

Ciencia e Ingeniería de Materiales

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

"ESTUDIO DE LA ELECTROLUMINISCENCIA EN NANOCUMULOS DE SILICIO EMBEBIDOS EN UNA MATRIZ DE SiN_x"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA EN MATERIALES

PRESENTA I. FABIÁN ANDRÉS PULGARÍN AGUDELO

Tutor: Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón



MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedicatoria

A MI TIERRA; COLOMBIA Y TODA MI FAMILIA

A la memoria de mi padre Libardo Antonio.

En especial a mi madre Maria Fénix.

A mi abuela Rosa.

A mis hermanos: Herman, Alberto, Esperanza, Rubiela, Edilson, Eliecer, Claudia, Mariluz y Yeinny.

A mis Sobrinos: Juan Esteban, Mayerly, Andrés, Ximena, Maria Jose, Sofia y Santiago.

Agradecimientos

En primer lugar a la maxima casa de estudios que es la **Universidad Nacional Autónoma de México** que me permitió formarme y a este país y su gente que me han abierto sus puertas.

A mi asesor el **Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón** y a su proyecto **CONACYT 47303F** por el apoyo económico durante estos dos años de desarrollo de mis estudios de maestría.

A la Dra. Alejandra López Suárez y a su proyecto DGAPA, proyecto PAPIIT IN-101908 por el apoyo.

A los miembros de mi comité tutoral, Dr. Guillermo Santana Rodríguez y Dr. Juan Carlos Cheang Wong.

Al **Dr. Armando Ortiz Rebollo** por la preparación de los Substratos de Oxido de Zinc utilizados en este trabajo.

A **Marel** y su amistad; por su disponibilidad y apoyo incondicional a todas las actividades desarrolladas en este trabajo.

A Abdellah y al Dr. Guillermo por sus consejos y su disponibilidad para comentar y discutir resultados.

A mis sinodales: Dra. Moserrat Bisarro Sordo. Dr. Mayo Villagran Muniz. Dr. Jose Manuel Hernández Alcantara. Dr. Aaron Sánchez Juarez. Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón. por su tiempo, observaciones y sujerencias durante la revisión de esta tesis.

Al Instituto de Investigaciones en materiales de la UNAM, por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo de tesis en sus instalaciones.

Al personal del IIM que me colaboro.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, por la formación recibida.

A Lily, Gris y Ester por su apoyo a todos los trámites del posgrado.

A mis amigos y colegas; Mario, Ismael, Aduljay, Carlos.

A mis amigos que me han acompañado; Carolina, Yenny, Angela, Dago, Max, Sandro, Adriana Baez, Luis, Abdellah, Alejandra, Gris, Don Alfredo, Lily, Argelia, Rosa, Kicho, Barbara, Giovanna.

Y a todas las personas que alguna vez me han honrado con su amistad y aprecio: MUCHAS GRACIAS.

Índice general

Ín	dice g	general	iv
Li	sta de	e figuras	vi
Li	sta de	e tablas	viii
1	INT	RODUCCIÓN	1
	1.1	APLICACIONES DEL SILICIO Y EVOLUCIÓN: MICROELECTRÓNICA-NANOELECTRÓNICA-FOTONICA	1
	1.2	LIMITACIONES PARA EL DESARROLLO DE LA FOTÓNICA DEL SILICIO	2
	1.3	SISTEMAS DE BAJA DIMENSIÓN Y NANOCRISTALES DE SILICIO FOTOLUMINISCENTES .	4
	1.4	ANTECEDENTES DE DISPOSITIVOS ELECTROLUMINISCENTES. CAPA ACTIVA, SUBSTRATO Y METALIZACIÓN	5
	1.5	JUSTIFICACIÓN O VENTAJAS DE LA MATRIZ DE NITRURO DE SILICIO	6
	1.6	DESARROLLO DE DISPOSITIVOS ELECTROLUMINISCENTES CON SILICIO NANOESTRUCTURADO	7
	1.7	OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO	8
2	DES	SARROLLO EXPERIMENTAL	10
	2.1	OBTENCIÓN DE LA CAPA ACTIVA POR RPECVD	11
	2.2	PREPARACIÓN DEL CONTACTO CONDUCTOR TRANSPARENTE Y METALIZACIÓN	12
	2.3	EQUIPO DE CARACTERIZACIÓN. EL PERFILOMETRO. EL LASER DE He-Cd. FUENTE DE VOLTAJE. EL ESPECTROMETRO	14
		2.3.1 EL PERFILÓMETRO	14
		2.3.2 EL LASER DE He-Cd	15
		2.3.3 FUENTE DE VOLTAJE	15
		2.3.4 EL ESPECTRÓMETRO	16

ÍNDICE GENERAL

3	RES	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL DISPOSITIVO EL 1'				
	3.1	FOTO	LUMINISCENCIA	17		
	3.2	CARA	CTERÍSTICA I-V	20		
	3.3	ELEC	TROLUMINISCENCIA	22		
4	DIS	CUSIÓ	N DE RESULTADOS	28		
	4.1	MECA	ANISMOS DE CONDUCCIÓN EN CAPAS AISLANTES	28		
		4.1.1	TUNELAMIENTO A TRAVÉS DE UNA PELÍCULA DELGADA AISLANTE QUE SE ENCUENTRA ENTRE DOS CONTACTOS ELÉCTRICOS	28		
		4.1.2	EL EFECTO POOL-FRENKEL Y EL EFECTO SCHOTTKY	30		
		4.1.3	MECANISMO DE FLUJO POR CAMPO (FIELD EMISSION)	33		
	4.2 POSIBLES MECANISMOS DE INYECCION DE CARGA Y EMISIÓN DE LUZ EN LOS DISPOSITIVOS EL CON NANOCRISTALES DE SILICIO					
		4.2.1	APROXIMACIÓN POOL-FRENKEL	36		
		4.2.2	APROXIMACIÓN FOWLER-NORDHEIM	40		
		4.2.3	POSIBLES MECANISMOS DE EMISIÓN DE LUZ	43		
5	CO	NCLUS	IONES	45		
	5.1	CONC	LUSIONES GENERALES	45		
	5.2 TRABAJO FUTURO 46					
Bi	Bibliografía 47					

Lista de figuras

1.1	Diagrama energético del silicio. Se muestran las transiciones más importantes. Negra: absorción de un fotón mediante la transición indirecta asistida de un fonon; rojo: emisión de un foton mediante la transición indirecta asistida por un fonon; naranja: absorción de carga libre; verde: proceso de recombinación Auger.	3
1.2	Eficiencia cuántica externa de LEDs basados en silicio poroso obtenidos a lo largo de la década de los noventa	7
2.1	Esquema del sistema de deposito RPECVD empleado para la obtención de nc-Si embebidos en película delgada de SiN_X	11
2.2	Esquema del substrato empleado para el deposito de la capa activa del Dispositivo EL	13
2.3	Esquema de la evaporadora empleada para metalizar los contactos del dispositivo EL	13
2.4	Esquema físico del dispositivo EL	14
2.5	Perfil del contacto conductor transparente de $ZnO: Al$	14
2.6	Perfil de la capa activa de SiN_x : Cl	15
3.1	Esquema del sistema para medir PL utilizado en este trabajo	18
3.2	Espectro de fotoluminiscencia del dispositivo electroluminiscente, medido directamente sobre la capa activa que esta sobre el contacto conductor y el vidrio	18
3.3	Fotoluminiscencia sobre el contacto conductor (ZnO:Al)	19
3.4	Fotoluminiscencia de los nc-Si/S iN_X en el dispositivo electroluminiscente $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	19
3.5	Esquema de la polarización del dispositivo EL (polarización directa)	20
3.6	Característica I-V para el dispositivo EL	21
3.7	Característica J-V del dispositivo EL; obtenida en polarización directa después de haber sido sometido a polarización inversa	21
3.8	Esquema físico del sistema empleado para las mediciones de la electroluminiscencia	22
3.9	Espectros de electroluminiscencia del dispositivo en función del voltaje, tomados al incrementar el voltaje	23
3.10	Espectros de electroluminiscencia del dispositivo en función del voltaje, tomados al disminuir el voltaje	23
3.11	Intensidad integrada en función del voltaje, para el incremento y la disminución de la tensión	24

LISTA DE FIGURAS

3.12	Electroluminiscencia para polarización inversa del dispositivo	25
3.13	Intensidad integrada en función del voltaje para polarización inversa	25
3.14	Espectros de electroluminiscencia obtenidos después de haber polarizado el dispositivo inversamente y volverlo ha polarizar directamente	26
3.15	Intensidad electroluminiscente en función del voltaje, para los espectros de la figura 3.14	27
3.16	Intensidad electroluminiscente en función de la corriente para los espectros de la figura 3.14	27
4.1	Barrera de potencial para un sistema Metal- Película Delgada Dieléctrica-Metal. El ancho de la barrera a un nivel de energía E_X es $S_2 - S_1$ [1]	29
4.2	Tunelamiento basado en bajar barreras (a) Tunelamiento por efecto Pool-Frenkel (b) Tunelamiento por efecto Schottky [1]	31
4.3	Diagramas de banda de energía mostrando los principales mecanismos de conducción en (a) tunelaje directo (b) tunelaje Fowler-Nordheim (c) Efecto Schottky y (d) Efecto Pool-Frenkel. [2]	35
4.4	Representación esquemática de una matriz dieléctrica conteniendo nc-Si en una estructura MDS	35
4.5	Representación esquemática del tunelamiento Fowler-Nordheim y tunelamiento directo. En el primer caso los electrones son inyectados directamente de la banda de conducción del dieléctrico. En el segundo caso se tiene inyección bipolar de carga	36
4.6	Aproximación de la característica $J - V$ en polarización directa al mecanismo de conducción por efecto Pool-Frenkel	37
4.7	Aproximación de la característica $J - V$ en polarización inversa al mecanismo de conducción por efecto Pool-Frenkel	38
4.8	Característica $J - V$ en escala logarítmica con la respectiva aproximación $P - F$	39
4.9	Aproximación de la característica $J - V$ en polarización directa al mecanismo de conducción por tunelamiento Fowler-Nordheim	41
4.10	Aproximación de la característica $J - V$ en polarización inversa al mecanismo de conducción por tunelamiento Fowler-Nordheim	42
4.11	Característica $J - V$ en escala logarítmica con la respectiva aproximación $F - N$	42
4.12	Intensidad EL integrada contra voltaje, se observa que los datos experimentales son una buena aproximación de un comportamiento exponencial	43
4.13	Intensidad electroluminiscente en función de la corriente para los espectros de la figura 3.14	44

Lista de tablas

4.1	Procesos de Conducción Básicos en Matrices Dieléctricas	34
4.2	Constantes de la aproximación P-F para diferentes valores de ε_d	37
4.3	Valores físicos obtenidos de la aproximación P-F para diferentes valores de ε_d	38
4.4	Constantes de la aproximación P-F para diferentes valores de ε_d en polarización inversa $\ldots \ldots$	39
4.5	Valores físicos obtenidos de la aproximación P-F para diferentes valores de ε_d en polarización inversa	39

Capítulo 1 INTRODUCCIÓN

Por más de una década se ha estado estudiando cual será el material basado en silicio más competente como emisor de luz a temperatura ambiente para la creación de un circuito integrado operado opto-electrónicamente. Los materiales basados en silicio de baja dimensionalidad, poseen propiedades físicas que les permiten ser considerados los materiales más activos para llevar a cabo esta gran hazaña de ingeniería [3].El esfuerzo alrededor el mundo ha sido incrementado en el desarrollo eficiente de fuentes emisoras de luz basadas sobre silicio, el semiconductor incomparable en la arena de la microelectrónica. La eficiencia de la emisión de luz en el silicio permitirá la integración de la fotónica y la microelectrónica, ambas funciones dentro del mismo chip, esto abre la ruta hacia la era de la micro-fotónica [4].

Los mecanismos de luminiscencia en el silicio nanoestructurado comenzaron hacer investigados hace mas de dos décadas, cuando en 1984 DiMaria reporta electroluminiscencia en pequeños cúmulos de silicio embebidos en películas de dioxido de silicio [5]. Posteriormente en 1990 Canham siguiendo este mismo lineamiento, pero usando silicio poroso observa fotoluminiscencia [6]. Lo anterior despierta el interés en el estudio del silicio nanoestructurado debido a sus posibles aplicaciones en sistemas optoelectrónicos.

