

Nanocristales de silicio en matriz de SiO₂ para aplicaciones fotónicas

R. FERRÉ, B. GARRIDO, P. PELLEGRINO, C. GARCÍA, J.R. MORANTE

Eme, Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, Martí i Franqués 1, 08028 Barcelona, España

En este trabajo describimos la tecnología y los materiales empleados en la fabricación de nanocristales de silicio (Si-nc) para obtener dispositivos luminiscentes usando procesos compatibles con la tecnología CMOS. Los nanocristales de Silicio se sintetizaron a partir de una implantación iónica sobre SiO₂ y un posterior recocido, consiguiendo una distribución de tamaños que varía desde 2.5 a 6 nm dependiendo de la dosis de implantación. Todas las muestras presentan una fotoluminiscencia ancha alrededor de 700-800 nm (rojo), que se desplaza fuertemente con el tamaño medio de los nanocristales. Las estructuras más eficientes presentan un tamaño promedio de 3 nm, con una densidad de 10¹⁹ cm⁻³. En cuanto a fotoluminiscencia, se ha hecho una estimación de las energías del gap, de las vidas medias (20-200 μs) y las secciones eficaces de absorción (10⁻¹⁵-10⁻¹⁶ cm²) en función del tamaño y de la pasivación de la superficie de los nanocristales. En estructuras tipo MOS con Si-nc se obtuvo electroluminiscencia muy fuerte y estable a temperatura ambiente. Las curvas I-V muestran que la corriente es debida puramente a un mecanismo de efecto túnel.

Palabras Clave: Silicio, nanocristales, fotoluminiscencia, electroluminiscencia, recocido

Silicon nanocrystals embedded in silicates for photonic applications

We describe in this work the development of both materials and technology approaches that have allowed us to successfully produce efficient and reliable LEDs by using only CMOS processes. Si nanocrystals (Si-nc) were synthesised in SiO₂ by ion implantation plus annealing and display average diameters from 2.5 to 6 nm. Wide photoluminescence around 700-800 (red) nm is present in all the samples. The most efficient structures have Si-ncs with average size of 3 nm and densities of 10¹⁹ cm⁻³. We have estimated band-gap energies, lifetimes (20-200 μs) and absorption cross-sections (10⁻¹⁵-10⁻¹⁶ cm²) as a function of size and surface passivation. From highly luminescent Si-nc, LEDs consisting of MOS capacitors were fabricated. Stable red electroluminescence has been obtained at room temperature and the I-V characteristics prove that the current is related to a pure tunnelling process.

Silicon, nanocrystals, photoluminescence, electroluminescence, anneal

1. INTRODUCCIÓN

Las estructuras formadas por nanocristales de Si en matriz de SiO₂ son ideales para aplicaciones optoelectrónicas y fotónicas debido a su luminiscencia intensa a temperatura ambiente, a su alta estabilidad química y térmica y su compatibilidad con los procesos de fabricación de la tecnología CMOS. Numerosos estudios han confirmado que se puede obtener fotoluminiscencia (PL) y electroluminiscencia (EL) de alta intensidad y sintonizables en longitud de onda, hasta incluso amplificación óptica. (1-6). La absorción óptica en estos sistemas es debida a una transición fundamental modulada por efectos de confinamiento cuántico y tiene lugar en el núcleo de los nanocristales, mientras que la PL consiste en una emisión ancha en el espectro del rojo o del infrarrojo cercano (7). Existe un consenso en el hecho que la interficie nanocristales-matriz juega un papel dominante en los mecanismos de emisión. Esta puede darse a través de estados radiativos en la superficie (8) o bien por la recombinación de un par electrón-hueco creado en el interior de los nanocristales o en sus alrededores (9). Recientemente hemos propuesto como posible vía de recombinación radiativa la asistencia de vibraciones Si-O en la interficie (10). Para aumentar el rendimiento radiativo es imprescindible suprimir los defectos no radiativos de la superficie de los nanocristales, sin afectar a los mecanismos de emisión. Para ello se puede efectuar un recocido en atmósfera de hidrógeno (11-12). Microscópicamente no se conoce del todo la naturaleza de este proceso, por lo que presentamos extensos resultados en recientes artículos (13-14).

