



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

**ESTUDIO SOBRE LA FOTOLUMINISCENCIA
Y LA FORMACION DE NANOCUMULOS DE
SILICIO EN PELICULAS DELGADAS DE
NITRURO DE SILICIO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERIA
DE MATERIALES
P R E S E N T A:

ABDELLAH BENAMI

DIRECTOR DE TESIS: DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRON





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

اهداء خاص

اهدي هذا البحث العلمي الى كل افراد عائلتي

A mis padres

A toda mi familia

*En especial a mi hermano **Mouloud***

A la memoria de mis abuelos y mis hermanas Fátima y Aicha

“La vida no es fácil para ninguno de nosotros. Pero...¿qué importa! Hay que perseverar y, sobre todo, tener confianza en uno mismo. Hay que sentirse dotado para realizar una cosa y esa cosa hay que alcanzarla, cueste lo que cueste.”

Marie Curie

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar mi mayor gratitud a la máxima casa de estudios que es *Universidad Nacional Autónoma de México* que me permitió formarme como doctor.

A mi asesor, el *Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón* por su apoyo, sus valiosas recomendaciones, su paciencia, su enseñanza y por ser un amigo más que un asesor.

A los miembros de mi comité tutorial, *Dr. Armando Ortiz Rebollo* y *Dr. José Manuel Saniger Blesa*, por todo el apoyo, sus sugerencias, sus comentarios y la supervisión durante el desarrollo de este trabajo de tesis.

Al *Dr. Guillermo Santana Rodríguez* por su ayuda en la caracterización de la fotoluminiscencia, sus consejos y su disponibilidad para comentar y discutir resultados.

Al *Prof. DANIEL ARAÚJO* por asesorarme durante mi estancia en la Universidad de Cádiz, por sus consejos, su paciencia y su enseñanza en cuanto al manejo de los equipos de TEM y HRTEM.

A mis sinodales:

Dr. Aarón Sánchez Juárez

Dr. Emmanuel Haro Poniatowski

Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón

Dr. Juan Carlos Cheang Wong

Dr. Guillermo Santana Rodríguez

Por su tiempo, sus observaciones y sus sugerencias 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 Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, por la formación recibida.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) de la UNAM por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.

Al personal del taller mecánico del IIM en especial al *Ing. Camacho* por el apoyo técnico brindado en la reparación y preparación de los componentes del sistema RPECVD.

Al *Quim. Miguel Ángel Canseco* por su ayuda en la caracterización por UV-vis, al *Fis. Lázaro Huerta* por su ayuda en la caracterización por XPS, al *Ing. Carlos Flores Morales* por el apoyo técnico brindado en la preparación de las muestras para HRTEM y a *Sarita* por conseguirnos los artículos que nos hacían falta.

Al *Dr. Arturo Ponce* por su ayuda en la caracterización de muestras por HRTEM.

Al *Dr. Jorge Aguilar* de la ESFM-IPN por su apoyo en la caracterización de fotoluminiscencia.

Agradezco a mis amigos y compañeros quienes han compartido conmigo parte del camino recorrido hasta llegar a este momento: *Marel, Monse, Mario, Fabian, Carlos, Josseline, Ismael, Aduljay, Rosa, Argelia; Ruben, Angel, Mamadou, Jesús, Abdoun, Youssef, Hamid y Yetli*. A todos mis amigos en Marruecos, y a todas las personas que me conocen.

A *Gris* y *Lilia* por su apoyo con todos los trámites del Posgrado.

A los proyectos CONACYT 47303-F, PAPIIT-UNAM IN-109803-3, PAPIIT-UNAM IN-114406-2 por el financiamiento otorgado a esta investigación.

CAPITULO I

1- Introducción	1
2- Objetivos	3
2.1- Objetivo general	3
2.2- Objetivos Particulares	3
3- Antecedentes	4
3.1 FL de nanocúmulos de Si embebidos en SiNx	4
3.2 Algunas técnicas de obtención de nc-Si	8
4- Referencias	10

CAPITULO II: Elaboración y técnicas de caracterización de nanocristales de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio.