1.1 APLICACIONES DEL SILICIO Y EVOLUCIÓN: MICROELECTRÓNICA-NANOELECTRÓNICA-FOTONICA

La electrónica de los semiconductores es fuertemente dominada por la tecnología del silicio; los dispositivos basados en silicio constituyen más del 95 % de todos los dispositivos semiconductores vendidos en todo el mundo. Los microchips de silicio son fabricados a un bajo costo, y su predominio en esta industria se debe a factores tales como, su gran abundancia y disponibilidad en la corteza terrestre, sus buenas propiedades electrónicas, mecánicas y térmicas, los altos niveles de purificación y de control de su impurificación que se han alcanzado, las excelentes propiedades de aislamiento eléctrico con que se pueden preparar películas delgadas de compuestos de silicio como el óxido de silicio y nitruro de silicio. Circuitos integrados fabricados a base de estos semiconductores permiten controlar el flujo de electrones de un modo tal que existen numerosos de estos dentro de un mismo dispositivo generando una función especifica. Los microchips de silicio permiten el desarrollo de un gran numero de aplicaciones computacionales, telefonía

celular, y un sin numero de aparatos electrónicos de uso cotidiano.

Cada vez más se obtiene un aumento significativo en la velocidad de operación de los microprocesadores, y una reducción importante en el costo por bit; toda esta evolución de circuitos integrados basados en silicio, a conducido de manera natural y sorprendente a la tecnología llamada nanoelectrónica, en donde los tamaños de los dispositivos han alcanzado dimensiones nanométricas (< 100nm). Desafortunadamente, en estos niveles de miniaturización se presentan severas limitaciones en la velocidad de operación de los dispositivos nanoelectrónicos, debido a que las líneas de interconexión se vuelven muy largas y quedan muy cercanas entre sí, dando lugar a resistencias (R) y capacitancias (C) parásitas relativamente grandes, que introducen tiempos de retraso RC mayores que los tiempos de encendido o apagado de los dispositivos, así como un calentamiento excesivo por efecto Joule de los microprocesadores. Por otro lado, los dispositivos semiconductores están ya alcanzando dimensiones en donde dejarán de funcionar propiamente debido a cambios en sus propiedades electrónicas por efectos de confinamiento cuántico. Si estos chips de silicio se desarrollan de tal manera que el control de estos se haga por la emisión de luz, se abriría un camino hacia una nueva tecnología a muy bajo costo denominada optoelectrónica o microfotónica del silicio, cuyo objetivo es la integración en obleas de silicio, de dispositivos electrónicos y ópticos basados en el silicio. Por décadas se ha estudiado la peculiar estructura del silicio para hacer de este material una fuente coherente de luz típica de un láser. A la fecha, ya se ha logrado un cierto grado de integración optoelectrónica sobre obleas de silicio, ya que se pueden fabricar detectores ópticos de alta calidad de silicio, y ya son comunes los arreglos de detectores ópticos fabricados con dispositivos de carga acoplada (CCDs, del inglés charged-coupled devices). También es posible, mediante el empleo de películas delgadas de óxidos, nitruros y oxinitruros de silicio, de estequiometría variable, la construcción de guías de onda para la transmisión de las señales luminosas. Sustituir el clásico cableado de cobre en las computadoras por fibras ópticas (para la comunicación o guías de onda para el desarrollo de los chips) podría elevar significativamente los límites de velocidad y la cantidad de transferencia de datos. Instrumentos ópticos basados en chips de silicio podrían transferir archivos digitales a velocidades superiores a 10 Gigabits por segundo, actualmente limitada por la comunicación eléctrica [7].

1.2 LIMITACIONES PARA EL DESARROLLO DE LA FOTÓNICA DEL SILICIO

La integración completa de la óptica y electrónica requiere de fabricar diodos emisores de luz (LEDs, del inglés Light emitting diodes) y/o láseres de silicio, sobre la misma oblea de silicio que contiene detectores y dispositivos electrónicos. Como material de banda indirecta como se muestra en la figura 1.1, el silicio en bulto es conocido por ser ineficiente en la emisión de luz. Además, la baja brecha de energía prohibida(band gap) del silicio en bulto de aproximadamente 1.1eV, permite solamente emisión en el infrarrojo en lugar de una emisión en el visible. Por lo tanto, los dispositivos optoelectrónicos actuales son corrientemente construidos con otros componentes semiconductores que tienen una alta eficiencia en la emisión de luz, como el GaAS, etc. Estos compuestos semiconductores sin embargo, son inadecuados para la integración

barata y versátil en circuitos de silicio debido a problemas de desajuste de red y contaminación.



Figura 1.1: Diagrama energético del silicio. Se muestran las transiciones más importantes. Negra: absorción de un fotón mediante la transición indirecta asistida de un fonon; rojo: emisión de un foton mediante la transición indirecta asistida por un fonon; naranja: absorción de carga libre; verde: proceso de recombinación Auger.

La probabilidad de recombinación radiativa en el silicio es baja, porque el tiempo de vida electrón-hueco (e-h) es largo, del orden de algunos milisegundos, ya que para la recombinación radiativa se requiere la participación de un fonón. El problema es que mientras los electrones y los huecos están esperando que la recombinación radiativa se presente, se mueven y se encuentran un defecto o una trampa por lo que se presenta recombinación no radiativa. Típicamente los tiempos de recombinación no radiativa del silicio están del orden de los nanosegundos. La habilidad de un material de emitir luz es generalmente cuantificada por su eficiencia quántica interna que es la relación entre la probabilidad de que un par e-h excitado se recombine radiativamente y la probabilidad de que un par e-h excitado se recombine. En el silicio esta eficiencia tiene valores de aproximadamente $\eta_{PL} \simeq t_{nr}/t_r \simeq 10^{-9}/10^{-3} \simeq 10^{-6}$ [7]. Otros dos fenómenos reducen la eficiencia fotoluminiscente del silicio. El primero es un mecanismo de recombinación no radiativa en tres partículas donde un electrón excitado se recombina con un hueco y cede su energía de exceso a otro portador pero no como fotón, el otro portador es luego excitado a una alta energía mientras que comienza la recombinación e-h. Esta recombinación es activa cuando se tiene más de un electrón excitado en un mismo nanocristal, se llama recombinación Auger. Y el segundo fenómeno es ligado a la absorción de carga libre, portadores excitados absorben fotones. Este proceso agota la alteración de población de electrones, al mismo tiempo, aumenta la perdida óptica de amplificación sufrida por los fotones. A pesar de que la tecnología del silicio no permite una fácil integración con componentes ópticos por ser el silicio un pobre emisor de luz. Se a hecho un gran esfuerzo a resolver la inhabilidad del silicio para actuar como fuente emisora de luz tales como, cúmulos de silicio [5], silicio poroso (p-Si) [6], silicio dopado con erbio [8] y nanocristales de silicio [9]. Una vez que los dispositivos de silicio puedan ser hechos exhibiendo un alta electroluminiscencia (EL), el bajo costo y poderosos circuitos integrados opto-electrónicos de dispositivos de silicio se harán factibles [10].

1.3 SISTEMAS DE BAJA DIMENSIÓN Y NANOCRISTALES DE SILICIO FOTOLUMINISCENTES

El inicio de la investigación sobre la luminiscencia del silicio nanoestructurado comenzó en 1984 cuando DiMaria estudio la electroluminiscencia en pequeños cúmulos de silicio embebidos en película delgada de dioxido de silicio [5]. posteriormente Canham en 1990 [6] investigo las propiedades luminiscentes del silicio poroso (SP), obtenido tras realizar un ataque electroquímico en un substrato de silicio con ácido fluorhídrico, pero se demostró que el SP no era apropiado para ser utilizado como emisor de luz; a pesar de poseer excelentes características electro-ópticas no se logro resolver la inestabilidad y degradación de la luminiscencia. Lo anterior conllevó a una intensa actividad de investigación básica y tecnológica dirigida hacia la formación de nanocúmulos ó nanocristales de silicio (nc-Si) embebidos en películas delgadas de diversas matrices aislantes (principalmente SiO_2 , Si_3N_4 , SiO_X : H, Si_3N_X : H) mediante diversos procesos, y al estudio teórico-experimental de su estructura, composición, propiedades ópticas, electrónicas, etc. [10] [11]. Las propiedades luminiscentes del silicio nanoestructurado obtenido en estas matrices aislantes son similares a las del silicio poroso: una ancha banda de emisión a temperatura ambiente, cuya posición espectral depende del tamaño de los nanocristales de silicio. Las investigaciones realizadas han destacado las ventajas y desventajas comparativas del uso de óxido de silicio o nitruro de silicio como matriz para alojar nanocúmulos de silicio y fabricar dispositivos electroluminiscentes. Si las dimensiones de los nanocristales son de algunos nanometros se tiene un confinamiento cuántico de los portadores en los nanocristales [12]. Con esta aproximación:

- 1. Se maximiza el confinamiento de los portadores mejorando la probabilidad de recombinación radiativa.
- 2. Se desplaza el pico de emisión en el visible siendo este controlado por el tamaño de los nanocristales.
- 3. Se disminuye la absorción por portadores libres porque disminuye la longitud de onda.
- 4. Se aumenta la eficiencia en la emisión de luz porque se reduce la diferencia entre la constante dieléctrica del material y la del aire.

El origen de la luminiscencia en los nc-Si es todavía poco claro, algunos creen que proviene de la recombinación de los excitones (Los estados ligados de los pares electrón-hueco) confinados en los nc-Si. Otros sostienen un mecanismo de recombinación asistido por defectos donde la luminiscencia es el resultado de la recombinación de portadores interpolados en centros de recombinación radiativa que se forman por la interfase entre los nc-Si y el dieléctrico o simplemente en el dieléctrico. El mecanismo más probable para la luminiscencia en los nanocristales de silicio implica ambos procesos de recombinación: excitones para las emisiones que se dan cerca de los 800nm y portadores interpolados en sus interfaces en centros radiativos para las emisiones cercanas a los 700nm [7].

1.4 ANTECEDENTES DE DISPOSITIVOS ELECTROLUMINISCENTES. CAPA ACTIVA, SUBSTRATO Y METALIZACIÓN

Dentro de lo poco del estudio de la electroluminiscencia en nc-Si embebidos en matrices dieléctricas, son diversas las estructuras que se emplean para formar los dispositivos electroluminiscentes (EL). En estas estructuras EL se usan distintos tipos de substratos, tales como silicio de baja resistividad tipo n impurificado con fósforo y tipo p impurificado con boro y óxidos conductores transparentes utilizados como electrodos. El oxido de indio impurificado con estaño, conocido por sus siglas en ingles ITO (Tin-doped Indium Oxide) es muy utilizado como electrodo conductor transparente para formar estructuras EL. A la fecha solo se han reportado resultados sobre substratos de silicio tipo p y ITO [3] [10] [13] [14]. La elección de un determinado tipo de substrato conlleva a una determinada característica de la colección de luz en el dispositivo, además de influir en la inyección de carga en el dispositivo [3]. Los depósitos de la capa activa son realizados especialmente por técnicas de deposito de vapores químicos (CVD) especialmente por CVD asistido por plasma (PECVD) utilizando silano (SiH_4) y amonia (NH_3) como gases precursores, otras técnicas reportadas para generar la capa activa son ICP [10] y LCPECVD [15]. En general esta capa activa es un material dieléctrico en el cual están embebidos los nc-Si. Las dos matrices dieléctricas mas usadas son SiN_{X} [10] [13] [15] y SiO₂ [16] [17] [18], aunque se han reportado trabajos sobre matrices de nitruro de silicio hidrogenado $(SiN_X : H)$ y oxidado $(SiN_X : O)$ [14] [3]. Una parte muy importante para el funcionamiento del dispositivo EL es su metalización ya que de ésta se inyectan los portadores de carga; esta se puede hacer con diversos metales tales como aluminio, oro, plata, cobre etc., según su aplicación y la forma de colectar la luz en el dispositivo, siendo el aluminio el más utilizado para esta aplicación. Estos contactos son depositados por alguna técnica en particular, bajo las condiciones y características que la aplicación demande, además en algunos substratos tales como el silicio se hace necesario que haya un poco de difusión del metal en este para lo cual debe haber un posterior tratamiento térmico de sus contactos para favorecer el mecanismo de inyección de carga.