Es difícil obtener recombinación radiativa a partir de un bombeo eléctrico en sistemas Si-nc/SiO₂. Algunos intentos han dado resultado, excitando directamente los nanocristales (5,15-16) o los defectos creados en SiO₂ con la implantación iónica (17-19), aunque de todas formas la inyección de portadores permanecía en el régimen Fowler-Nordheim, provocando degradación del dispositivo debido a la inyección de portadores calientes. Recientemente hemos presentado el modo de producir LEDs estables y eficientes basados en sistemas Si-nc/SiO₂ (20).

En este artículo explicamos la fabricación de dispositivos luminiscentes a partir de sistemas Si-nc/SiO₂. Presentamos un estudio de PL y de absorción óptica de los nanocristales en función de la dosis de implantación y del tipo de recocido realizado. También estudiamos cómo la densidad de defectos no radiativos está correlacionada con una disminución de la PL. En cuanto a EL, presentamos la característica I-V y el espectro de EL, relacionándolo con el de PL.

2. EXPERIMENTAL

Como material base se usa óxido térmico de silicio amorfo, con un grosor de unos 400nm, crecido sobre substrato de silicio. Las muestras fueron implantadas con iones Si⁺ a 150 keV, con dosis de hasta 3x10¹⁷ iones/cm². El exceso de Si en el pico de implantación varía entre el

1% y el 30%. Posteriormente se aplicó un recocido en N₂ a 1100 °C con tiempos de recocido desde 1 minuto a 16 horas. En algunas de ellas se realizó también un recocido en forming gas (95% N₂ + 5% H₂) a 450 °C entre 15 y 20 minutos. Para construir los dispositivos MOS se crecieron películas de SiO₂ con grosores de 20-40 nm. Para estudiar la inyección de carga a los nanocrisales utilizamos implantación simple a 15 eV. También se efectuaron implantaciones dobles a 15 keV y 25 keV para obtener perfiles planos de Si-nc en los LEDs. Las dosis de implantación en estos casos oscilan entre el 1% y el 15% de exceso de Si. Las muestras se recocían a 1100 en N₂ durante 4 horas. Para fabricar los LEDs se creó una capa fina de Al (15 nm) por evaporación. Los contactos traseros fueron hechos con InGa o laca de plata.

Las medidas de PL se realizaron a temperatura ambiente excitando las muestras con un láser de He-Cd (325 nm), detectando la emisión con un fotomultiplicador y usando técnicas de lock-in estándar. Los experimentos de resonancia electrónica de espín (ESR) se realizaron a temperatura ambiente con un campo oscilante a 9.1 GHz. Para determinar el tamaño de los nanocrisales se usó la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HREM). Las curvas I-V se midieron con un sistema de adquisición de datos Keithley 4200.

3. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS SI-NC EN MATRIZ DE SiO₂

La figura 1a muestra el diámetro medio de los nanocrisales (puntos: medido por HREM y líneas: simulado) en función del tiempo de recocido a 1100 °C, que aumenta lentamente con el tiempo. Este hecho concuerda con la teoría del "Ostwald ripening" (proceso de maduración de Ostwald) sobre el crecimiento de nanocrisales (14) y con el valor bajo del coeficiente de difusión del Si en SiO₂ (10⁻¹⁷ cm²/s a 1100 °C). Para un recocido a tiempo fijo de 16 horas, observamos que el diámetro no varía entre un 1% y un 10% de exceso de Si, pero hay un fuerte incremento desde 3 hasta 5.5 nm cuando el exceso de Si varía de 10% a 30%. Este hecho entra en contradicción con la teoría de Ostwald estándar, válida en el caso de sistemas diluidos y que predice un diámetro casi independiente del exceso de Si. Teniendo en cuenta efectos de proximidad de nanocrisales, desaparece el conflicto entre teoría y experimento.

La figura 1b muestra la evolución del máximo de intensidad de PL con la el exceso de Si. Las muestras observadas fueron recocidas 8 a 1100 °C en N₂, estando por lo tanto en plena fase de maduración. Vemos que para sistemas diluidos la intensidad crece con el exceso de Si, mientras que para sistemas no diluidos (20-30%) decrece. Este decremento se explica en base a: i) incremento de la densidad de nanocrisales, por lo que aumenta la autoabsorción óptica entre ellos; ii) un decremento de la intensidad del oscilador por nanocrisal y iii) pérdida de confinamiento debido a efectos de proximidad. En conclusión, la máxima eficiencia luminosa se encontró para excesos del 15% con un tamaño medio de 3 nm y una densidad de 10¹⁹ Si-nc/cm³.

