.* **222** (1997) 221.
15. J. Linnros and N. Lalic, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 3048.
16. M. Ben-Chorin, F. Möller and F. Koch, *J. Appl. Phys.* **77** (1997) 4482.
17. J. Linnros, N. Lalic, P. Knápek, K. Luterová, J. Kocka and I. Pelant, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 833.
18. Severino Muñoz Aguirre, *Obtención y Caracterización de Silicio Dielectricamente Aislado y su Aplicación en un MESFET*, Tesis de Maestría, CINVESTAV-IPN, Depto. Ingeniería Eléctrica, 1995.
19. Jorge de la Torre y Ramos, *Estudio de Estructuras Basadas en Silicio Poroso para la Obtención de Electroluminiscencia*, Tesis de Maestría, CINVESTAV-IPN, Depto. Ingeniería Eléctrica, 1996.
20. W. Howard-Thompson, Z. Yamani, L. H. Abu-Hassan, J. E. Greene and Munirayef, *J. Appl. Phys.***80** (1996) 5415.
21. M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew and A. G. Cullis, *J. Cryst. Growth* **73** (1985) 622.
22. A. Halimaoui in, *EMIS Datareviews Series* No. 18. Ed. L.Canham (London, United Kingdom, 1997) p12.
23. P. Steiner, F. Kozlowski, M. Wielunski and W. Lang, *Jpn. J. Appl. Phys.***33** (1994) 6075.

24. K. Kontkiewics, A.M. Kontkiewics, J. Siejka, S. Sen, G. Nowak, A. M. Hoff, P. Sakthivel, K. Ahmed, P. Mukherje, S. Witanachchi and J. Lagowski, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 1436.
25. A.N. Trukin, M. Goldberg, J. Jansons, H-J. Fitting and I. A. Tale, *J. Non-Crystalline Solids* **222** (1998) 114.
26. X. Zhao, O. Schoenfeld, J. Kusano, Y. Aoyagi and T. Sugano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L649.
27. S. K. Gandhi, *VLSI Fabrication Principles*, (John Wiley & Sons) (1984) p.377.
28. E. V. Astrova, A. A. Levedev, A. D. Remenyuk and Yu.V. Rud, *Semiconductors* **29** (1995) 858.
29. X. Y. Hou, G. Shi, W. Wang, F. L. Zhang, P. H. Hao, D. M. Huang and X. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 1097.
30. S. Shih, K.H. Jung, D.L. Kwong, M. Kovar and J.M. White, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 1780.
31. S. Lazarouk, P. Jaruguiro, S. Katsouba, G. Masini, S. La Monica, G. Maiello and A.Ferrari, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1646.
32. C-H. Lin, S-C. Lee and Y-F. Chen, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 7728.
33. Y. E. Bravo-García, F. Chávez, P. Salazar and R. Peña-Sierra, *Proceedings of the II International Workshop. Optoelectronic Materials and their Applications*, La Habana-Cuba Nov. 1998. p.183.
34. P. Steiner, A. Wiedenhofer, F. Kozlowski and W. Lang, *Thin Solid Films*, **276** (1996) 159.
35. Gelacio Castillo Cabrera, *Estudio de los Mecanismos de Transporte en Silicio Poroso*. Tesis de Maestría, CINVESTAV-IPN, Depto. Ingeniería Eléctrica, (2000).