1- Introducción	14
2- El sistema de depósito	15
3- Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier.	17
3.1- Descripción de la técnica FTIR	19
4- Elipsometría	20
5- Perfilometría	22
6- Espectroscopia Ultravioleta-Visible	22
7- Espectroscopia de foto electrones de rayos-X	23

8- Microscopia electrónica de transmisión	24
8.1- Fundamentos	25
8.2- Descripción del microscopio electrónico de transmisión.	26
8.3- Fuente de electrones	27
8.4- Cañón de electrones	28
8.5- Lentes	28
9- Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.	29
10- Preparación de muestra para visión planar	29
11- Fotoluminiscencia	31
12- Referencias	34

Capítulo III: Fotoluminiscencia en el visible de nanocúmulos de silicio autoformados en películas delgadas de SiN_x : Efecto de la dilución con H_2 35

1-Introducción	35
2- Preparación de muestras en función del flujo de H_2	37
3- Fotoluminiscencia en función de la tasa de Flujo de H_2	38
4- Influencia del tratamiento térmico sobre la FL de nc-si	39
5- Hipótesis de la formación y pasivación de los nc-Si en función del flujo de hidrógeno	41
6- Caracterización estructural, de composición y óptica de los nc-Si embebidos en SiN_x	43
6.1- Tasa de depósito y enlaces presentes en las películas	43
.	
6.2- Espectros de FTIR de nc-Si en SiN_x sin TT	44

6.3- Concentración de enlaces Si-H y N-H en las películas	46
6.4- Espectros de FTIR de las muestras recocidas a 1000 °C	47
6.5- Determinación de la composición mediante la técnica XPS	49
6.6- Banda prohibida (Gap) de las películas	51
7- Discusión de resultados	54
8- Conclusión del capítulo	56
9- Referencias	57
Capítulo IV: Control de PL, densidad y tamaño de nc-Si por medio de NH₃	59
1- Introducción	59
2- Preparación de las muestras y caracterización estructural	60
2.1 Condiciones de preparación	60
2.2- Tasa de depósito e índice de refracción de las películas.	60
2.3- Espectroscopia FTIR de las muestras sin tratamiento térmico.	62
2.4.- Concentración de enlaces [Si-H] y [N-H]	63
2.5- Estudio de la composición mediante XPS.	66
3- Medidas de transmitancia y gap óptico	68
3.1 Determinación del espesor por espectroscopia UV-vis.	71
4- Evidencia de nc-Si embebidos en SiN _x .	72
4.1- Formación de nc-Si	72

4.2- Evidencia de nc-Si.	72
4.3- Estadística sobre las imágenes de HRTEM.	73
5- Caracterización por HRTEM de la muestra M70T1	74
6- Fotoluminiscencia en función del flujo de NH ₃	76
7- Efecto de la temperatura de recocido sobre la FL y la densidad de nc-Si.	78
7.1- La FL en función de tratamiento térmico (TT).	78
8- discusión de resultados	80
9- Conclusiones	84
10- Referencias	85
Capítulo V: Otros resultados relevantes adicionales.	88
1- FL en función de la T	88
2- FL en función de Potencia de láser. Posible evidencia de emisión estimulada en los nc-Si embebidos en SiN _x	90
Apéndice	93
Artículo 1	96
Artículo 2	100
Artículo 3	105

Abreviaciones

abreviación	unidad	significado
a	nm	Tamaño de nc-Si
As grown		Fresca o sin recocer.
d	nm	Espesor de la película.
DG		Disk-Grinder
FL		fotoluminiscencia
FTIR		Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier
Gap	eV	La brecha prohibida
HRTEM		Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
Mxx		Muestra xx
MxxT1		Muestra xx recocida a 1000 °C
nc-Si		Nanocúmulos de silicio.
PECVD		Depósito de químico vapor asistido por plasma directo
PIPS		Sistema de adelgazamiento iónico de precisión. (en ingles: Precision Ion Polishing System)
QDs		Puntos cuánticos
RF		Radiofrecuencia
RPECVD		Depósito de químico vapor asistido por plasma remoto
SiN _x		Películas delgadas de nituro de silicio
t	min	Tiempo de depósito
T	°C	Temperatura
TEM		Microscopia Electrónica de Transmisión
TF		Tasa de flujo
TT	°C	Tratamiento térmico
UV-Vis		Espectroscopia Ultravioleta-Visible
x		Parámetro de estequiometría.
XPS		Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X

Resumen

La necesidad de obtener materiales luminiscentes a base de silicio para su integración en dispositivos opto-electrónicos (láser y chips emisores de luz), se debe a los problemas y/o limitaciones que enfrenta la industria de microelectrónica, como son el sobrecalentamiento por efecto Joule y los retrasos en la señal a causa del gran grado de interconexión, lo que disminuye la velocidad de las comunicaciones. El silicio es el semiconductor más importante en la industria de microelectrónica, debido a que el 95 % de los dispositivos electrónicos son fabricados en base a él. Hoy en día ese material electrónico se está ganando respeto en el área de fotónica, donde fue por décadas un material indeseable debido a la naturaleza de su gap indirecto. Sin embargo, varios dispositivos ópticos están hechos a base del silicio como son guías de ondas, láser Raman, filtros ópticos y detectores que permiten convertir la señal de luz en señal eléctrica.