La figura 2a muestra la posición energética en el espectro del pico de PL en función del exceso de Si. Podemos ver que el pico permanece a 1.75 eV hasta casi el 10%, con tamaños medios de 2-3 nm. Con excesos mayores, justo cuando el tamaño de los nanocrisales empieza a aumentar, el pico se desplaza a posiciones menos energéticas. Este cambio de posición se explica fácilmente con la teoría del confinamiento cuántico (tener nanocrisales mayores significa tener pozos cuánticos más anchos, y por tanto generar un gap más pequeño). El efecto de no cambiar el pico para bajos excesos está de acuerdo con la presencia de estados superficiales postulados por Wolkin et al. (8).

La figura 2b muestra la energía del gap obtenida a partir del espectro de excitación de fotoluminiscencia (PLE), la posición del pico

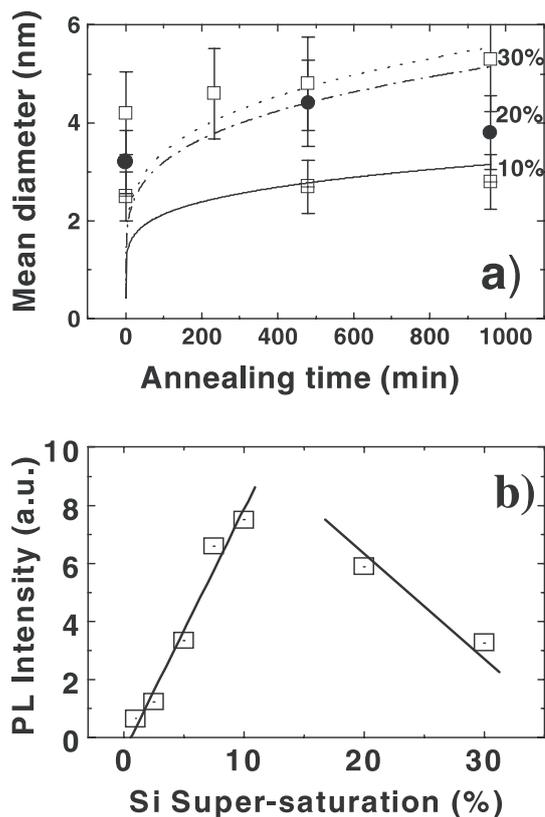


Figura 1. a) Valores experimentales (símbolos) y curvas simuladas para el diámetro medio en función del tiempo de recocido, exceso de Si parámetro; b) Intensidad de PL vs. exceso de Si.

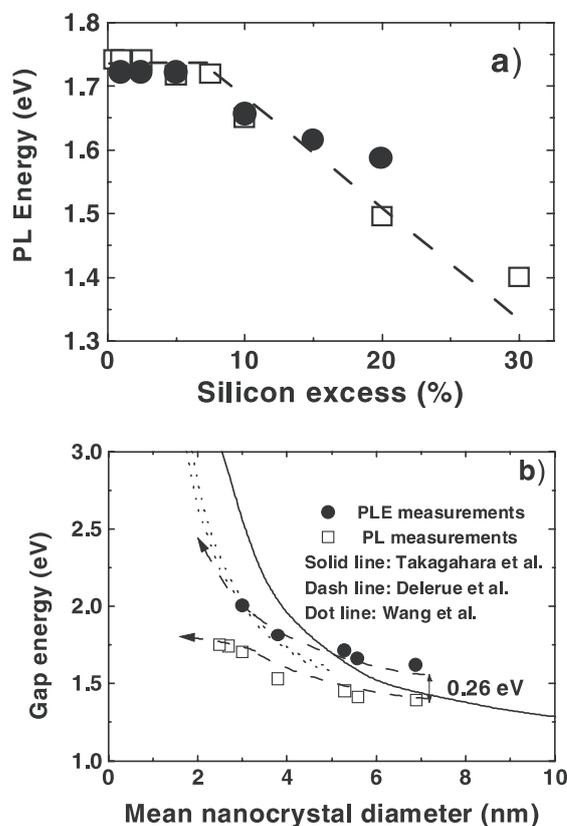


Figura 2. a) Evolución de la posición energética del pico de PL vs. exceso de Si; b) Energía del gap. Los símbolos son resultados experimentales de nuestro trabajo.

de la PL y la energía del gap obtenida a partir de cálculos teóricos, en función del diámetro medio de los nanocristales. Para diámetros mayores de 3 nm se observa un desplazamiento de Stokes (diferencia entre el gap y la emisión de PL) aproximadamente constante y de 0.26 ± 0.03 eV. Atribuimos este desplazamiento a la existencia de interacciones fonónicas entre pares electrón-hueco producidas en el interior del nanocrystal. En este caso sería la energía del fonón $E_p = 0.26/2$ eV = 0.13 eV, valor que concuerda con la energía de vibración del enlace Si-O, que es de 0.134 eV. Para una discusión más detallada ver (22).