1.5 JUSTIFICACIÓN O VENTAJAS DE LA MATRIZ DE NITRURO DE SILICIO

A pesar de la gran cantidad de experimentos reportados sobre las propiedades PL de los nc-Si, solamente un pequeño grupo tiene reportes sobre las características de la electroluminiscencia de los nc-Si. Esto es principalmente porque la inyección de los portadores inducidos eléctricamente es más difícil que la óptica y/o la emisión de luz de las capas activas es absorbida en las capas de dopaje que es indispensable para la inyección de portadores en los diodos emisores de luz basados en silicio. Recientemente, la utilización de nanocristales en óxidos de silicio o matrices de nitruros ha demostrado que estos materiales son competitivos tanto para componentes activos, tales como emisores de luz controlados electrónicamente y ópticamente, así como pasivos, guías de onda y moduladores.

Los nanocristales de silicio dispersados en una matriz de SiO_2 han atraído un gran interés porque su band gap es amplio en comparación con el del silicio en bulto debido a efectos de confinamiento cuántico. Lo anterior demostrado porque intensa fotoluminiscencia fue observada a temperatura ambiente, su pico ubicado en la posición del azul, con una disminución en los tamaños de los nanocristales. Sin embargo, esta reportado que ha sido el enlace doble silicio oxigeno de los nc-Si en la matriz de SiO_2 que tienen niveles localizados en el band gap y emiten luz cerca del infrarrojo solamente en rangos de 700-900nm, incluso cuando la medida de los nanocristales fue controlado por debajo de los 2nm [19]. Park et al, observaron una fotoluminiscencia en el rojo y azul a partir de silicio amorfo en una matriz de nitruro de silicio, con esto se abre la posibilidad de una emisión en todos los colores basada en una estructura de silicio [20].

Recientemente alta eficiencia en la fotoluminiscencia, como también ganancia óptica y amplificación de luz ha sido realizada en sistema de nanocristales de silicio embebidos en matrices ricas en oxido de silicio [21]. Aunque en la fotoluminiscencia de estos sistemas se ha logrado un gran progreso, desafortunadamente la eficiencia en la electroluminiscencia de estos sistemas no es suficiente todavía para aplicaciones prácticas. Esto principalmente debido a las barreras de potencial extremadamente altas (8.5eV) del SiO_2 , las cuales inevitablemente limitan la eficiencia en la inyección de carga en el silicio nanoestructurado; debido a que éstas barreras originan una altura de barrera de potencial en los nc-Si/ SiO_2 relativamente alta (2.1-3.4 eV), que da lugar a altos voltajes de operación de los LEDs fabricados con nc-Si embebido en películas de óxido de silicio [11]. En años recientes mucho del esfuerzo de la investigación ha sido enfocado sobre las películas delgadas de nitruro de silicio amorfo debido a su fuerte emisión y sus relativamente bajas barreras para los electrones y huecos en comparación con la de oxido de silicio [20] [13]. En este sentido, el nitruro de silicio por tener una brecha prohibida menor (*bandgap* ~4-5 eV), da lugar a una barrera de potencial en los nc-Si/ Si_3N_4 menor (1.5-2.0 eV), lo cual permitiría en principio reducir los voltajes de operación de los LEDs fabricados con nc-Si embebidos en películas de los nc-Si/ Si_3N_4 menor (1.5-2.0 eV), lo cual permitiría en principio reducir los voltajes de operación de los LEDs fabricados con nc-Si embebidos en electrola en los nc-Si/ Si_3N_4 menor (1.5-2.0 eV), lo cual permitiría en principio reducir los voltajes de operación de los LEDs fabricados con nc-Si embebidos en películas de nitruro de silicio [11].

Estudios recientes señalan también ventajas del hecho de que los nc-Si embebidos en las matrices aislantes sean amorfos en lugar de cristalinos. Debido a que la energía de la brecha prohibida del silicio amorfo en bulto, a-Si (1.56 eV), es mayor que la del silicio cristalino en bulto, c-Si (1.16 eV). Se ha predicho que el a-Si es un mejor candidato para producir luminiscencia en el visible, sin necesidad de un confinamiento cuántico tan estricto, de acuerdo con la brecha prohibida de los nc-Si correspondiente

a cada caso, según el modelo de confinamiento cuántico: $E_{a-Siconfinado} = E_{a-Sibulto} + C/L^2 = 1.56\text{eV} + C/a^2$ para el a-Si, y $E_{c-Siconfinado} = E_{c-Sibulto} + C/a^2 = 1.16\text{eV} + C/L^2$ para el c-Si, donde *C* es la constante del confinamiento($C = 2.4eVnm^2$) y *a* es el tamaño de los nc-Si.

1.6 DESARROLLO DE DISPOSITIVOS ELECTROLUMINISCENTES CON SILICIO NANOESTRUCTURADO

La obtención de dispositivos emisores de luz a partir de silicio nanoestructurado es una de las estrategias que más éxito ha tenido en los últimos años. Todo comenzó con el estudio de la electroluminiscencia en cúmulos de silicio por DiMaria [5] en 1984, y posteriormente Canham en 1990 estudió las propiedades luminiscentes del silicio poroso (SP) [6], este trabajo genero una gran especulación en todo el mundo respecto a que se estaba a punto de lograr la integración optoelectrónica basada en el silicio, generando gran interés en la aplicación del silicio poroso en la tecnología de despliegues visuales (pantallas, señaladores, etc.), que requiere de dispositivos que emitan en el rojo, verde y azul. A pesar de lo anterior, las investigaciones tecnológicas subsecuentes indicaron que antes de poder concluir que el SP podía convertirse en la base para una tecnología optoelectrónica compatible con el silicio se deberían resolver varios problemas.

El problema de la estabilidad de la luminiscencia del silicio poroso (SP) fue identificado como uno de los más importantes por resolver ya que se encontró que la intensidad de luz emitida por una muestra fresca (recién anodizada) de este material se degradaba después de un cierto tiempo (disminuía su intensidad), e incluso se llegaba a extinguir, y lo mismo sucedía con los LEDs preparados con SP fresco.

No obstante, a lo largo de la década de los noventa se obtuvieron dispositivos emisores de luz a partir del silicio poroso con eficiencias cada vez mayores, evolución que se muestra en la figura 2.



Figura 1.2: Eficiencia cuántica externa de LEDs basados en silicio poroso obtenidos a lo largo de la década de los noventa

Otra de las fuentes utilizadas actualmente para crear dispositivos EL de silicio es a través del silicio dopado con Erbio. Este material es conocido por su uso en los amplificadores ópticos de las guías de onda, y a él

se debe el incremento actual en la capacidad de transmisión de las fibras ópticas. En estos amplificadores, una fibra óptica de cuarzo se dopa con iones Er^{3+} , cuya transición interna en 1.54 μm se explota para lograr la amplificación. Hasta hoy, siguiendo esta misma línea, se han obtenido LEDs de silicio dopado con Er que operan a temperatura ambiente. Con este sistema se han diseñado dispositivos emisores de luz MOS con eficiencias cuánticas mayores del 1%. Para los dispositivos de óxido de silicio subestequiométrico dopado con Er se han reportado eficiencias de alrededor del 10%, si bien todavía no resultan confiables.

El sistema de nanocristales de silicio (nc-Si) dopado con Er es muy prometedor para aplicarlo en láseres por diversas razones. Primero, el material activo (Er_{3+} en SiO_2) ya ha demostrado "lasing properties". Segundo, la tecnología para producirlo es compatible con el procesamiento CMOS. Tercero, ya se han demostrado LEDs con una enorme eficiencia, a pesar de todo esto uno de los grandes inconvenientes es que su emisión es en el infrarrojo, lo cual limitaría el número de sus aplicaciones.

Las limitaciones subsecuentes hacen del silicio nanoestructurado embebido en matrices dieléctricas de SiN_x y SiO_x una de las fuentes más competentes utilizadas actualmente para el desarrollo de dispositivos EL. Entre estos se encuentra incluido el uso de nanocristales de silicio para emitir luz visible como un LED [21]. Electroluminiscencia en sistemas de nitruro de silicio se ha alcanzado [3] [10] [22] [13] [14] [15], y mas recientemente, el funcionamiento de estos dispositivos ha sido mejorado por optimización de la estructura [23] [24]. Por lo general se ha usado PECVD y SiH_4/NH_3 ó SiH_4/H_2 como gases precursores, pero no se ha usado $SiCl_4/NH_3$; teniendo la ventaja con estos últimos de que los enlaces del silicio con los elementos halógenos (Si-Cl) son mucho más estables que los enlaces Si-H y por consiguiente se tiene una mejor estabilidad en las propiedades luminiscentes, de absorción óptica y conducción electrónica.

1.7 OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO

OBJETIVO GENERAL

Investigar la electroluminiscencia en nanocúmulos de silicio (nc-Si) embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio preparadas mediante técnicas RPECVD, usando *SiCl*₄ como gas precursor de silicio.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Crear una estructura electroluminiscente, en la cual su capa activa esta basada en nanocumulos de silicio embebidos en película delgada de Nitruro de Silicio depositada por el método RPECVD utilizando como fuente de gases precursores el $SiCl_4$ y NH_3 , y como contacto conductor transparente una capa de oxido de zinc impurificado con aluminio (ZnO:Al) depositada por pirosol.

Estudiar las características Corriente-Voltaje del dispositivo, y discutir posibles mecanismos de inyección

de carga y de emisión electroluminiscente.

Ver la característica de fotoluminiscencia del dispositivo.

Capítulo 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Existe una gran diversidad de técnicas para el crecimiento de películas delgadas de silicio nanoestructurado, tales como deposito químico de vapores (CVD) [25], CVD térmico a presión baja (LPCVD) [26], CVD asistido por plasma (PECVD) [27] [28], CVD asistido por plasma remoto (RPECVD) [29] [30], deposito por láser pulsado (PLD) [31], deposito físico de vapor por haz de electrones (EBPVD) [32], reacción de evaporación [33]. Se ha observado que las propiedades químicas y físicas de los nanocristales de silicio embebidos en una matriz dieléctrica de nitruro de silicio dependen del método de crecimiento y de los parámetros de depósito. La técnica más utilizada en la industria de la microelectrónica para depositar películas delgadas de nitruro de silicio es sin duda la CVD. En particular la PECVD ya que esta permite realizar depósitos a temperaturas bajas (menores a $400^{\circ}C$), lo cual permite el uso de una gran variedad de substratos. Además, con este método se pueden controlar fácilmente los parámetros de deposito y se obtienen películas uniformes, fácilmente reproducibles para diversas y multiples aplicaciones.

Las fuentes de los gases que se han usado para la obtención de nitruros de silicio por la técnica PECVD son diversas, como gases precursores de silicio SiH_4 , SiF_4 , SiH_2Cl_2 y $SiCl_4$; como fuente de nitrógeno N_2 y NH_3 . Un aspecto que destaca es que el gas fuente de silicio más comúnmente utilizado para producir nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de dióxido de silicio y nitruro de silicio, ha sido el silano (SiH_4), y que consecuentemente en la gran mayoría de los casos subsiste el problema de la estabilidad en las propiedades luminiscentes, de absorción óptica y conducción electrónica, debido a la incorporación de hidrógeno en las películas matriz ($SiO_X : H, SiN_X : H$) que alojan a los nanocúmulos [10] [11].

Debido a que los enlaces del silicio con los elementos halógenos (Si-Cl y Si-F) son mucho más estables que los enlaces S-H, recientemente se ha generado un creciente interés en el uso de fuentes halogenadas de silicio como el SiH_2Cl_2 y el $SiCl_4$ para el depósito por PECVD y RPECVD de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio [12] [34] [30] [29] [35] [28] [36] [27].

2.1 OBTENCIÓN DE LA CAPA ACTIVA POR RPECVD

El sistema empleado para la obtención de los nc-Si embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio estudiados en este trabajo fue el RPECVD [34]. El esquema para este sistema de depósito que fue diseñado e instalado en el laboratorio de películas delgadas del IIM hace mas de una década [37] [38] [39] se muestra en la figura 2.1.