En este trabajo se reporta la fotoluminiscencia (FL) y la formación de nanocúmulos de silicio (nc-Si) embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio (SiN_x) preparadas mediante la técnica de depósito por vapores químicos asistido por plasma remoto (RPECVD, por sus siglas en inglés) y la mezcla de gases $\text{SiCl}_4/\text{H}_2/\text{NH}_3$ como precursores. Se realizó la caracterización de fotoluminiscencia, estructural, y óptica de los nc-Si embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio mediante las técnicas: excitación por láser He-Cd, FTIR, XPS, HRTEM, perfilometría, UV-Vis y elipsometría.

En primera estancia se estudió el efecto de la dilución con H_2 durante el depósito sobre la FL, las propiedades estructurales y ópticas de los nc-Si embebidos en SiN_x . Se obtuvo la FL en el rango visible de las muestras sin necesidad de tratamiento térmico y se observó que la variación de H_2 no tuvo un efecto notable sobre el color de la emisión de FL, pero sí hubo una influencia en cuanto a la intensidad de FL. El recocido hasta 1000 °C de las muestras en un ambiente inerte de N_2 , ha tenido un efecto notable sobre los espectros de la FL. Eso se debió al mejor estado de pasivación de los nc-Si. El índice de refracción determinado por elipsometría y el valor del gap de las películas calculado con la ecuación de Tauc revelaron que la matriz es de nitruro de silicio rica en silicio que contiene átomos de H y Cl incorporados en la red. Como la aparición de la FL fue relacionada con la existencia de los nc-Si, se utilizó un modelo de reacciones químicas

entre los elementos y/o átomos de los precursores para explicar la formación de los nc-Si ya que no se pudo tener acceso a la técnica de HRTEM al principio de este trabajo. Se determinó que el flujo óptimo para el depósito con menos incorporación de hidrogeno fue de 20 sccm de H₂ que además corresponde al máximo de la tasa de depósito. Esto sentó las bases para desarrollar el siguiente capítulo.

Por otro lado, se estudió el efecto de variar el flujo de NH₃ durante el depósito sobre la FL (en el visible) y el tamaño de los nc-Si. Se encontró que con variar la tasa de flujo de NH₃ se pudo controlar el tamaño de los nc-Si y por lo tanto el color de la emisión de FL. La disminución en el tamaño de nc-Si en función de NH₃ fue explicado en términos de la decreciente concentración de silicio en las películas. El aumento en la intensidad de FL se debió a la mejor pasivación y a la densidad de los nc-Si. Se confirmó la existencia de nc-Si mediante HRTEM y se mostró que son cristalinos. Se encontró que la intensidad de la FL mejoró y mostró un corrimiento hacia el azul con el recocido hasta 1000 °C, y que la densidad de nc-Si de la muestra recocida aumentó por un orden de magnitud. Los valores del gap óptico y del índice de refracción indicaron que la matriz es de nitruro de silicio.

En ambos casos se observó que el uso de SiCl₄ junto con el sistema RPECVD hizo que las películas obtenidas y/o crecidas resultaran con un bajo contenido en hidrógeno, lo que proporcionó mejor pasivación y estabilidad tanto de la matriz como de sus propiedades fotoluminiscentes, estructurales y ópticas.

Abstract

The motivation for obtaining silicon-based luminescent materials for optoelectronic devices (lasers and light emitting diodes) is founded in the current problems and/or limitations that the microelectronics industry is facing such as overheating due to Joule effects and the greater interconnection complexity that lowers the communications velocity. Silicon is the most important semiconductor in the microelectronics industry since 95% of electronic devices are silicon-based. Nowadays this electronic material is winning increasing respect in the photonics area where it had been neglected for decades due to its indirect band-gap. However, several optical devices are silicon-based too such as waveguides, Raman lasers, optical filters and detectors that allow light signals conversion into electric signals.

In this work, the photoluminescence (PL) and silicon nanocluster (nc-Si) formation in silicon nitride (SiN_x) thin films prepared by remote plasma enhanced chemical vapour deposition (RPECVD) from $\text{SiCl}_4/\text{H}_2/\text{NH}_3$ mixtures is reported. Photoluminescence, structural and optical characterization from the nc-Si embedded in silicon nitride thin films was performed by the following techniques: He-Cd laser excitation, FTIR, XPS, HRTEM, profile measuring, UV-Vis and ellipsometry.