Hemos investigado el efecto de la pasivación de la superficie con el aumento de la emisión de PL. La aparición de luminiscencia ocurre a partir de los pocos minutos de recocer la muestra, si bien aumenta considerablemente con el tiempo de recocido. Existe una correlación entre el aumento de la PL y la reducción de centros P_b a la interficie Si-SiO₂ medidos por ESR (Fig. 3a). El tratamiento en forming gas sirve para confirmar este fenómeno. Recocer a una temperatura de 450 °C en H₂ conduce directamente a una pasivación de los centros P_b . En la figura 3b se muestra cómo un tratamiento en forming gas durante una hora es equivalente a 16 horas a 1100 °C en N₂.

Para entender completamente los procesos de excitación y desexcitación, hemos medido las secciones eficaces de absorción y los tiempos de vida de la PL en función del tamaño de los nanocristales (22). En la figura 4a puede verse la vida media de la PL en función del tamaño de los nanocristales, obtenida a partir de ajustes de exponenciales "estiradas" de los transitorios de desexcitación. Para calcular las secciones eficaces de absorción por nanocrystal podemos ajustar el transitorio de

subida en función de la vida media de PL, o bien ajustando la dependencia de la intensidad de PL en estado estacionario (22). Obtuvimos resultados similares en ambos casos, mostrados en la figura 4b. La longitud de onda de excitación fue 457 nm. Interpretamos el resultado teniendo en cuenta que la sección eficaz de absorción puede escribirse como $\sigma(E) \propto g(E) f(E)$ donde $g(E)$ es la densidad de estados y $f(E)$ es la intensidad del oscilador de la transición óptica. El incremento de σ con el diámetro hasta 3 nm es consistente con el hecho que 457 nm no es una línea capaz de excitar los nanocristales más pequeños. Por otra parte, el descenso de σ a partir de 3 nm puede explicarse como una reducción de la intensidad del oscilador en los nanocristales más grandes. Este resultado concuerda por el comentado más arriba (ver Fig. 1b). Volvemos a encontrar que los nanocristales de 3 nm son los mas eficientes.

4. CARACTERÍSTICAS ELECTRO-ÓPTICAS DE LEDS BASADOS EN NANOCRISTALES DE SI

La figura 5a presenta los espectros de PL y EL para una misma muestra normalizados, siendo el último unas siete veces menor. En los dos espectros podemos ver un pico situado a 1.6 eV debido a la recombinación radiativa de portadores generados eléctrica- o ópticamente y posteriormente atrapados en los nanocristales. En el espectro de EL aparecen otras dos contribuciones a 1.8 y 2.3 eV debidas a defectos que aparecen en el SiO₂. Estas contribuciones también aparecen en la PL de muestras no implantadas (no mostrado).