Figura 2.1: Esquema del sistema de deposito RPECVD empleado para la obtención de nc-Si embebidos en película delgada de SiN_X

Este sistema consta de una cámara de vacío conectada en paralelo a dos sistemas de bombas de vacío; impulsora-mecánica (Roots-mecánica) para establecer un vacío primario en la cámara de depósito y efectuar la evacuación de los gases de desecho y Turbo-Molecular-Mecánica con el cual se realiza un alto vacío (10^{-6} Torr) para limpieza antes de cada proceso de depósito. En la parte superior de la cámara se encuentra un tubo de cuarzo de 22cm de largo por 5.5cm de diámetro, que tiene enrollada en su parte posterior una bobina que esta conectada a una fuente de radiofrecuencia (RF) de 13.56MHz para generar el plasma dentro del tubo. En la parte superior del tubo de cuarzo hay dos entradas de gases utilizados para introducir NH_3 y Argón en la cámara; el NH_3 se utiliza como fuente de Nitrógeno y el Argón para diluir y controlar la presión en la cámara. En la parte inferior del tubo se encuentran dos anillos con orificios para dispersar los gases dentro de la cámara; el *S iCl*₄ se utiliza como fuente de silicio y el H_2 para diluir. En la parte inferior de los anillos a aproximadamente 3cm se encuentra el calentador que sirve también como porta substratos, éste esta conectado a una resistencia que permite controlar la temperatura.

La capa activa del dispositivo EL se depositó utilizando el sistema RPECVD que se describió previamente, con el cual se depositaron diferentes espesores de película delgada de nitruro de silicio encontrando así un espesor óptimo para la capa activa de aproximadamente 80nm. Las condiciones de flujos de los gases precursores fueron, 5sccm de $SiCl_4$ como fuente de silicio, 40sccm de NH_3 como fuente de Nitrogeno y 20sccm de H_2 , a una presión total de la cámara de 300mTorr la cual se completó con un flujo constante de Argón, la temperatura del substrato fue de 200°C y la potencia RF de 200W. Estas condiciones fueron previamente estudiadas en el grupo para las cuales se encontró que eran las condiciones ideales con las que se obtiene una fuerte y estable fotoluminiscencia en el visible ocasionada por los nc-Si [34] [30] [29].

2.2 PREPARACIÓN DEL CONTACTO CONDUCTOR TRANSPARENTE Y METALIZACIÓN

Contactos trasparentes conductores a base de óxidos metálicos han sido ampliamente estudiados, uno de los más conocidos es el óxido de indio dopado con estaño (ITO), muy usado en películas para aplicaciones de electrodos conductores en displays de dispositivos emisores de luz, displays de cristales líquidos y en ventanas de celdas solares, debido a la combinación de sus propiedades. Como el indio es un elemento raro y además de que las películas de ITO son muy costosas; recientemente se han empezado a utilizar otras fuentes para contactos conductores como es el caso del óxido de zinc (ZnO) impurificado con elementos tales como el Boro, Aluminio, Galio e Indio. Ya que la producción de ZnO se hace menos costosa y abunda más, lo hace un gran candidato en las aplicaciones de contacto conductor transparente para reemplazar al ITO. Las películas de ZnO impurificado con aluminio (ZnO:Al) tienen un gap semiconductor que le permite muy buena transmisión óptica en el visible en la región de 400nm a 700nm [40]. Aun mas el ZnO:Al presenta una muy baja resistividad eléctrica, que es similar a la de las películas de ITO y recientemente se han estudiado sus propiedades eléctricas [41]. En este trabajo se empleó como contacto conductor el ZnO:Al depositado sobre substratos de vidrio por la técnica de Roció Pirólitico, la cual nos permite hacer depósitos de películas muy uniformes a presión atmosférica ideales para ser empleados como substrato para la capa activa del dispositivo EL. El espesor del contacto conductor fue de $2.5\mu m$. En la figura 2.2 se muestra el esquema para este.

La metalización de los contactos se realizó con aluminio, para esto se empleo una evaporadora térmica tradicional, cuyo esquema se muestra en la figura 2.3. En el caso de la evaporación de contactos de aluminio, es muy importante tener un buen sistema de vacío en el equipo ya que si no se logra llegar a un vacío de alrededor $10\mu Torr$ se puede sufrir una oxidación de estos con lo cual tendremos unos contactos de mala calidad y como consecuencia una mala operación del dispositivo.

Esta evaporadora consta de dos sistemas de vacío; uno de bajo vacío para realizar vacío previo en la cámara asistido sólo por una bomba mecánica la cual también sirve de apoyo a la bomba difusora y el sistema de



Figura 2.2: Esquema del substrato empleado para el deposito de la capa activa del Dispositivo EL



Figura 2.3: Esquema de la evaporadora empleada para metalizar los contactos del dispositivo EL

alto vacío compuesto por Difusora-Mecánica con el cual se alcanza el vacío necesario para la evaporación de los contactos en la cámara. La materia prima (Aluminio99.999%) se pone en un crisol de tungsteno el cual cierra un circuito eléctrico entre dos electrodos de bronce, por efecto Joule el crisol que porta el aluminio eleva su temperatura y funde la fuente de aluminio y la lleva a su punto critico, en este instante los vapores de aluminio se empiezan a desplazar a la parte superior de la cámara en donde chocan con la capa activa del dispositivo. Se emplea una mascarilla para definir la geometría y la región que se desea metalizar. Para el dispositivo en estudio en esta tesis se evaporaron contactos de aproximadamente 270nm de espesor con geometría circular de 3mm diámetro. En la figura 2.4 se muestra el esquema final del dispositivo EL.



Figura 2.4: Esquema físico del dispositivo EL

2.3 EQUIPO DE CARACTERIZACIÓN. EL PERFILOMETRO. EL LASER DE He-Cd. FUENTE DE VOLTAJE. EL ESPECTROMETRO

2.3.1 EL PERFILÓMETRO

Esta técnica permite analizar la topografía de una muestra mediante el desplazamiento de una punta de diamante a lo largo de una trayectoria rectilínea sobre su superficie. En esta tesis se utilizó la técnica de perfilometría para medir el espesor de la capa activa del dispositivo EL y el espesor del substrato. El equipo utilizado es un perfilómetro "Dektac IIA" cuya punta esta unida a un transductor que convierte los desplazamientos en señales eléctricas analógicas que posteriormente son transformadas a valores de altura vs desplazamiento.En las figuras 2.5 y 2.6 se muestra la perfilometria del contacto conductor transparente de ZnO : Al y de la capa activa de $SiN_x : Cl$.



Figura 2.5: Perfil del contacto conductor transparente de ZnO : Al



Figura 2.6: Perfil de la capa activa de SiN_x : Cl

2.3.2 EL LASER DE He-Cd

El láser de Helio Cadmio (He-Cd) es miembro de una familia de láseres relativamente económicos como el de helio neón (HeNe). los láseres de He-Cd poseen fuentes de salidas de longitudes de onda continua en el violeta (442 nm) y ultravioleta (325 nm). Debido a su excelente calidad de haz, el láser de He-Cd se ha utilizado ampliamente para aplicaciones de estereolitografía 3-D, así como para exposiciones holográficas, en relieve la holografía, en dominio de CDs, en la fabricación de rejillas de difracción, en la espectroscopia, en ensayos no destructivos, y micro-litografía. El elemento láser en los láseres de He-Cd es el cadmio. A temperatura ambiente, el cadmio es un metal. Para que se genere el láser, el metal debe ser evaporado de un reservorio y, a continuación, el vapor debe ser distribuido de manera uniforme por todo el gas en el láser. La distribución se realiza a través de un proceso llamado electroforesis. Para excitar los nanocristales del dispositivo EL estudiado en esta tesis se utilizo un láser He-Cd de la marca KIMMON con características de longitud de onda de 325, 442nm y dual 325/442nm, con una potencia de 30mW y 100mW, respectivamente.

2.3.3 FUENTE DE VOLTAJE

La carga eléctrica no fluye a menos que exista una diferencia de potencial. Para que haya una corriente constante se necesita una bomba eléctrica adecuada que mantenga la diferencia de potencial. Todo dispositivo que crea una diferencia de potencial se conoce como una fuente de voltaje. Las fuentes de voltaje suministran energía que permite que las cargas eléctricas se desplacen. La energía potencial por coulomb de carga disponible para los electrones que se desplazan entre las terminales de la fuente es el voltaje (llamado a veces fuerza electromotriz, o fem). El voltaje proporciona la "presión eléctrica" necesaria para desplazar los electrones entre las terminales de un circuito.

2.3.4 EL ESPECTRÓMETRO

Un espectrómetro óptico o espectroscopio, es un instrumento que sirve para medir las propiedades de la luz en una determinada porción del espectro electromagnético. La variable que se mide generalmente es la intensidad de la luz pero se puede medir también el estado de polarización, por ejemplo. La variable independiente suele ser la longitud de onda de la luz, generalmente expresada en nanómetros, aunque algunas veces pueda ser expresada en cualquier unidad directamente proporcional a la energía del fotón, como electrón-voltios. Se utilizan espectrómetros en espectroscopía para producir líneas espectrales y medir sus longitudes de onda e intensidades. Los espectrómetros conocidos con el nombre de espectroscopios se utilizan en el análisis espectroscópico para identificar materiales. Los espectroscopios modernos suelen utilizar una rejilla de difracción, ranuras móviles, y algún tipo de fotodetector, todo ello automatizado y controlado por un ordenador.

Capítulo 3

RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL DISPOSITIVO EL

La electroluminiscencia es un amplio fenómeno de conversión de energía eléctrica en energía luminosa. Lo que implica que la luminiscencia puede ser generada por activación eléctrica. Hay dos tipos de electroluminiscencia. Una de ellas es en la que no esta involucrada la inyección de carga de contactos eléctricos; generalmente se refiere a la electroluminiscencia clásica. El otro tipo es en la que se involucra la inyección de carga y generalmente se refiere como a una electroluminiscencia inyectada.

3.1 FOTOLUMINISCENCIA

La fotoluminiscencia (PL) es un proceso de emisión de luz que se observa en un material después de haber absorbido fotones de mayor o igual energía que el de su brecha prohibida (Gap), esta no es más que un proceso de emisión radiativo ocasionado por radiación electromagnética. Los fotones de excitación provienen de una fuente luminosa, como un láser o una lámpara. Estos inyectan electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia.

Los electrones inicialmente son inyectados a un estado superior en la banda de conducción posteriormente perdiendo energía y emitiendo fotones de una determinada energía y momento. El proceso inverso ocurre con los huecos.

El instrumento empleado como fuente de fotones para excitar la capa activa del dispositivo EL fue un láser de He-Cd, la fotoluminiscencia fue colectada por una fibra óptica que llevo la emisión al espectrómetro. El esquema utilizado se muestra en la figura 3.1. El espectrómetro fue un espectrofluorometro Fluoromax Spex que se encuentra en el laboratorio de caracterización de películas delgadas del IIM.

La fotoluminiscencia para el dispositivo EL se tomo como procede: primero se midió el espectro que aparece en la figura 3.2 el cual es la fotoluminiscencia sobre la capa activa que tiene como base el contacto conductor y el vidrio, los picos que se observan alrededor de 390nm y los dos que se encuentran entre 700nm y 730nm son plasmones(un plasmón es un cuanto de oscilación del plasma. El plasmón es la cuasipartícula



Figura 3.1: Esquema del sistema para medir PL utilizado en este trabajo

resultado de la cuantización de las oscilaciones del plasma, de la misma forma que un fotón o un fonón son cuantizaciones de ondas electromagnéticas y mecánicas. Por tanto, los plasmones son oscilaciones de la densidad del gas de Fermi, usualmente a frecuencias ópticas) del láser de He-Cd, ya que no se cuenta con un sistema de filtros para estos y por ser el dispositivo transparente se dificulta un poco la toma de un espectro sin estos porque se reflejan en la fotoluminiscencia medida.



Figura 3.2: Espectro de fotoluminiscencia del dispositivo electroluminiscente, medido directamente sobre la capa activa que esta sobre el contacto conductor y el vidrio

Suponiendo que este espectro tomado en la figura 3.2 tiene influencia de la fotoluminiscencia que existe en

el contacto conductor (ZnO:Al) [40]; se midió nuevamente la fotoluminiscencia pero esta vez a una zona donde solo esta el contacto conductor sobre el vidrio, el espectro para esta medida se muestra en la figura 3.3.



Figura 3.3: Fotoluminiscencia sobre el contacto conductor (ZnO:Al)

Al igual que en el espectro de la figura 3.2 aparecen los picos de emisión del láser pero se puede ver la forma de un pico de fotoluminiscencia alrededor de los 400nm el cual es típico del ZnO:Al [40].

Y por ultimo para obtener el espectro real de la fotoluminiscencia de los nc-Si/ SiN_X : Cl; al espectro de la figura 3.2 se le sustrajo el espectro de la figura 3.3, obteniendo la fotoluminiscencia que se presenta en la figura 3.4



Figura 3.4: Fotoluminiscencia de los nc-Si/ SiN_X en el dispositivo electroluminiscente

En este espectro podemos apreciar un pico máximo de fotoluminiscencia centrado alrededor de 430nm y un pequeño pico centrado alrededor de 780nm.