First, the effect of H_2 dilution during deposition on the PL, structural and optical properties of nc-Si embedded in SiN_x was studied. PL in the visible range was obtained from as-grown samples without any thermal annealing and it was observed that H_2 variation had no relevant effect on the colour of the PL emission but there was a marked influence on the PL intensity. Thermal annealing of the samples at 1000 °C in an inert N_2 atmosphere has a notable effect on the PL spectra. This was caused by a better passivation state of the nc-Si. The index of refraction determined by ellipsometry and the optical band gap calculated by the Tauc equation revealed that the matrix is silicon rich silicon nitride with H and Cl atoms incorporated into the network. Since the PL emission was associated to the existence of nc-Si in the SiN_x films, a model of chemical reactions between the precursor elements and/or atoms was used to explain the nc-Si formation to overcome the limitations in accessing HRTEM measurements in the beginning of this work. In this section it was determined that the optimal H_2 flow rate during deposit was 20 sccm because it minimizes hydrogen incorporation into the films

and it maximizes the deposition rate. The conditions used in the next chapter were based on this result.

On the other hand, the effect of varying the NH_3 flow rate during deposit on the PL (in the visible range) and nc-Si size was studied. It was found that varying the NH_3 flow rate during deposit enables control of the nc-Si size and, therefore, control of the PL emission colour. The decrease in nc-Si size as a function of the the NH_3 flow rate was explained in terms of the decreasing silicon concentration in the films. The increase in the PL intensity was due to the better surface pasivation and the increase of nc-Si density. The existence of nc-Si in the films was confirmed by HRTEM and it was shown that they are crystalline. PL intensity was increased and blue-shifted after a thermal annealing of the samples at 1000 °C and the nc-Si density of the annealed samples increased by an order of magnitude. The calculated optical gap values and the index of refraction indicate that the matrix is silicon nitride.

In both cases it was observed that the use of SiCl_4 along with the RPECVD system promotes that the resulting films have low hydrogen content which improves the pasivation and chemical stability from the matrix as well as the films photoluminescent, structural and optical properties.

1- INTRODUCCION

La ciencia y la tecnología de los materiales nanoestructurados es un área amplia e interdisciplinaria de desarrollo e investigación, cuyo avance se ha visto fuertemente acelerado en los últimos años debido a la evolución de la microelectrónica hacia la nanoelectrónica. Esta aceleración se debe fundamentalmente a la disminución en el tamaño de los dispositivos semiconductores (por ej. transistores, diodos etc...) que son los componentes principales de los circuitos integrados de alta densidad y velocidad, que son la base de la electrónica actual.

Dentro de los materiales semiconductores utilizados en la industria electrónica actual, el silicio es el más usado debido entre otras cosas a que es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, lo que hace mucho menor el costo de fabricación de los dispositivos de silicio con respecto a los dispositivos electrónicos similares hechos a partir de compuestos III-V ó II-VI. La calidad dieléctrica excelente con que se pueden fabricar sus principales compuestos aislantes, tales como el dióxido de silicio y el nitruro de silicio, ha sido también un factor determinante para el predominio del silicio en la industria microelectrónica.

A pesar de ser el semiconductor dominante por excelencia en la industria de microelectrónica y fotovoltaica, el silicio cristalino es limitado y no aprovechado en optoelectrónica, debido a que es un semiconductor de banda prohibida indirecta “gap” (1.12 eV), eso hace que tenga una baja eficiencia como emisor de luz. Sin embargo, cuando las dimensiones del silicio se reducen, como en el caso de los nanocúmulos de silicio, debido a efectos de confinamiento cuántico, el gap óptico aumenta y las reglas de selección se relajan, y como consecuencia de esto se puede obtener emisión en el visible de manera eficiente.

