

FOTOLUMINISCENCIA BLANCA EN SILICIO POROSO INFILTRADO CON SEMICONDUCTORES II-VI

WHITE LUMINESCENCE IN POROUS SILICON EMBEDDED WITH II-VI SEMICONDUCTORS

C. DE MELO,^{a†} G. SANTANA,^b J. SANTOYO^c Y O. DE MELO^a

a) Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba. claudiadem@fisica.uh.cu[†]

b) Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universtaria, A.P. 70-360, Coyoacán 04510, México

c) Departamento de Física, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, CINVESTAV-IPN, A.P. 14-740, México D.F. 07360, México

[†] autor para la correspondencia.

(Recibido 11/03/2014; Aceptado 12/05/2014)

PACS: Porous materials, 81.05.Rm; II-VI semiconductors, 81.05.Dz; luminescence, 78.47.jd; Transmission electron microscopy (TEM), 68.37.Lp.

El estudio del proceso de llenado del silicio poroso (SP) reviste un particular interés por las potencialidades del mismo para la fabricación de dispositivos luminiscentes [1]. Los dispositivos emisores de luz en todo el visible son tema de investigación actual debido a sus aplicaciones en el campo de los ELBES (Emisores de Luz Blanca de Estado Sólido). Estos dispositivos necesitan de contactos no solo en la superficie externa del SP sino recubriendo todas las paredes internas que rodean los poros, de ahí la importancia del llenado de los mismos.

Nosotros proponemos, en este trabajo, realizar la infiltración de los poros mediante la técnica de crecimiento Vaporización Isotérmica en Espacio Cerrado (VIEC) [2]. Esta técnica ha sido empleada para la obtención de capas delgadas de compuestos semiconductores II-VI (ZnTe, CdTe, CdSe y CdZnTe) y ha demostrado su efectividad en la infiltración del SP y otras estructuras porosas como las membranas de alúmina.

El sistema de crecimiento empleado para la infiltración del SP consta de un bote de grafito que tiene dos compartimentos donde se colocan las fuentes elementales, Zn o Cd y Te separados por un orificio de purga que sirve para la desorción del material en exceso y evita la impurificación de las fuentes. La parte deslizante sirve como soporte para el porta-substrato y a la vez permite la exposición secuencial del mismo a las fuentes elementales a través de un actuador lineal programable (LA12 - PLC LINAK). Los crecimientos fueron realizados a una temperatura de 385 °C y en condiciones de alto vacío (presión de 5×10^{-2} Pa). Previo al crecimiento algunas muestras fueron tratadas químicamente en una solución de H₂O:HF (2:1) por 10 s. Los tiempos de exposición del substrato a las fuentes elementales variaron entre 15 y 60 s, el tiempo de purga fue de 5 s y el número de ciclos varió entre 4 y 15.

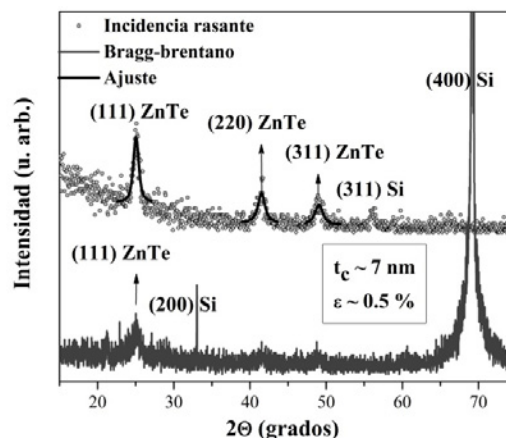


Figura 1: Patrón de R-x realizado a una de las muestras de ZnTe en la configuración de incidencia rasante (puntos grises) y Bragg-Brentano (curva gris). Ajuste realizado a los picos usando la función pseudo-voigt (curva negra).