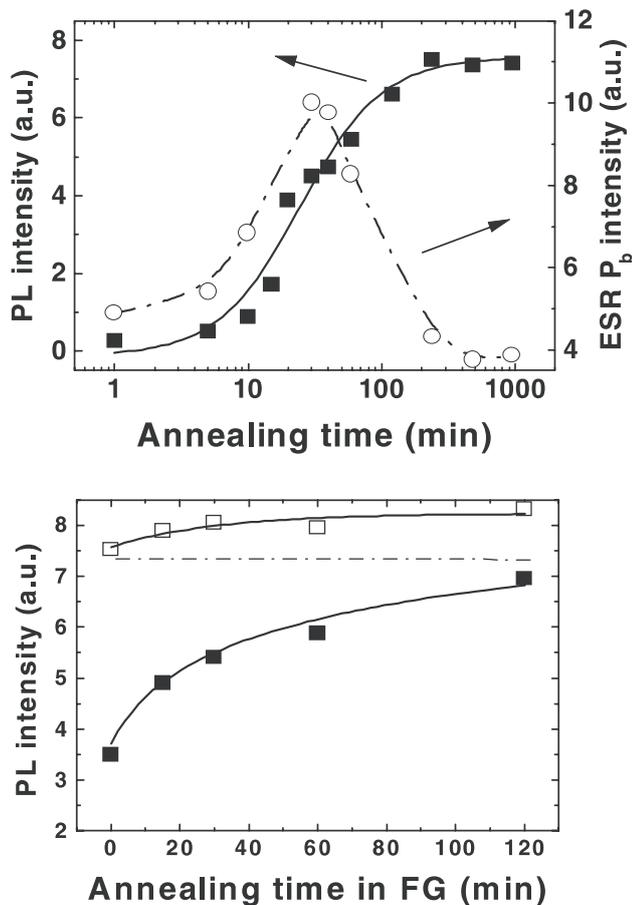


Figura 3. a) Correlación de la intensidad de PL con los centros P_b ; en los primeros minutos la concentración de estos centros crece; b) El tratamiento en forming gas apenas afecta a la intensidad de PL para muestras recocidas 8 horas en N₂, en cambio sí que aumenta la emisión de aquellas que sólo se recocieron 20 min.

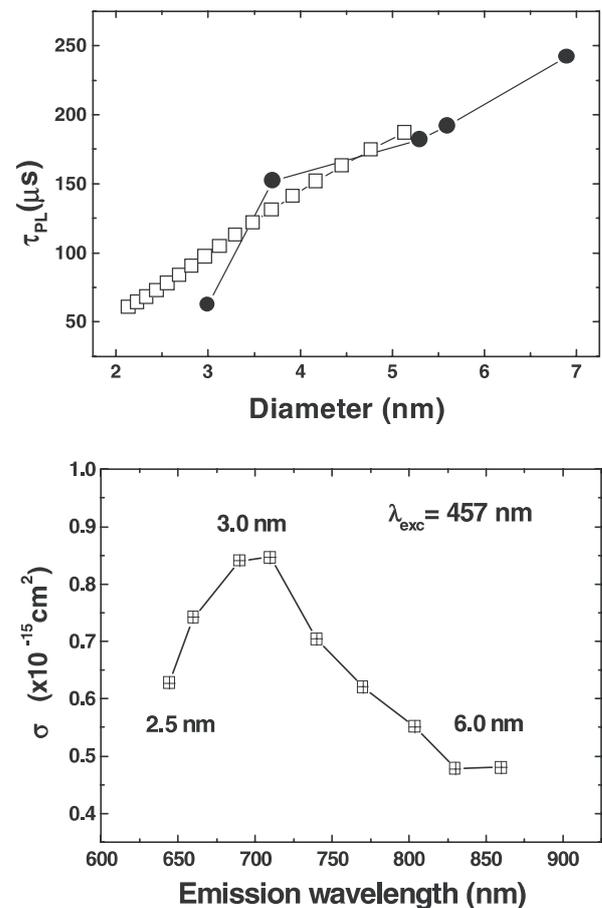


Figura 4. a) Vida media de la PL; b) Secciones eficaces de absorción vs. tamaño de Si-nc.