Uno de los primeros trabajos de investigación sobre el efecto del confinamiento cuántico en nanoestructuras de Si fue reportado por Abeles y Tiedje en 1983 [Abeles, 1983]. En ese trabajo se reportó un aumento en la energía del borde de absorción óptica y en la eficiencia de la fotoluminiscencia (FL) de súperredes de espesores nanométricos de silicio amorfo hidrogenado y nitruro de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H/a-

$\text{SiN}_x\text{:H}$), al disminuir el espesor de las capas de $\alpha\text{-Si:H}$. Este trabajo despertó el interés por investigar la FL en otros materiales nanoestructurados a base de silicio, el cual tomó un verdadero auge en 1990 cuando Canham obtuvo una intensa FL en el visible a temperatura ambiente de nanoestructuras de silicio poroso (SP) formadas por el ataque electro-químico del silicio cristalino en una solución de ácido fluorhídrico (HF) [Canham, 1990]. Debido a los problemas que presenta el SP (mecánicos, químicos e inestabilidad), las nanoestructuras de silicio embebidas en una matriz aislante de SiO_x fueron objeto de investigación como una alternativa para resolver los problemas del SP. Sin embargo, este tipo de material nanoestructurado, también tiene algunos problemas y/o limitantes, tales como: para que emita luz hay que someterlo a un recocido a altas temperaturas $> 1000^\circ\text{C}$, y que, en la mayoría de los trabajos reportado sobre FL de nanoestructuras en SiO_x la emisión esta en el rojo o infrarrojo cercano [Yang, 2004]. Hoy en día hay una tendencia en investigar nanoestructuras embebidas en matrices aislantes de SiN_x por las ventajas que presentan frente a las embebidas en SiO_x . Entre estas ventajas por mencionar, la obtención de PL sin necesidad de tratamiento térmico y el menor voltaje que se necesita en el caso de materiales electro-luminiscentes.

Las propiedades cuánticas de los materiales nanoestructurados debido al tamaño de algunas de sus fases o componentes, como por ejemplo, los nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio, que se estudiaron en este trabajo, dan lugar a que tengan una amplia gama de aplicaciones tales como: capas luminiscentes para dispositivos opto-electrónicos [Volodin, 1998], láseres y diodos emisores de luz (LED) [Takahashi, 2004] [Boyraz. O, 2004] [Rong, H, 2005]), capas antirreflectantes y absorbedoras para celdas solares [Nagel. H, 2001]. Cabe señalar que los nitruros y los oxinitruros de silicio son materiales que también se utilizan ampliamente y de manera rutinaria en la fabricación de transistores de películas delgadas (TFT), circuitos integrados, celdas solares y otros dispositivos electrónicos actuales ([Semmache, 1997], [Mohite, 2003], [Wong, 2002]), y que su preparación en forma nanoestructurada permite mejorar su funcionamiento en estas aplicaciones y/o ampliar sus usos.

Es importante señalar que la integración de dispositivos fabricados con nanocúmulos de silicio luminiscentes en los circuitos integrados de silicio ya existentes, permitiría la

integración opto-electrónica completa a partir del silicio, por lo tanto la preparación e investigación de estos sistemas es de gran interés en la nanociencia y nanotecnología actual.

2- OBJETIVOS

2.1- OBJETIVO GENERAL

Depósito de nanocúmulos de silicio (nc-Si) auto-formados y embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio SiN_x mediante el proceso de RPECVD, partiendo de la mezcla de gases $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2$ y estudio de la fotoluminiscencia en función de algunas condiciones de preparación.

2.2- OBJETIVOS PARTICULARES

- 1- Obtener películas delgadas de SiN_x con nanocúmulos de silicio fotoluminiscentes y estudiar el efecto de la tasa de flujo de H_2 sobre la FL, y las propiedades estructurales de las películas.
- 2- Control del tamaño de nc-Si y por lo tanto de la emisión de la PL variando la tasa de flujo de NH_3 .
- 3- Estudio de la PL en función de la temperatura de recocido en atmósfera inerte.
- 4- Caracterización mediante HRTEM para evidenciar la existencia de nanocúmulos y determinar su estructura.
- 5- Estudio de la PL en función de la temperatura y de la potencia de excitación del láser.

3- ANTECEDENTES

3.1 FL de nanocúmulos de Si embebidos en SiN_x

La técnica PECVD es la más utilizada en el crecimiento de nc-Si embebidos en nitruros de silicio usando SiH₄ como gas precursor de silicio y N₂ o NH₃ como fuente de nitrógeno. Esta técnica también es una de los procesos más atractivos en la industria microelectrónica de silicio, debido a su versatilidad para hacer depósitos a bajas temperaturas.