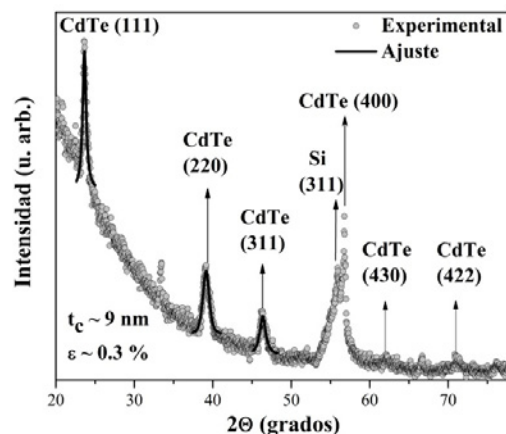


Figura 2: Patrón de R-x realizado a una de las muestras de CdTe en la configuración de incidencia rasante (puntos grises). Ajuste realizado con la función pseudo-voigt a los máximos de difracción (curva negra).

A las muestras se les realizó difracción de rayos x (R-x) en dos configuraciones: incidencia rasante y Bragg – Brentano (Fig. 1), con un difractómetro de polvo Siemens D-500. Los patrones de difracción obtenidos permiten confirmar la formación de CdTe y ZnTe dentro del SP. Se realizó un ajuste con la función pseudo-voigt a los máximos de difracción más intensos que corresponden a los planos cristalinos con índices de Miller (111), (220) y (311).

Para el estudio de la microestructura de las muestras se empleó el método de Langford [3]. A partir de los parámetros obtenidos del ajuste: ancho a la mitad del pico (FWHM), ángulo de Bragg (Θ) y η (peso de la componente lorentziana en el ancho total del pico), se determinó el ancho integral (β) de cada uno de los picos ajustados y las contribuciones lorentzianas (β_L) y gaussianas (β_G) al mismo. Finalmente se determinó el tamaño de dominio coherente (t_c) mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 1) y las micro-deformaciones no uniformes mediante la ecuación 2:

$$t_c = \frac{\lambda}{\beta_L \cos(\Theta)} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_G}{4 \tan(\Theta)} \quad (2)$$

donde λ es la longitud de onda correspondiente a la línea K_α del Cu.

En los gráficos de la Fig. 1 y la Fig. 2 aparecen los valores promedios obtenidos para cada muestra.

El tamaño de los granos de ZnTe y CdTe fue determinado de manera directa a través de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) realizadas a las muestras en un microscopio electrónico de alta resolución Jeol, a 200 kV y 110 μ A. En la Fig. 3 se muestran las imágenes tomadas a una de las muestras de ZnTe (a) y de CdTe (b) y se señalan algunos de los granos y su tamaño. Con los valores obtenidos de todas las imágenes se realizó un histograma que muestra la distribución de tamaño de grano en ambos casos (ver Fig. 4).

De las imágenes de TEM obtuvimos un valor promedio de tamaño de grano aproximadamente de 15 nm para el ZnTe y 17 nm para el CdTe y a partir del ajuste de los picos de R-x los valores de tamaño de dominio coherente fueron de 7 nm y 9 nm respectivamente. Estos valores más pequeños se deben a que cualquier defecto en los planos cristalinos dentro de los granos puede provocar que aunque estos sean más grandes los dominios coherentes dentro de los mismos tengan dimensiones menores.

Para la caracterización óptica de las muestras se realizaron mediciones de fotoluminiscencia (PL), utilizando un láser de He–Cd ($\lambda = 325$ nm, potencia de 16 mW). En ambas muestras se aprecia, en la región del borde (no infiltrada), la luminiscencia roja típica del SP (600 nm $< \lambda < 800$ nm) y en

la región del centro (infiltrada con ZnTe o CdTe) aparece una banda ancha en todo el rango visible (400 nm $< \lambda < 700$ nm).