3.2 CARACTERÍSTICA I-V

La medición de corriente en función del voltaje se utiliza para caracterizar la estructura. Esta ayuda a crear un modelo eléctrico de la estructura con lo que se puede llegar ha estimar el ancho de la barrera de tunelamiento y los mecanismos de inyección. La polarización directa del dispositivo EL es la que se muestra en la figura 3.5



Figura 3.5: Esquema de la polarización del dispositivo EL (polarización directa)

En la figura 3.6 es mostrada la característica I-V para el dispositivo EL, en la parte de polarización directa para voltajes positivos se observa un comportamiento más exponencial y menos creciente que el observado en la parte de polarización inversa. Esta característica se logro después de haber hecho un burning (tratamiento realizado a los electrodos, que consistió en incrementar el voltaje en pasos de 0.5*V* en intervalos de tiempo de 5 minutos, esto para estabilizar la inyección de carga en el dispositivo), ya que se observo que al empezar la polarización del dispositivo por primera vez se notaba poca estabilidad en la corriente y como consecuencia si se incrementaba rápidamente la tensión se producía un rompimiento del dispositivo. La emisión de luz empezó a observarse en aproximadamente 12V, el máximo de voltaje al que se sometió el dispositivo fue de 16V.



Figura 3.6: Característica I-V para el dispositivo EL

Después de haber sometido el dispositivo a una polarización inversa y nuevamente volver a polarizar directamente se observo que el voltaje para la emisión de luz bajo significativamente, se observo a simple vista que era alrededor de 5V. Nuevamente fueron tomados los datos de I-V, para lo cual se obtuvo la curva que se muestra en la figura 3.7.



Figura 3.7: Característica J-V del dispositivo EL; obtenida en polarización directa después de haber sido sometido a polarización inversa

3.3 ELECTROLUMINISCENCIA

Estas medidas se tomaron bajo el esquema que se presenta en la figura 3.8, para inyectar electrones se utilizo una fuente de voltaje controlable de 0-40V con corriente limitada a 1A. La emisión de luz fue colectada por una fibra óptica que la dirigió al espectrómetro con el cual se obtuvieron los espectros que aquí se presentan.



Figura 3.8: Esquema físico del sistema empleado para las mediciones de la electroluminiscencia

Los primeros espectros que se tomaron al dispositivo EL son los que se presentan en la figura 3.9, se inició incrementando el voltaje en pasos de 0.5V aproximadamente cada 5 minutos hasta que se observó la emisión a ojo en aproximadamente 12V donde se empezaron a tomar los espectros sucesivamente siguiendo el incremento de 0.5V hasta 16V; hasta este valor porque ya se había tenido la experiencia en otros puntos de la muestra que por encima de éste ocurre un rompimiento dieléctrico.



Figura 3.9: Espectros de electroluminiscencia del dispositivo en función del voltaje, tomados al incrementar el voltaje

Al llegar al límite de tensión de 16V puesto al dispositivo, se tomaron nuevamente los espectros pero disminuyendo el voltaje en pasos de 0.5V hasta llegar a 12V, estos espectros son los que se muestran en la figura 3.10.



Figura 3.10: Espectros de electroluminiscencia del dispositivo en función del voltaje, tomados al disminuir el voltaje

El pico de emisión esta centrado alrededor de los 600nm, se observa en la figura 3.10 que a medida que aumenta la intensidad el pico de emisión se va corriendo un poco mas a la izquierda, cosa que no se puede ver en los espectros de la figura 3.9 ya que se aprecia en éstos que el dispositivo no había estabilizado totalmente su emisión de luz. Lo mismo sucede con la intensidad en donde no se observa un patrón tan definido en la diferencia como el que se nota en la figura 3.10.

Una característica que es importante observar es el comportamiento de la intensidad en función del voltaje, para ello se calculo el área bajo la curva de cada espectro, valor que se llamo intensidad integrada. En la figura 3.11 se muestran las relaciones para cuando se incrementó el voltaje y para cuando se disminuyó.



Figura 3.11: Intensidad integrada en función del voltaje, para el incremento y la disminución de la tensión

Es clara la diferencia que se observa en la figura 3.11, en donde se nota que la curva roja en comparación con la negra esta más definida y distribuida a una forma exponencial, la ecuación a la cual se aproxima está puesta en esta por la línea continua roja.

También se polarizo el dispositivo inversamente para examinar la emisión de luz en esta conexión, con lo que se observo que sí había una emisión esta vez menos intensa, los espectros son los que se muestran en la figura 3.12.

Estos espectros también se encuentran centrados alrededor de 600nm, la intensidad de la electroluminiscencia cambió poco a medida que se incrementaba el voltaje y se observo más bien una saturación de la intensidad de 12 a 14V, esta vez no se llego a los 16V como en polaridad directa porque se notaba un incremento mucho mayor en la corriente lo cual podría llevar a la destrucción del dispositivo. En la figura 3.13 se muestra la curva de intensidad electroluminiscente integrada en función del voltaje.



Figura 3.12: Electroluminiscencia para polarización inversa del dispositivo



Figura 3.13: Intensidad integrada en función del voltaje para polarización inversa

Después de polarizar el dispositivo en inversa, de nuevo se hizo en polarización directa esta vez se observo un cambio significativo en el dispositivo porque empezó la emisión de luz alrededor de 5V a diferencia de la primera vez que se polarizo en donde este era 12V. Los espectros de electroluminiscencia se empezaron a tomar a medida de que se incrementaba el voltaje en pasos de 1V, esto hasta llegar a 15V, no se llegó a 16V porque se observó una diferencia muy apreciable en la intensidad entre 14V y 15V y por lo tanto si se llegaba ha 16V podría haber un daño del dispositivo. Los espectros de electroluminiscencia para este caso

se muestran el la figura 3.14.



Figura 3.14: Espectros de electroluminiscencia obtenidos después de haber polarizado el dispositivo inversamente y volverlo ha polarizar directamente

En estos espectros el pico de emisión se encuentra centrado alrededor de los 600nm se observa mejor que en los espectros de la figura 3.10 el corrimiento del pico que hay de estos hacia longitudes de onda menores a medida que aumenta la intensidad. Las curvas de intensidad electroluminiscente en función del voltaje y de la corriente se presentan en las figuras 3.15 y 3.16.



Figura 3.15: Intensidad electroluminiscente en función del voltaje, para los espectros de la figura 3.14



Figura 3.16: Intensidad electroluminiscente en función de la corriente para los espectros de la figura 3.14

Capítulo 4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Existen diversos mecanismos de activación de la EL, dependiendo del tipo de estructura EL. La electroluminiscencia inyectada, algunas veces descrita como electroluminiscencia extrínseca, es aquella en donde los electrones y huecos que participan de la recombinación radiativa son generados por inyección de carga a través de contactos eléctricos. Este tipo de EL normalmente se da en uniones p-n, sobre las cuales se basan los diodos emisores de luz (LED) y láseres semiconductores. Pero muchos materiales luminiscentes, como cristales moleculares y compuestos de los grupos II-VI con los cuales no se pueden generar uniones p-n, requieren de otros métodos de inyección de carga y de activación de la EL, tales como ionización por impacto de electrones energéticos. Para discutir los posibles mecanismos de activación de la EL en nuestra estructura es necesario discutir los mecanismos de conducción en aislantes.

4.1 MECANISMOS DE CONDUCCIÓN EN CAPAS AISLANTES

4.1.1 TUNELAMIENTO A TRAVÉS DE UNA PELÍCULA DELGADA AISLANTE QUE SE ENCUENTRA ENTRE DOS CONTACTOS ELÉCTRICOS

Si un material aislante que se encuentra entre dos contactos eléctricos conductores es suficientemente delgado ó contiene un gran numero de imperfecciones, o ambos, se somete a un campo eléctrico, los electrones pueden tunelar directamente de un electrodo a otro, con lo que se da origen a una corriente involucrándose una movilidad de carga en la banda de conducción o de valencia del material aislante. La característica corriente-voltaje depende de los procesos de fabricación de esta película delgada aislante y particularmente, de las propiedades de la interfase entre el aislante y los electrodos. En adición, estas características dependen de las propiedades intrínsecas de la película delgada dieléctrica y las funciones de trabajo de los electrodos metálicos. Haciendo un análisis generalizado de las barreras de potencial de esta estructura, se ha considerado que muchos de los fenómenos de tunelamiento en dieléctricos son de naturaleza unidimensional. Considerando la barrera de potencial para el tunelamiento extendida en la dirección χ , las componentes para los momentos de los electrones en las direcciones y y z son normales a la dirección del flujo de la corriente por lo que pueden ser consideradas no influyentes. Entonces, la

probabilidad de que un electrón en un nivel energético E_X pueda penetrar la barrera de potencial de altura $\psi_T(x)$ y ancho $S_2 - S_1$ como se muestra en la figura 4.1 puede ser calculada por el método de aproximación conocido como**WKBJ** (Wentzel-Kramers-Brillouin-Jeffreys). Usando este método puede mostrarse que el numero de electrones tunelados por segundo del electrodo 1 al electrodo 2, como se muestra en la ecuación 4.1, esta dado por

$$N_{1} = \frac{4\Pi m}{h^{3}} \int_{0}^{E_{m}} D_{T}(E_{x}) dE_{x} \int_{0}^{\infty} f(E) dE_{r}$$
(4.1)

donde $D_T(E_X)$ es la probabilidad de que un electrón en un nivel de energía E_X pueda penetrar la barrera de potencial de altura ψ_T y f(E) la función de distribución de Fermi-Dirac.

El numero de electrones tunelados por segundo del electrodo 2 al electrodo 1 esta dado por





Figura 4.1: Barrera de potencial para un sistema Metal- Película Delgada Dieléctrica-Metal. El ancho de la barrera a un nivel de energía E_X es $S_2 - S_1$ [1]

La densidad de corriente debido al flujo neto de electrones del electrodo 1 al electrodo 2 a través del gap de la película dieléctrica esta dada por

$$J = q(N_1 - N_2) = \int_0^{E_m} D_T(E_x) \xi dE_x$$
(4.3)

Donde E_m es la energía máxima de los electrones en el electrodo, $D_T(E_X)$ es la probabilidad de que un electrón en un nivel de energía E_X pueda penetrar una barrera de potencial de altura $\psi_T(x)$ y de ancho $S_2 - S_1$. Esta probabilidad esta derivada de las bases de la aproximación WKBJ, dada por

$$D_T(E_x) = exp\left(-\frac{4\Pi}{h}\int_{S_1}^{S_2} \left[2m\left(\psi_T(x) - E_x\right)\right]^{\frac{1}{2}} dx\right)$$
(4.4)

 ξ es llamada generalmente función suplementaria, y ξdE_X representa la diferencia entre el numero de electrones teniendo energías en los rangos de E_X y $E_X + dE_X$, incidente sobre un lado por segundo por unidad de área, y los incidente del lado opuesto de la barrera.

El desarrollo y análisis de lo anterior [1] para obtener la expresión

$$J = \frac{4\pi mq}{h^3 c_1} exp(-b_1) \left[1 - exp(-c_1 V)\right] \frac{\pi c_1 kT}{S en(\pi c_1 kT)} paraT > 0$$
(4.5)

Donde b_1 y c_1 dependen de los valores que definen el perfil de la barrera de potencial.

4.1.2 EL EFECTO POOL-FRENKEL Y EL EFECTO SCHOTTKY

El efecto Pool-Frenkel, nombrado algunas veces como el efecto Schottky interno, que puede explicarse porque los mecanismos de este efecto están asociados con la excitación térmica asistida por el campo (o destrampamiento) de electrones o huecos atrapados, lo cual es muy similar al efecto Schottky en la emisión termoiónica. El efecto de un campo aplicado bajando la barrera de potencial para que un electrón atrapado escape en un modelo unidimensional se muestra en la figura 4.2-a, el cual es muy similar al de la figura 4.2-b. Ambos efectos se deben a la interacción coulombiana entre el electrón que esta escapando y una carga positiva, pero difieren en que la carga positiva es fija por la barrera de atrapamiento Pool-Frenkel, mientras que la carga positiva es una imagen de carga móvil en la barrera Schottky. El resultado en el decaimiento de la barrera por el efecto Pool-Frenkel es muy similar al ocasionado por el efecto Schottky.