Park. N. M et al prepararon sus puntos cuánticos (nanocúmulos) amorfos, a-Si QDs, en un sistema PECVD usando la mezcla SiH₄/N₂ como gases precursores. La presencia de a-Si QDs fue confirmada por el análisis de las películas mediante la técnica HRTEM en sección transversal. Encontraron que el pico o máximo de la FL de sus puntos cuánticos de silicio, sin ningún tratamiento térmico, varía de 2 a 2.76 eV cuando el tamaño de estos últimos disminuye de 2.4 a 1.4 nm, y explicaron el origen de FL y su corrimiento hacia el azul en términos de confinamiento cuántico donde sus datos se ajustaron a la ecuación [Park, 2001]:

$$E \text{ (eV)} = 1.56 + 2.4/a^2 \quad (1.1)$$

Donde a es el tamaño de a-Si QDs, y el valor de $E_{\text{bulk}} = 1.56$ eV coincide muy bien con el gap del silicio amorfo (1.6eV), y la constante del confinamiento $C = 2.4$ eV nm² es tres veces mayor en el caso de confinamiento unidimensional de un pozo cuántico ($C = 0.72$ eV nm², bajo la aproximación de la masa efectiva del electrón, $m^* = m_e$). Cabe mencionar que en este trabajo no se estudiaron tanto la estabilidad o el efecto de recocido de las películas y tampoco el estado de pasivación de a-Si QDs.

El mismo grupo, tres años después, volvió a preparar los puntos cuánticos pero esta vez usaron flujos muy altos de N₂ (1800 sccm), dos veces mayor que el trabajo anterior. Encontraron que el intervalo de emisión como el de la variación del tamaño de puntos cuántico se ampliaron, entre 410 y 900 nm y entre 6.1 y 2.6 nm, respectivamente. Como consecuencia de estas variaciones, los datos de la variación del pico de FL en función del tamaño de puntos cuánticos fueron ajustados a la ecuación [Kim, 2004]:

$$E \text{ (eV)} = 1.16 + 11.8/a^2 \quad (1.2)$$

En este caso $E_{\text{bulk}} = 1.16 \text{ eV}$ muy cercano al gap de silicio cristalino, lo que confirma que los Si QDs tienen una estructura cristalina, el parámetro de confinamiento $C = 11.8 \text{ eV nm}^2$ es mucho mayor que en el caso de a-Si QDs lo que explica el rápido cambio hacia el azul de FL. En este trabajo tampoco hicieron tratamiento térmico ni estudiaron la composición de las películas para tener una idea sobre el estado de pasivación de los c-Si QDs. Se basaron en el modelo del confinamiento cuántico para explicar los cambios de FL en función del tamaño de c-Si QDs.

Recientemente, en 2005 Kim. B. H y sus colaboradores, usaron la misma técnica de PECVD para obtener C-Si QDs pero en lugar de N_2 usaron NH_3 (con tasa de flujo $\leq 900 \text{ sccm}$) como fuente de nitrógeno. La FL de sus C-Si QDs es muy intensa y fuerte que se puede ver a ojo pelón en un cuarto luminoso. Obtuvieron diferentes colores de emisión de FL variando la razón o cociente SiH_4/NH_3 . En este trabajo hicieron la caracterización estructural por FTIR y encontraron que la concentración de enlaces N-H aumenta y la de Si-H disminuye conforme aumenta la tasa de flujo de NH_3 , ese comportamiento lo explicaron en términos de que al aumentar la tasa de flujo de NH_3 dentro de la cámara aumenta la cantidad de enlaces sueltos de silicio, por la disociación de los enlaces Si-H, lo que facilita la nucleación y la formación de cúmulos durante el proceso de crecimiento. Debido a que la tasa de flujo de SiH_4 se mantuvo fija y que el número de nucleación de silicio aumenta, el tamaño de los cúmulos disminuye al aumentar la tasa de flujo de NH_3 [Kim, 2005].

En 2006, el grupo de Kim. T. W ajustaron algunos parámetros de depósito, usados en trabajos previos, en especial la presión de trabajo, y variaron la tasa de flujo de NH_3 entre 70 y 90 sccm, estas tasas son mucho menor a las utilizadas en trabajos mencionados arriba. Ellos pudieron controlar el tamaño de sus c-Si QDs por lo tanto la energía de la FL ajustando la tasa de flujo de NH_3 . Para los c-Si QDs con tamaños entre 2.9 y 4.9 nm, embebidos en nitruro de silicio, los datos del pico de FL fueron ajustados con la ecuación [Kim, 2006]:

$$E \text{ (eV)} = 1.13 + 13.9/a^2 \quad (1.3)$$

Como se puede observar, en las tres ecuaciones, el confinamiento cuántico aumenta en el caso de c-Si QDs auto-formados en nitruro de silicio usando la mezcla SiH₄/NH₃ si lo comparamos con los obtenidos a partir de la mezcla. SiH₄/N₂. El alto valor del parámetro de confinamiento cuántico de 13.9 eV nm² de c-Si QDs es atribuido al mejoramiento de la cristalinidad y a la mejor pasivación de la superficie de Si QDs en su mayoría por hidrógeno resultado de la disociación de NH₃.