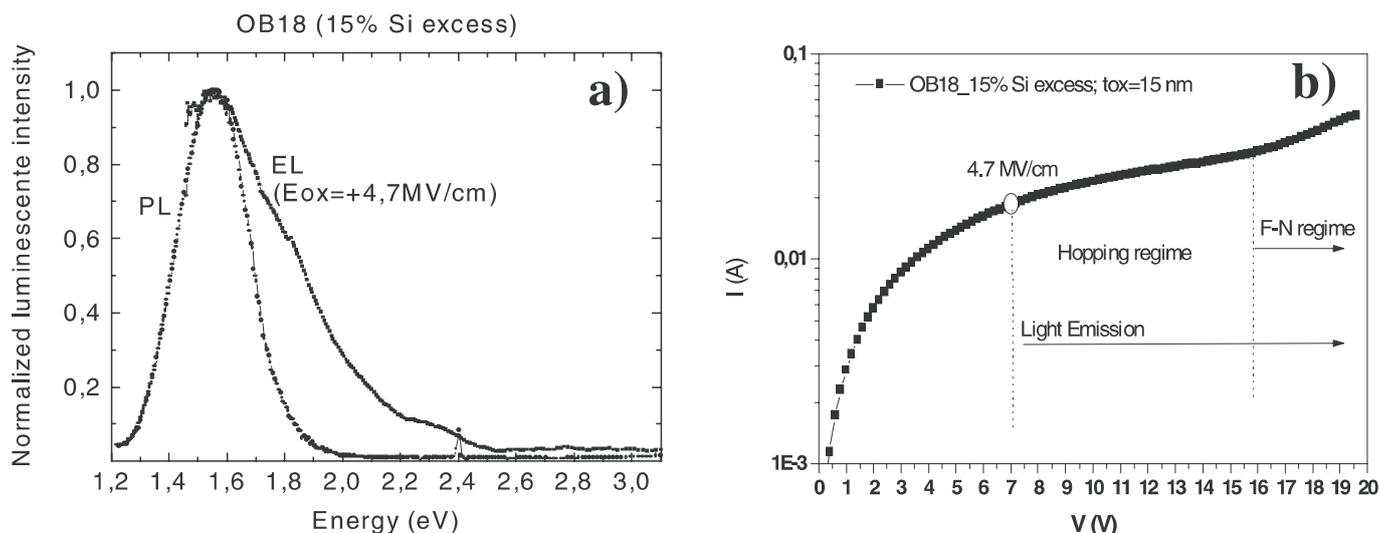


Figura 5 a) Curvas de EL y PL normalizadas para comparar; b) Regímenes de conducción para la EL.

La figura 5b muestra la característica I-V para el más eficiente de los dispositivos. La emisión empieza a voltajes bajos con un régimen de conducción túnel de los portadores. A altos voltajes (a partir de unos 10V) se entra en un régimen F-N y el dispositivo se degrada. Este resultado indica que la conducción se produce vía efecto túnel entre electrodos y nanocristales. Se ha comprobado que el proceso no es térmicamente activado, sino que es debido sobretodo a portadores fríos (no mostrado). Un estudio más extenso de las características eléctricas de los LEDs basados en nanocristales de Si se encuentra en (22)

BIBLIOGRAFÍAS

1. T.S. Iwayama, S. Nakao and K. Saitoh, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1814 (1994).
2. K.S. Min, K.V. Sheheglov, C.M. Young, H.A. Atwater, M.L. Brongersma and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2033 (1996).
3. P.F.Trowga, A.J. Kenyon and C.W. Pitt, *J. Appl. Phys.* **83**, 3789 (1998).
4. V. Vicinguerra, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona and C. Spinella, *J. Appl. Phys.* **87**, 8165 (2000).
5. G. Franzò, A. Riera, E.C. Moreira, M. Miritello, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P.G. Fallica and F. Priolo, *Appl. Phys. A* **74**, 1 (2002).
6. L.Pavesi, L.Dal Negro, C.Mazzoleni, G.Franzò and F.Priolo, *Nature* **408**, 440 (2000).
7. T. S. Iwayama, N. Kurumado, D.E. Hole and D.E. Townsend, *J. Appl. Phys.* **83**, 6018 (1998).
8. M.V. Wolkin, J. Jorne, P. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 197 (1999).
9. Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B* **53**, 13515 (1996).
10. B. Garrido, M. López, O. González, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante and C. Bonafos, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3143 (2000).
11. S. Guha, M.D. Pace, D.N. Dunn, and I.L. Singer, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1207 (1997).
12. S. Cheylan, R.G. Elliman, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1225 (2001).
13. M. Lopez, B. Garrido, C. García, P. Pellegrino, A. Perez-Rodríguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1637 (2002).
14. B. Garrido, M. Lopez, C. García, A. Perez-Rodríguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, *J. Appl. Phys.* **91**, 798 (2002).
15. N. Lalic, J. Linnros, *J. of Luminescence* **80**, 263 (1999).
16. P. Photopoulos, A.G. Nassiopoulou, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1816 (2000).
17. L. Rebohle, J. Von Borany, R.A. Yankov, W. Skorupa, I.E. Tyshenko, H. Frob, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2809 (1997).
18. H. Song, X. Bao, N. Li, J. Zhang, *J. Appl. Phys.* **82**, 4028 (1997).
19. T. Matsuda, M. Nishio, T. Ohzone, H. Hori, *Solid-State Electr.* **41**, 887 (1997).
20. J. de la Torre, A. Souifi, A. Poncet, C. Busseret, M. Lemiti, G. Bremond, G. Guillot, O. Gonzalez, B. Garrido, J. R. Morante, C. Bonafos, *Appl. Phys. A*, (in press).
21. C. García, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferré, J.A. Moreno, L. Pavesi, M. Cazzanelli and J.R. Morante, *Appl. Phys. Letters*, **82**, 1595 (2003).
22. Proceedings NATO of OASIS, WORKSHOP, TRENTO, 21-26/9/2002, (in press) (L. Pavesi et al (eds.), *Towards the First Silicon Laser*, 45-54).

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03