Un estimado del decaimiento de la barrera de potencial debido al efecto Pool-Frenkel es

$$\Delta E_{PF} = \left(\frac{q^3 F}{\pi \varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} = \beta_{PF} F^{\frac{1}{2}}$$
(4.6)



Figura 4.2: Tunelamiento basado en bajar barreras (a) Tunelamiento por efecto Pool-Frenkel (b) Tunelamiento por efecto Schottky [1]

donde β_{PF} es la constante Pool-Frenkel

$$\beta_{PF} = \left(\frac{q^3}{\pi\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{4.7}$$

Y para el efecto Schottky tenemos que

$$\Delta\phi_B = (\phi_m - \chi) - \phi_B = \left(\frac{q^3 F}{4\pi\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} = \beta_{SC} F^{\frac{1}{2}}$$

$$\tag{4.8}$$

donde β_{SC} es llamada la contante Schottky

$$\beta_{SC} = \left(\frac{q^3}{4\pi\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{4.9}$$

Vemos que la ecuación 4-6 difiere de la 4-8 por un factor de 2, porque la fuerza coulombiana atractiva para el electrón es $\frac{q^2}{4\pi\varepsilon(r_{PF})^2}$ para el efecto Pool-Frenkel, y $\frac{q^2}{4\pi\varepsilon(2X_m)^2}$ para el efecto Schottky. Entonces, el efecto Pool-Frenkel es efectivo solamente para trampas que son neutras cuando están llenas y que están positivamente cargadas cuando están desocupadas. Estas Trampas que son neutras cuando llenas y cargadas cuando desocupadas no manifestarían este efecto a falta de interacciones coulombianas.

Muchos investigadores han usado el modelo Pool-Frenkel para interpretar el fenómeno de transporte de carga a altos campos eléctricos en dieléctricos y semiconductores [42] [43]. Esto es obvio ya que el efecto Pool-Frenkel es observado cuando la conducción eléctrica esta limitada en el bulto, y el efecto Schottky es observado cuando la conducción eléctrica es limitada por los electrodos. En ambos casos $ln\sigma \propto F^{\frac{1}{2}}$, para distinguir un caso del otro, se hace necesario tener certeza sobre la comparación de los valores experimentales y teóricos de β_{PF} y β_{SC} que pueden ser calculados completamente sin menos errores, si el valor de ε para altas frecuencias el cual puede aproximarse a η^2 (el índice de refracción del material) es conocido [1]. Además, muchos investigadores tienen reportado que los valores de β_{PF} determinados de la forma de las gráficas de $ln\sigma - F^{\frac{1}{2}}$ no son acordes con una teoría para un amplio rango de valores experimentales de la característica J - V [42] [43]. Lo que implica que las graficas de $ln\sigma - F^{\frac{1}{2}}$ puede ser de unas cuantas formas y en este grado para una buena curva de aproximación el valor de ε usualmente no puede ser obtenido.

La expresión original que relaciona la conductividad con el efecto Pool-Frenkel en una dimensión es

$$\sigma = \sigma_0 exp\left(\frac{\beta_{PF} F^{\frac{1}{2}}}{2kT}\right) \tag{4.10}$$

donde σ_0 es la conductividad a campos bajos.

Debido a que las películas de Si_3N_4 (nitruro de silicio estequiométrico) tienen muchas trampas, estados deslocalizados y band gap pequeño con respecto a las películas convencionales de SiO_2 , sus mecanismos de conducción son muy diferentes. Medidas de las características corriente-voltaje de una estructura $Au - Si_3N_4 - Si$ para diferentes espesores de nitruro (30nm-300nm) fueron desarrolladas por Sze [44]. La densidad de corriente J en películas Si_3N_4 es la suma de tres componentes de corrientes, todo el bulto controlado como lo sugirió Mead [45]:

$$J = J_1 + J_2 + J_3 \tag{4.11}$$

donde

$$J_{1} = C_{1} E exp\left\{\frac{-q\left[\phi_{1} - \left(\frac{qE}{\pi\varepsilon_{0}\varepsilon_{d}}\right)^{\frac{1}{2}}\right]}{k_{B}T}\right\}$$
(4.12)

$$J_2 = C_2 E^2 exp\left(\frac{-E_2}{E}\right) \tag{4.13}$$

$$J_3 = C_3 Eexp\left(\frac{-q\phi_3}{k_B T}\right) \tag{4.14}$$

En la ecuación 4-12, *E* es el campo eléctrico, *q* la carga electrónica, ϕ_1 la altura de la barrera del Si_3N_4 , ε_0 la permitibilidad en el vacío, ε_d la constante dieléctrica dinámica del Si_3N_4 , k_B la constante de Boltzmann, *T* la temperatura. En la ecuación 4-14, ϕ_3 es el alto de la barrera de los estados deslocalizados en el Si_3N_4 . La densidad de corriente J_1 es derivada del efecto Pool-Frenkel. La constante C_1 es proporcionalmente una función de la densidad de los centros de trampa. La densidad de corriente J_2 es debida al campo de ionización de los electrones atrapados presuntamente de algunos centros que en J_1 cambian a la banda de conducción. Este es un proceso de tunelamiento totalmente independiente de la temperatura. Los valores E_2 y C_2 son función de la masa efectiva electrónica y la profundidad del potencial de trampa ϕ_1 . La densidad de corriente J_3 es asignada al salto de electrones excitados térmicamente de un estado deslocalizado a otro. Este proceso da una característica corriente-voltaje óhmica, exponencialmente dependiente de la temperatura con energía de activación de $q\phi_3$.

4.1.3 MECANISMO DE FLUJO POR CAMPO (FIELD EMISSION)

El mecanismo de flujo por campo esta definido como tunelamiento mecánico-quántico de electrones através de una barrera de potencial de un metal a un semiconductor o un dieléctrico bajo un intenso campo eléctrico [1]. A bajas temperaturas, mucho del túnel de electrones que esta sobre el nivel de Fermi del metal, constituye el mecanismo de flujo por campo. A temperaturas intermedias, este túnel de electrones está sobre un nivel de energía por debajo del nivel de Fermi del metal, constituye el llamado campo-termoiónico o el mecanismo de flujo por campo térmicamente asistido. A muy altas temperaturas, la mayor contribución es del flujo electrónico termoiónico. Desde los primeros tratamientos al problema del mecanismo de flujo por campo for semiconductores y dieléctricos.

La ecuación Fowler-Nordheim para la densidad de corriente esta dada por

$$J = \frac{A^*T^2}{\phi_B} \left(\frac{qF}{\alpha kT}\right)^2 exp\left[-\frac{2\alpha\phi_B^{\frac{3}{2}}}{3qF}\right]$$
(4.15)

donde

$$\alpha = \frac{4\Pi (2m)^{\frac{1}{2}}}{h}$$
(4.16)

$$A^* = \frac{4\Pi q k^2 m^*}{h^3} \tag{4.17}$$

PROCESO	EXPRESIÓN	VOLTAJE Y DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA
TUNELAJE FOWLER-NORHEIM	$J \propto E_i^2 exp\left[-\frac{4\sqrt{2m^*}(q\phi_B)^{\frac{3}{2}}}{3q\hbar E_i}\right]$	$\propto V^2 exp\left(\frac{-b}{V}\right)$
EMISIÓN TERMOIÓNICA	$J = A^* T^2 exp\left[-\frac{q\left(\phi_B - \sqrt{\frac{qE_i}{4\pi e_i}}\right)}{kT}\right]$	$\propto T^2 exp\left[rac{q}{kT}(a\sqrt{V}-\phi_B) ight]$
EMISION POOL FRENKEL	$J \propto E_i exp\left[-rac{q\left(\phi_B - \sqrt{rac{qE_i}{\pi c_i}} ight)}{kT} ight]$	$\propto V exp\left[\frac{q}{kT}(2a\sqrt{V}-\phi_B)\right]$
OHMICA	$J \propto E_i exp\left(-rac{\Delta E_{ac}}{kT} ight)$	$\propto Vexp\left(\frac{-C}{T}\right)$
CONDUCCIÓN IONICA	$J \propto rac{E_i}{T} exp\left(-rac{\Delta E_{ai}}{kT} ight)$	$\propto \frac{V}{T} exp\left(\frac{-d^*}{T}\right)$
ESPACIO DE CARGA LIMITADA	$J = \frac{9\varepsilon_{i\mu}v^2}{8d^3}$	$\propto V^2$

Tabla 4.1: Procesos de Conducción Básicos en Matrices Dieléctricas



Figura 4.3: Diagramas de banda de energía mostrando los principales mecanismos de conducción en (a) tunelaje directo (b) tunelaje Fowler-Nordheim (c) Efecto Schottky y (d) Efecto Pool-Frenkel. [2]

4.2 POSIBLES MECANISMOS DE INYECCION DE CARGA Y EMISIÓN DE LUZ EN LOS DISPOSITIVOS EL CON NANOCRISTALES DE SILICIO

El desarrollo de estructuras metal-oxido-semiconductor con nanocristales de silicio presentes en la matriz dieléctrica representa un método de fabricación de LEDs basados en silicio. El problema crítico en esta estructura esta representado en la inyección de carga como se muestra en la figura 4.4. Más aun si se están empleando matrices dieléctricas a base de óxidos de silicio ya que éstas poseen barreras de potencial de aproximadamente 8.5eV lo cual limita la inyección de carga en los nanocristales de silicio.



Figura 4.4: Representación esquemática de una matriz dieléctrica conteniendo nc-Si en una estructura MDS

Actualmente los LEDs a base de silicio operan a un alto voltaje (mayor a 5V) con los cuales el tunelamiento unipolar Fowler-Nordheim es el principal mecanismo de inyección de carga [3] [16]. En este régimen

36

electrones "calientes" son acelerados por el alto campo eléctrico a través de la región activa y crean un par e-h por ionización por impacto [14]. En la figura 4.5 se presenta el esquema.



Figura 4.5: Representación esquemática del tunelamiento Fowler-Nordheim y tunelamiento directo. En el primer caso los electrones son inyectados directamente de la banda de conducción del dieléctrico. En el segundo caso se tiene inyección bipolar de carga

En este régimen el tunelamiento se da a través de una barrera de potencial triangular. Ya que los electrones son inyectados directamente de la banda de conducción del dieléctrico, este mecanismo aun mas lleva a la destrucción del dispositivo, en efecto ello induce una carga positiva en el dieléctrico que conduce a la degradación del mismo dispositivo. Para reducir la tensión de funcionamiento e inyectar al mismo tiempo corrientes apreciables la cantidad de silicio en exceso debería de ser grande (la barrera debe ser delgada). En estas condiciones el tunelamiento se da a través de una barrera de potencial trapezoidal (tunelamiento directo). Este mecanismo de conducción no es destructivo como el Fowler-Nordheim. Un emisor eficiente de luz es obtenido si se equilibra la inyección de carga, positiva y negativa, en los nanocristales (inyección bipolar).

4.2.1 APROXIMACIÓN POOL-FRENKEL

En la sección 4.1 se presenta la ecuación 4-12 que define el mecanismo de inyección de carga por el efecto Pool-Frenkel (P-F), Una aproximación a éste se muestra en la tabla 4.1 [2], la cual sería

$$J \propto V exp\left[\frac{q}{k_B T} \left(2a\sqrt{V} - \Phi_1\right)\right]$$
(4.18)

lo que sería equivalente a

$$J = P_1 Vexp \left(P_2 (2a\sqrt{V} - P_3) \right) \tag{4.19}$$

donde P_1 es función de los centros de trampas del dieléctrico, $P_2 = \frac{q}{k_B T}$, $P_3 = \phi_1$ y $a = \sqrt{q/\pi \varepsilon_i d}$ donde ε_i es la permitividad del dieléctrico y d el espesor.

Tomando los valores experimentales de J - V para el dispositivo EL mostrados en la figura 3.7 y aproximándolos al modelo de la ecuación 4-19 se obtiene la curva de aproximación mostrada en la figura 4.6. La aproximación se realizó fijando valores de la constante dieléctrica entre los valores del Nitruro de silicio estequiometrico (7.5) y del Silicio cristalino (11.9). En la tabla 4.2 se presentan los valores de las constantes obtenidas de la aproximación P-F para tres valores diferentes de la constante dieléctrica.