Para mejorar la cristalización de los nc-Si, y disminuir la incorporación del hidrógeno en las películas depositadas mediante PECVD. El grupo de Tsai acopló un láser de CO₂ a su equipo de PECVD para aumentar la disociación tanto de SiH₄ como la de NH₃, así favoreciendo la formación de H₂ y por lo tanto disminuir su incorporación en la matriz. El tamaño promedio, y el pico máximo de la FL de los nc-Si cristalinos obtenidos por la técnica de depósito químico de vapores asistido por láser (LACVD), varía entre 4.2-2.9 nm y 1.8-2.6 eV, respectivamente al variar la tasa de flujo de NH₃ entre 15 y 55 sccm. Sus datos del pico de FL fueron ajustados con la ecuación [Tsai, 2007]:

$$E \text{ (eV)} = 1.17 + 11.6/a^2 \quad (1.4)$$

En ese trabajo tanto la FL como la electroluminiscencia de sus nc-Si cristalinos se obtuvieron sin necesidad de ningún tratamiento térmico.

La estabilidad de la FL de los trabajos mencionados anteriormente, depositados por PECVD, es cuestionada debido a las altas tasas de flujo de los precursores, SiH₄ y NH₃, utilizadas durante el crecimiento, eso proporciona una pasivación de la superficie de Si QDs con hidrógeno, tomando en cuenta que los enlaces que forma ese último con el silicio son débiles y fácil de romper, solo con exponer la muestra a un ambiente húmedo, lo que conlleva a la creación de defectos no radiativos que son factor en la disminución de la FL.

Para solucionar ese problema de pasivación y/o estabilidad, en el laboratorio del departamento de la materia condensada y criogenia de IIM se propuso recientemente

utilizar halógenos de silicio en lugar de SiH_4 como precursor de silicio. [Alonso, 2008]. Específicamente, se llevó a cabo un estudio sobre la obtención de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio, caracterización y estudio de FL, donde se utilizó el sistema de PECVD y la mezcla de $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{NH}_3$. Se encontró que el uso del precursor clorado juega un papel relevante en la formación de nanocúmulos de silicio y su mejor pasivación debido a los enlaces terminales Si-Cl. Otra ventaja es la formación de nanocúmulos cristalinos sin necesidad de un tratamiento térmico post-depósito. Se confirmó que el origen de FL de los nanocúmulos es el confinamiento cuántico [Tesis de Marel 2007].

El mejoramiento en la intensidad de FL de los nc-Si se puede atribuir a dos factores importantes que son la densidad de los nc-Si y la mejor pasivación de la superficie por átomos en su mayoría de Cl o N, lo que muestra la importancia del estado de pasivación de los nc-Si con elementos distintos al hidrógeno.

A parte del modelo de confinamiento cuántico, hay otros modelos que explican el origen de la FL de nc-Si embebidos en una matriz aislante de nitruro de silicio.

A continuación se describe brevemente la FL originada por defectos en SiN_x : Deshpande. S. V et al propusieron un modelo basado en los defectos presentes en el nitruro de silicio, en general enlaces sueltos de Si y N, para explicar el origen de las bandas de emisión de su material que aparecen alrededor de 1.8 eV, 2.3 eV y 3 eV. Según el modelo los enlaces sueltos introducen estados localizados en el gap de SiN_x , y las bandas observadas en espectros de FL corresponden a diferentes transiciones entre los estados localizados y las bandas de conducción o de valencia o entre los estados localizados mismos. [Deshpande, 1995]. Otro grupo que atribuyó la FL de sus nc-Si en SiN_x a los defectos fue de Zerga y sus colaboradores donde encontraron que la FL disminuye hasta desaparecer al recocer las muestras a 1000°C [Zerga, 2007]

3.2 Algunas técnicas de obtención de nc-Si

Existe una gran diversidad de técnicas de fabricación ó crecimiento de películas delgadas nanoestructuradas de silicio, tales como depósito químico de vapor (CVD) asistido térmicamente [Park, 1999], [Wong, 2003]), CVD térmico a presión baja (LPCVD) ([Andersen, 2005], [Lai, 1996]), CVD asistido por plasma (PECVD) ([Shirai, 2002], [Shirai, 2003], [Criado, 2003], [Fujimura, 2001], [Santana, 2006]), CVD asistido por plasma remoto (RPECVD) ([Park, 1996], [Park, 2004], [Fandiño, 2005]), depósito por láser pulsado (PLD) [Takahashi, 2004], depósito físico de vapor por haz de electrones (EBPCD) [Mohite, 2003], reacción de evaporación [Jambois, 2005] etc. Cabe señalar que dentro de las técnicas utilizadas para la fabricación de materiales nanoestructurados las CVD han sido las más estudiadas y exitosas para aplicaciones microelectrónicas y optoelectrónicas.