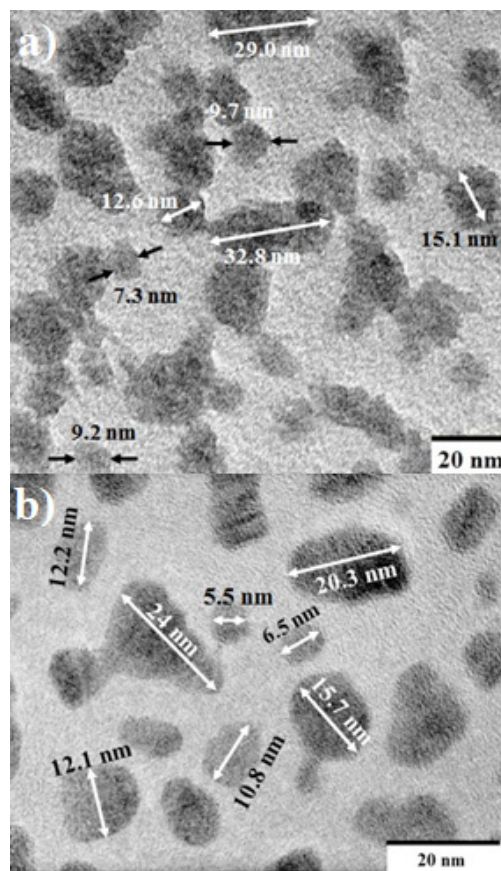


Figura 3: Imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) realizada a una de las muestras de: ZnTe (a) y CdTe (b).

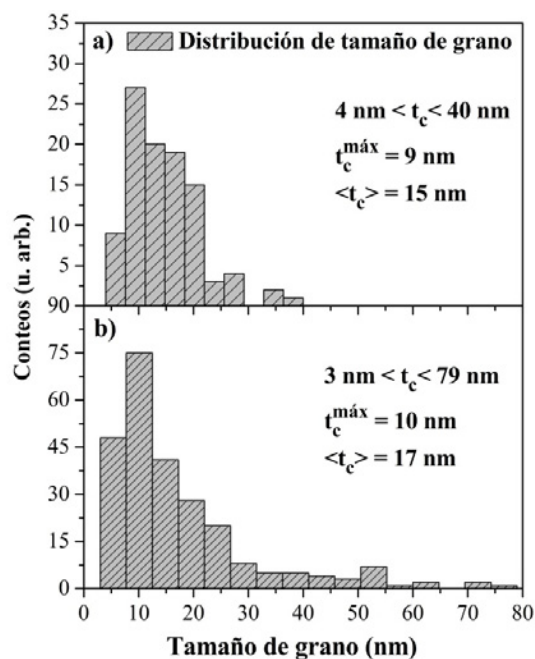


Figura 4: Distribución del tamaño de los granos, obtenida a partir de las imágenes de TEM realizadas a las muestras de: ZnTe (a) y CdTe (b).

Tanto la emisión roja del borde como la emisión blanca del centro se aprecian a simple vista cuando la muestra es iluminada con el láser de He–Cd.

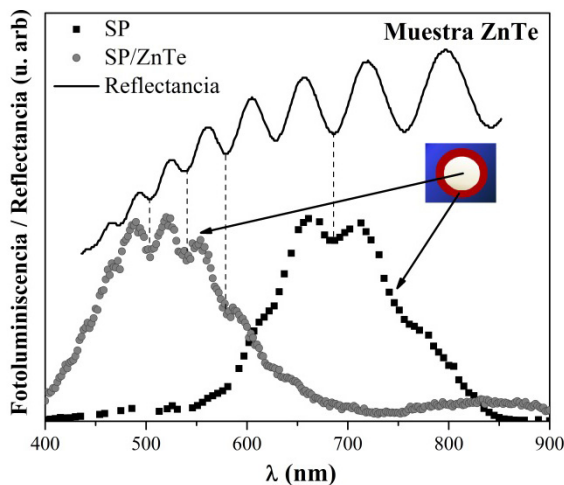


Figura 5: Fotoluminiscencia de una de las muestras de ZnTe en el borde (cuadros negros) y en el centro (círculos grises). La curva negra es el espectro de reflectancia de la muestra.