Figura 4.6: Aproximación de la característica J - V en polarización directa al mecanismo de conducción por efecto Pool-Frenkel

$\varepsilon_d = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_0}$	P_1	<i>P</i> ₂	<i>P</i> ₃
7	12.61019	10.57744	0.28698
8	12.61019	11.30775	0.26844
9	12.61019	11.99374	0.25309

Tabla 4.2: Constantes de la aproximación P-F para diferentes valores de ε_d

con estas constantes es posible encontrar los valores físicos de la tabla 4.3

Se encuentran tres valores de temperatura, en los cuales se especula que se encuentra una aproximación al valor de la constante dieléctrica para la matriz de SiN_x : Cl utilizada en este dispositivo; esto ya que en la matriz de SiN_x : Cl se encuentran embebidos nanocristales de silicio y lo mas probable es que la constante

$\varepsilon_d = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_0}$	P_1	Т	ϕ_1
7	$12.61019 \left[\frac{mA}{Cm^2 V} \right]$	1097[K]	0.28698[V]
8	$12.61019\left[\frac{mA}{Cm^2V}\right]$	1026[K]	0.26844[V]
9	$12.61019\left[\frac{mA}{Cm^2V}\right]$	967.5[K]	0.25309[V]

Tabla 4.3: Valores físicos obtenidos de la aproximación P-F para diferentes valores de ε_d

dieléctrica esté entre los valores de la del Si_3N_4 y del c-Si. No es posible acertar con el valor correcto para la constante dieléctrica del SiN_x : *Cl* porque para ello se tendría que fijar un valor para la temperatura de operación del dispositivo, cosa que no se desarrolló en éste trabajo, pero lo que si se observaba era el calentamiento de la muestra que contenía los dispositivos EL, con lo que se comprueba la existencia de un fenómeno interno en el dispositivo que provoca un incremento en la temperatura de operación de éste, lo que explicaría las temperaturas de la tabla 4.3.

para polarización inversa se realiza también la aproximación P - F, la curva que aproxima los valores experimentales se muestra en la figura 4.7



Figura 4.7: Aproximación de la característica J - V en polarización inversa al mecanismo de conducción por efecto Pool-Frenkel

Los valores para las constantes P - F en esta polarización son los que se presentan en la tabla 4.4

para observar mejor la aproximación realizada a la característica J - V se realiza un escalamiento logarítmico el cual se muestra en la figura 4.8

$\varepsilon_d = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_0}$	P_1	<i>P</i> ₂	<i>P</i> ₃
7	21.9676	8.06714	0.27267
8	21.9676	8.62405	0.25506
9	21.9676	9.14708	0.24048

Tabla 4.4: Constantes de la aproximación P-F para diferentes valores de ε_d en polarización inversa

$\varepsilon_d = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_0}$	P_1	Т	ϕ_1
7	$21.9676 \left[\frac{mA}{Cm^2 V} \right]$	1438.5[K]	0.27267[V]
8	$21.9676 \left[\frac{mA}{Cm^2 V} \right]$	1345.5[K]	0.25506[V]
9	$21.9676 \left[\frac{mA}{Cm^2 V} \right]$	1268.5[K]	0.24048[V]

Tabla 4.5: Valores físicos obtenidos de la aproximación P-F para diferentes valores de ε_d en polarización inversa



Figura 4.8: Característica J - V en escala logarítmica con la respectiva aproximación P - F

Redibujando la aproximación en escala logarítmica se observa que no hay un buen ajuste a bajos voltajes al mecanismo de inyección P - F, pero para altos voltajes si es una buena aproximación, por lo que el mecanismo de conducción P - F es considerado un mecanismo de conducción de carga en dieléctricos por el efecto de altos campos eléctricos, esto a causa de los defectos y trampas del material dieléctrico [1] [47],

lo que caracteriza la familia de materiales del nitruro de silicio. Con lo anterior se afirma que la matriz que aloja los nc-Si en el dispositivo EL estudiado en este trabajo posee un gran numero de trampas y/o defectos que limitan la inyección de portadores a bajos voltajes.

4.2.2 APROXIMACIÓN FOWLER-NORDHEIM

La ecuación 4-15 modela el mecanismo de conducción por tunelamiento Fowler-Nordheim, esta ecuación se puede aproximar como se muestra en la tabla 4.1 a la siguiente expresión

$$J_{FN} = aV^2 exp\left(-\frac{b}{V}\right) \tag{4.20}$$

donde

$$a = \frac{q^3 m_e}{16\pi^2 \hbar m_{0X} \phi_0 d^2} = 1.54 \times 10^{-6} \frac{m_e}{m_{0X}} \frac{1}{\phi_0 d^2} \left[\frac{mA}{V^2 Cm^2} \right]$$
(4.21)

$$b = \frac{4}{3} \frac{(2m_{0X})^{1/2}}{q\hbar} \phi_0^{3/2} d = 6.83 \times 10^7 \left(\frac{m_{0X}}{m_e}\right)^{1/2} \phi_0^{3/2} d \left[V\right]$$
(4.22)

Aproximando los valores experimentales a esta relación obtenemos la característica mostrada en la figura 4.9.

y se encuentran los valores para las constantes:

a = 4.48226 y *b* = 8.80281



Figura 4.9: Aproximación de la característica J - V en polarización directa al mecanismo de conducción por tunelamiento Fowler-Nordheim

Los anteriores valores encontrados de la aproximación, pueden resultar ser valores no coherentes para determinar algunas propiedades de la capa activa del dispositivo EL descritas en las ecuaciones 4.21 y 4.22 [48]. Esto se puede explicar porque la capa activa de la estructura EL no esta formada solamente de un solo material aislante sino al contrario contiene un gran numero de nanocumulos de silicio. Lo mas probable es que entre estos ocurra la generación de huecos cuando un electron pase de la banda de valencia de un nanocumulo a la banda de conducción de otro nanocumulo. Estos mecanismos de electroluminiscencia en el silicio nanoestructurado son poco claros y aun no se logra tener la clara certeza de lo que pasa en estos procesos, por lo que han surgido muchas maneras de interpretar y modelar estos procesos desde hace más de dos décadas [5] hasta evolucionar en algunos modelos creados para interpretar la electroluminiscencia visible en dispositivos a base de silicio poroso [49]. Aun más recientemente algo similar a los anteriores modelos son empleados para explicar la influencia sobre la electroluminiscencia del atrapamiento de carga de algunas estructuras EL [50], y el efecto del tunelaje F - N en la emisión de luz de dispositivos MOSLEDs utilizando nc-Si en matrices de SiO_x [16].

La aproximación de la característica J - V en polarización inversa para este proceso de tunelamiento se presenta en la figura 4.10

con valores de constantes: a = 4.46748 y b = 2.91806

La aproximación de los valores experimentales J - V al tunelamiento F - N que se muestra en escala logarítmica en la figura 4.11 se observa que no es una buena aproximación. A bajos voltajes no existe una aproximación coherente, pero para valores grandes del campo eléctrico si se presenta un ajuste al mecanismo,



Figura 4.10: Aproximación de la característica J - V en polarización inversa al mecanismo de conducción por tunelamiento Fowler-Nordheim



Figura 4.11: Característica J - V en escala logarítmica con la respectiva aproximación F - N

aunque se observa que este ajuste es mejor en polarización inversa; por lo que este es un mecanismo de conducción que domina a altos campos eléctricos igual que el P - F [1]. Éste es un modelo de tunelamiento muy estudiado para estructuras MOSFETs basadas en SiO_x , además de ser un modelo efectivo en donde una caracteristica involucrada son los electrodos empleados en la estructura electroluminiscente en otras palabras en donde la conducción eléctrica esta limitada por los electrodos y no por la matriz dieléctrica [47] [51] [52]. Analizando los ajustes anteriores a los principales mecanismos de inyección de carga, se concluye que el mecanismo de inyección Pool-Frenkel es el que mejor representa la estructura electroluminicente.

4.2.3 POSIBLES MECANISMOS DE EMISIÓN DE LUZ

Electrones en la banda de conducción son acelerados bajo un campo eléctrico alto y pueden adquirir suficiente energía a causa de la ionización por impacto en el material, produciéndose pares electrón-hueco. Los huecos son rápidamente atrapados en sitios vacantes cercanos, mientras los electrones en la banda de valencia se mueven a tiempo y encuentran sitios vacíos donde pueden ser aceptados y se recombinan con un hueco, produciendo luminiscencia. Este mecanismo de luminiscencia es conocido como ionización por impacto, aunque este es un mecanismo de electroluminiscencia clásica, se ha reportado como posible en los dispositivos basados en silicio nanoestructurado [14].



Figura 4.12: Intensidad EL integrada contra voltaje, se observa que los datos experimentales son una buena aproximación de un comportamiento exponencial

Para voltajes altos aplicados al dispositivo (5V-15V) el campo eléctrico en la película de 80nm es alto (0.625MV/Cm a 1.875MV/Cm). Bajo estos altos campos eléctricos el dispositivo se entiende que esta en régimen de interrupción, en el cual se están ocupando estados prohibidos siendo un mecanismo de inyección de carga de ionización por impacto [14]. La generación de carga puede impactar otros estados ocupados los cuales se ionizan, finalmente este proceso de ionización por impacto se multiplica y causa incrementos extensos en la corriente. Se observa en la grafica de la figura 4.9 que esta aumenta exponencialmente cuando se incrementa el voltaje; por lo cual se podría soportar el mecanismo de inyección por impacto. Algunos estados de energía en las películas delgadas de de SiN_x son llamados centros luminiscentes y la emisión óptica es el resultado de la recombinación radiativa e - h. Por eso, una intensidad fuerte en la electroluminiscencia depende de los números de estos centros luminiscentes y numero de portadores. La gráfica de intensidad EL integrada en función de la corriente tiene una forma que podría soportar esta aserción. Figura 4.13.



Figura 4.13: Intensidad electroluminiscente en función de la corriente para los espectros de la figura 3.14

Capítulo 5

CONCLUSIONES

5.1 CONCLUSIONES GENERALES

Intensa electroluminiscencia visible fue obtenida utilizando un dispositivo electroluminiscente con una capa activa compuesta por nc-Si/SiNx. Esta capa activa fue depositada utilizando la técnica RPECVD, los gases usados para obtener la matriz de nitruro de silicio con nanocristales de silicio fueron $SiCl_4$ y NH_3 . A la fecha no se ha reportado ningún estudio sobre electroluminiscencia en el cual utilicen estos gases lo que hace de este trabajo algo original en este campo. Además, se empleó como contacto conductor transparente una película delgada de un material innovador para estas aplicaciones en sustitución del ITO, ya que era el mas usado para aplicaciones de contactos conductores transparentes en estructuras electroluminiscentes. Se logro encontrar un espesor optimo para la capa activa para aplicarlo en esta estructura de dispositivo EL; con un espesor de aproximadamente 80nm hay una mejor estabilidad en el funcionamiento de este dispositivo EL. Las características de operación del dispositivo EL, como son el voltaje y la densidad de corriente en comparación con las realizadas por otros investigadores [3] [4] [13] [14] presentan ventajas, ya que se poseen voltajes de operación y densidades de corriente menores, además de poseer el dispositivo EL un amplio rango de operación de voltaje de aproximadamente 5V a 15V. Los espectros de electroluminiscencia se encuentran centrados alrededor de 600nm y son amplios con una emisión apreciable en el visible aproximadamente desde los 450nm a los 750nm lo cual abriría en estos un gran sin número de aplicaciones en un futuro del desarrollo de la opto-electrónica. A pesar de que existe un gran corrimiento entre el pico de emisión de electroluminiscencia y fotoluminiscencia ya que este ultimo se encuentra centrado alrededor de los 430nm, con esta observación se podría concluir que nuestra matriz contiene un gran numero y un espectro amplio de tamaños de nanocristales de silicio con lo que se estarían excitando a partir de mecanismo de inyección de carga eléctrica los nanocristales más grandes, y con el mecanismo de inyección óptica los nanocristales mas pequeños. A partir de llevar los datos experimentales de densidad de corriente contra voltaje a una aproximación de los modelos más comunes de inyección de carga en materiales dieléctricos, se concluye que el principal mecanismo de invección de carga en el dispositivo EL es el ocasionado por el efecto Pool-Frenkel, uno de los mecanismos más comunes de conducción en nitruro de silicio [47] [2]. Se hace un poco prematuro concluir acerca de los mecanismos de emisión de luz dentro del dispositivo EL, pero según lo que se observa en la característica voltaje contra intensidad EL, el comportamiento es completamente exponencial, proponiéndose con esto que el mecanismo de emisión es debido a la ionización por impacto, además de que una fuerte intensidad electroluminiscente depende del numero de centros luminiscentes y del número de portadores, por lo que la gráfica de intensidad electroluminiscente contra corriente podría confirmar dicha aserción.

5.2 TRABAJO FUTURO

Se proponen algunos trabajos a futuro, los cuales son la obtención de otras estructuras electroluminiscentes empleando esta misma capa activa en vista de crear dispositivos que faciliten el estudio sobre otros tipos de sustratos tales como Silicio tipo n y tipo p de baja resistividad, además de utilizar el ZnOx:Al en otras configuraciones tales como reemplazando a los contactos eléctricos de aluminio. Con lo anterior se podría estudiar mas a fondo los mecanismos de inyección de carga en los dispositivos EL con nanocristales de silicio embebidos en una matriz de SiNx.

También seria interesante la medición de la eficiencia EL en este dispositivo, además de realizar otros tipos de caracterización como C-V y poder llegar a encontrar con esto propiedades del material que aun no se han estudiado.

Bibliografía

- [1] Kwan Chi Kao, *DIELECTRIC PHENOMENA IN SOLIDS*. San Diego, California, USA: Elsevier Academic Press, 2004.
- [2] S. M. Sze, Kwok. K. Ng, PHYSICS OF SEMICONDUCTOR DEVICES, Third Edition. Hoboken, New Jersey, USA: Jonh Wiley and Sons, 2007.
- [3] Rui Huang, Kunji Chen, Peigao Han, Hengping Dong, Xiang Wang, Deyuan Chen, Wei Li, Jun Xu, Zhongyuan Ma, and Xinfan Huang, "Strong green-yellow electroluminescence from oxidized amorphous silicon nitride light-emitting devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 093515, 2007.
- [4] Alessia Irrera, Giorgia Franzó, Isodiana Crupi, and Francesco Priolo, "Photonic-crystal silicon-nanocluster light-emitting device," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 033501, 2006.
- [5] D. J. DiMaria, J. R. Kirtley, E. J. Pakulis, D. W. Dong, T. S. Kuan, F. L. Pesavento, T. N. Theis, and J. A. Cutro, "Electroluminescence studies in silicon dioxide films containing tiny silicon islands," *Journal of Applied Physics*, vol. 56, no. 2, 1984.
- [6] Canham L.T., "Silicon Quantum Wire Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 1046, 1990.
- [7] S. Ossicini, L. Pavessi, and F. Priolo, *Light Emitting Silicon for Micro-photonics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Springer Tracts in Modern Physics. vol. 194, 2003.
- [8] S. C. A. P. G. Franzo, F. Priolo and A. Carnera, "Room-temperature electroluminescence from Er-doped crystalline Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 2235, 1994.
- [9] M. L. Brongersma, A. Polman, K. S. Min, E. Boer, T. Tambo, and H. A. Atwater, "Tuning the emission wavelength of Si nanocrystals in SiO2 by oxidation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 2577, 1998.
- [10] Liang-Yih Chen, Wen-Hua Chen, and Franklin Chau-Nan Hong, "Visible electroluminescence from silicon nanocrystals embedded in amorphous silicon nitride matrix," *Appl. Phys. Lett*, vol. 86, no. 193506, 2005.
- [11] Aaron Puzder, A. J. Williamson, Jeffrey C. Grossman, and Giulia Galli, "Surface Chemistry of Silicon Nanoclusters," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 097401, 2002.

- [12] B. M. M. Peláez, "Obtención de nanocúmulos de silicio en películas delgadas de nitruro de silicio: Caracterización y estudio de fotoluminiscencia," Ph.D. dissertation, Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Investigaciones en Materiales., 2007.
- [13] K. S. Cho, N.-M. Park, T.-Y. Kim, K.-H. Kim, and G. Y. Sung, "High efficiency visible electroluminescence from silicon nanocrystals embedded in silicon nitride using a transparent doping layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 209904, 2006.
- [14] Singway Pei, Y. R. Chang, and H. L. Hwang, "Withe electroluminescence from hydrogenated amorphous-*S iN_x* thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 16, 2002.
- [15] Tai-Cheng Tsai, Li-Zhen Yu and Ching-Ting Lee, "Electroluminescence emission of crystalline silicon nanoclusters grown at a low temperature," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 275707, 2007.
- [16] Gong-Ru Lin, Chun-Jung Lin and Cheng-Tao Lin, "Low-plasma and high-temperature PECVD grown silicon-rich SiOx film with enhanced carrier tunneling and light emission," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 395202, 2007.
- [17] G. Franzo, A. Irrera, E.C. Moreira, M. Miritello, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P.G. Fallica, E. Priolo, "Electroluminescence of silicon nanocrystals in MOS structures," *Applied Physics A*, vol. 74, no. 1-5, 2002.
- [18] A. Anopchenko, S. Prezioso, Z. Gaburro, L. Ferraioli, G. Pucker, P. Bellutti, L. Pavesi, "Charge Transport and Electroluminescence in PECVD Grown Silicon-Nanocrystals-Based LEDs," *IEEE*, no. 1-4244-0935-7, 2007.
- [19] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. A Allan, and C. Delerue, "Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 197-200, 1999.
- [20] N. Park.-M, C.-J. Choi, T.-Y.Seong, and S.-J. Park, "Quantum Confinement in Amorphous Silicon Quantum Dots Embedded in Silicon Nitride," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 1355, 2001.
- [21] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzó, and F. Priolo, "Optical gain in silicon nanocrystals," *Nature London*, vol. 408, no. 440, 2000.
- [22] N.-M. Park, T.-S. Kim, and S.-J. Park, "Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 2575, 2001.
- [23] Baek-Hyun Kim, Chang-Hee Cho, and Seong-Ju Park, "Ni/Au contact to silicon quantum dot light-emitting diodes for the enhancement of carrier injection and light extraction efficiency," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 063509, 2006.
- [24] Chul Huh, Nae-Man Park, Jae-Heon Shin, Kyung-Hyun Kim, Tae-Youb Kim, Kwan Sik Cho, and Gun Yong Sung, "Effects of Ag/indium tin oxide contact to a SiC doping layer on performance of Si nanocrystal light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 131913, 2006.

- [25] Park, Y.-B. and S.-W. Rhee, "Microstructure and interfacial states of silicon dioxide film grown by low temperature remote plasma enhaced chemical vapor deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 3, 1999.
- [26] Chane-Che-Lai, F., C. Beau, et al, "Electroluminescent porous silicon p-n junction using polycrystalline silicon films," *Applied Surface Science*, vol. 102, no. 399-403, 1996.
- [27] G. Santana, O. de Melo, J. Aguilar-Hernández, B.M. Moroy, J. Fandiño, F. Cruz, A. Ortiz, G. Contreras-Puente, and J.C. Alonso, "Optical and morphological properties of SiN_XSi amorphous multilayer structures grown by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Phys. Stat. Sol.*, vol. 2, no. 10, 2005.
- [28] B.M. Moroy, G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz and J.C. Alonso, "Growth of Silicon Nanoclusters on Different Substrates by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 6, no. 1-4, 2006.
- [29] A Benami, G Santana, A Ortiz, A Ponce, D Romeu, J Aguilar-Hernández, G Contreras-Puente and J C Alonso, "Strong white and blue photoluminescence from silicon nanocrystals in SiN_X grown by remote PECVD using SiCl₄/NH₃," Nanotechnology, vol. 18, no. 155704, 2007.
- [30] A. Benami, G. Santana, B.M. Monroy, A. Ortiz, J.C. Alonso, J. Fandiño, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puentes, "Visible photoluminescence from silicon nanoclusters embedded in silicon nitride films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Physica E*, vol. 38, no. 148-151, 2007.
- [31] Takahashi, H., H. Fujioka, et al., "Structural characterization of group III nitrides grown by pulsed laser deposition," *Thin Solid Films*, vol. 457, no. 1, 2004.
- [32] Mohite, K. C., Y. B. Khollam, et al., "Characterization of silicon oxynitride thin films deposited by electron beam physical vapor deposition technique," *Materials Letters*, vol. 57, no. 26-27, 2003.
- [33] Jambois, O., M. Molinari, et al., "Photoluminescence and electroluminescence of amorphous SiO_X films prepared by reactive evaporation of silicon with oxygen," *Optical Materials*, vol. 27, no. 5, 2005.
- [34] A. Benami, "Estudio sobre la fotoluminiscencia y la formación de nanocumulos de silicio en peliculas delgada de nitruro de silicio," Ph.D. dissertation, Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Investigaciones en Materiales., 2008.
- [35] B.M. Moroy, G. Santana, J. Aguilar-Hernández, A. Benami, J. Fandiño, A. Ponce, G. Contreras-Puente, A. Ortiz, J.C. Alonso, "Photoluminescence properties of *SiN_X/Si* amorphous multilayer structures grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Journal of Luminescence*, vol. 121, no. 349-352, 2006.
- [36] G. Santana, B.M. Moroy, A. Ortiz, L. Huerta, and J.C. Alonso, "Influence of the surrounding host in obtaining tunable and strong visible photoluminescence from silicon nanoparticles," *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol. 88, no. 041916, 2006.

- [37] J. C. Alonso, R. Vazquez, A. Ortiz, and V. Pankov, "Effect of Hydrogen dilution on the remote plasma enhanced chemical vapor deposition of chlorinated SiO₂ films," J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 16, no. 6, 1998.
- [38] Vladimir PANKOV, Juan Carlos ALONSO and Armando ORTIZ, "The Effect of Hydrogen Addition on the Fluorine Doping Level of SiOF Films Prepared by Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Using SiF₄-Based Plasmas," *Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 11, 1998.
- [39] J. C. Alonso, S. J. Ramírez, M. García and A. Ortiz, "High rate-low temperature deposition of silicon dioxide films by remote plasma enhanced chemical vapor deposition using silicon tetrachloride," J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 13, no. 6, 1995.
- [40] Yaodong Liu, Jianshe Lian, "Optical and electrical properties of aluminum-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 3727-3730, 2007.
- [41] S. Venkatachalam, Y. Iida, Yoshinori Kanno, "Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by PLD," *Superlattices and Microstructures*, vol. 44, no. 127-135, 2008.
- [42] W. P. Ballard and R. W. Christy, "Switching effects in electron-beam-deposited polymer films," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 17, no. 81-88, 1975.
- [43] W. Vollmann, "Poole-Frenkel conduction in insulators of large impurity densities," *Phys. Stat. Sol.*, vol. 22, no. 195, 1974.
- [44] Sze SM., "Current Transport and Maximum Dielectric Strength of Silicon Nitride Films," *Journal of Applied Physics*, vol. 38, no. 2951, 1967.
- [45] C. A. Mead, "Electron Transport Mechanisms in Thin Insulating Films," Phys Rev, vol. 128, no. 2088-2093, 1962.
- [46] R. H. Fowler and L. Nordheim, "Electron Emission in Intense Electric Fields," Proceedings of the Royal Society of London. Series A, vol. 119, no. 789, 1928.
- [47] B.L. Yang, P.T. Lai, H. Wong, "Conduction mechanisms in MOS gate dielectric films," *Microelectronic Reliab*, vol. 44, no. 709-718, 2004.
- [48] Y. Y. Zhu, Z. B. Fang, S. Chen, C. Liao, Y. Q. Wu, Y. L. Fan, and Z. M. Jianga, "Fowler-Nordheim hole tunneling in metal-*Er₂O₃*-silicon structures," *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol. 91, no. 122914, 2007.
- [49] Tsuyoshi Oguro, Hideki Koyama, Tsuyoshi Ozaki, and Nobuyoshi Koshida, "Mechanism of the visible electroluminescence from metal/porous silicon/n-Si devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 81, no. 3, 1997.
- [50] Y. Liu, T. P. Chen, L. Ding, M. Yang, J. I. Wong, C. Y. Ng, S. F. Yu, Z. X. Li, and C. Yuen, "Influence of charge trapping on electroluminescence from Si-nanocrystal light emitting structure," *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 101, no. 104306, 2007.

- [51] Changhua Tan, Mingzhen Xu, "Correlation between Si SiO₂ heterojunction and Fowler-Nordheim conduction mechanism after soft breakdown breakdown in ultrathin oxides," Solid State Communications, vol. 139, no. 23-26, 2006.
- [52] N. Harabech, R. Bouchakour, P. Canet, P. Pannier, J.P. Sorbier, "Extraction of Fowler-Nordheim Parameters of thin Si0₂ Oxide Film Including Polysilicon Gate Depletion : Validation with an EEPROM Memory Cell," *IEEE International Symposium on Circuits and Systems*, 2000.