Ha sido observada luminiscencia blanca en muestras que han sido sometidas a ataques químicos posteriores [4], debido a que disminuye el tamaño de los nanocristales de silicio, lo que produce un corrimiento hacia el azul en la emisión. Sin embargo en la región del borde de la muestra que no fue infiltrada se observa la emisión roja típica de SP, a pesar de que toda la muestra fue sometida al ataque químico.

También ha sido observada emisión en el rango visible en muestras de SiO_2 ricas en carbono [5]. Como el bote del sistema de crecimiento donde se colocan las muestras es de grafito, la presencia de carbono en las mismas pudiera estar justificada. Sin embargo la región del borde (no infiltrada) es la que está en contacto directo con el grafito y muestra la emisión roja típica del SP. Además los mapeos de composición realizados a las muestras [6] no indican la presencia de cantidades apreciables de carbono.

La presencia de ZnO pudiera ser otra de las posibles causas de la emisión en el visible [7]. Sin embargo en los R-x no se observan picos correspondientes al ZnO.

El ZnTe y el CdTe por sí solos no pueden explicar la emisión a energías mayores que 2.26 eV en el caso del ZnTe ni mayores que 1.49 eV en el caso del CdTe. Sin embargo los nanocristales de ZnTe y CdTe que crecen dentro de los poros del SP con dimensiones nanométricas pueden ser los responsables de esta banda ancha en todo el visible ya que el confinamiento cuántico de los pares electrón-hueco resulta en un aumento del gap lo que produce un corrimiento en la emisión a energías mayores, que depende de la dimensión de los nanocristales.

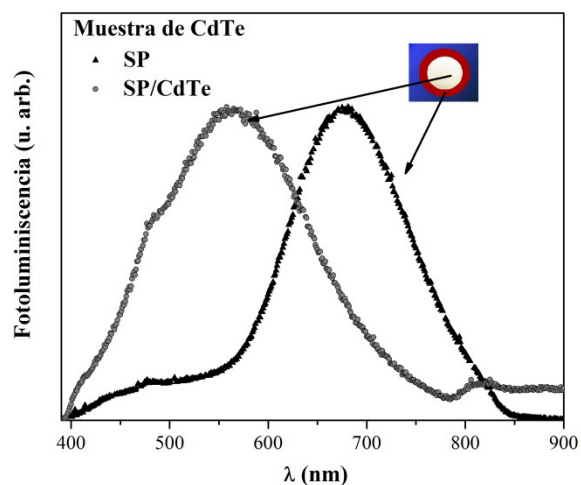


Figura 6: Fotoluminiscencia de una de las muestras de CdTe en el borde (puntos negros) y en el centro (puntos grises).

El confinamiento cuántico de los granos de ZnTe y CdTe parece ser la causa de la intensa luminiscencia observada en estas muestras. Las imágenes de microscopía parecen respaldar esta hipótesis ya que es posible observar granos de dimensiones menores que 10 nm. La gran variedad de tamaño de grano observada en las imágenes de TEM parece ser la causa del ancho de las bandas de emisión.

-
- [1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
 - [2] O. de Melo, E. M. Larramendi, *Rev. Cub. Fis.* **23**, 3 (2006).
 - [3] P. Dasgupta, *J. of Crystallography* **35**, 267 (2002).
 - [4] O. Bisi, Stefano Ossicini, L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1 (2000).
 - [5] A. V. Vasin, Y. Ishikawa, N. Shibata, J. Salonen, and V. P. Lehto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L465 (2007).
 - [6] C. de Melo, S. Larramendi, V. Torres-Costa, J. Santoyo-Salazar, M. Behar, J. Ferraz Dias, O. de Melo. *Micropor. and Mesopor. Mater.* **188**, 93 (2014).
 - [7] Y. G. Wang, S. P. Lau, X. H. Zhang, H. W. Lee, S. F. Yu, B. K. Tay, H. H. Hng, *Chem. Phys. Lett.* **375**, 113 (2003).