Los trabajos que se han hecho hasta hoy han confirmado que las nanoestructuras de silicio embebidas en matrices aislantes son responsables de la emisión de luz visible ([Santana, 2006], [Molinari, 2003], [Rinnert, 2005]). Sin embargo el origen de la luminiscencia sigue siendo el tema de debate. Los seis modelos propuestos para explicar el fenómeno de fotoluminiscencia son: confinamiento cuántico, silicio amorfo hidrogenado, estados de superficie, moléculas, defectos radiativos y superficie hídrica [Cullis, 1997].

En el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM se tiene amplia experiencia en la preparación de películas delgadas de compuestos aislantes de silicio, tales como dióxido de silicio y nitruro de silicio, mediante técnicas CVD asistidas por plasma, utilizando SiF_4 y SiCl_4 como material fuente de silicio, así como en el estudio de su estructura, composición y propiedades eléctricas y ópticas ([Fandiño, 2005], [Pankov, 1999], [Alonso, 1998], [Alonso, 2001], [Alonso, 2005]). En uno de los trabajos recientes [Fandiño, 2004] se ha observado que bajo ciertas condiciones del proceso RPECVD realizado a partir de mezclas de SiF_4/NH_3 , se obtienen películas de nitruro de silicio ricas en silicio, que contienen cúmulos de silicio. En algunos trabajos realizados en otros laboratorios [Shirai, 2002], y en trabajos más recientes realizados en

los laboratorios del IIM [Santana, 2006] se ha demostrado que el uso de la técnica de PECVD y SiCl_4 o SiH_2Cl_2 como gas fuente de silicio favorece la formación de nanocúmulos de silicio luminiscentes, embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio.

4- Referencias

- [Abeles, 1983] Abeles, B. and T. Tiedje (1983). "Amorphous Semiconductor Superlattices." *Physical Review Letters* **51**(21): 2003.
- [Alonso, 1998] Alonso, J. C., R. Vazquez, Ortiz, A. Pankov, V. Andrade, E. (1998). "Effect of hydrogen dilution on the remote plasma enhanced chemical vapor deposition of chlorinated SiO₂ films." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **16**(6): 3211-3217.
- [Alonso, 2001] Alonso, J. C., E. Pichardo, et al. (2001). "Fluorinated--chlorinated SiO₂ films prepared at low temperature by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition using mixtures of SiF₄ and SiCl₄." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **19**(2): 507-514.
- [Alonso, 2005] Alonso, J. C., X. M. Diaz-Bucio, et al. (2005). "On the contributions of the electronic polarizability and porosity to the reduction of the refractive index of SiOF films deposited by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition." *Thin Solid Films* **474**(1-2): 294-300.
- [Alonso, 2008] Alonso. J. C, Santana. G, Benami. A, Monroy .B. M "Luminescent silicon nanoclusters in SiN_x thin layers" *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, **Capítulo aceptado**
- [Andersen, 2005] Andersen, K. N., W. E. Svendsen, et al. (2005). "Annealing and deposition effects of the chemical composition of silicon-rich nitride." *Applied Surface Science* **243**(1-4): 401-408.
- [Boyraz, 2004] Boyraz and O.. Jalali B, "Demonstration of a silicon Raman laser," *Opt. Express* **12**, 5269-5273 (2004).
- [Canham, 1990] Canham, L. T. (1990). "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers." *Applied Physics Letters* **57**(10): 1046-1048.
- [Criado, 2003] Criado, D., I. Pereyra, et al. (2003). "Study of nitrogen-rich silicon oxynitride films obtained by PECVD." *Materials Characterization* **50**(2-3): 167-171.
- [Cullis, 1997] Cullis, A. G., L. T. Canham, et al. (1997). "The structural and luminescence properties of porous silicon." *Journal of Applied*

Physics **82**(3): 909-965.

- [Deshpande, 1995] Deshpande, S. V., E. Gulari, et al. (1995). "Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition." *Journal of Applied Physics* **77**(12): 6534-6541.
- [Fandiño, 2004] Fandino, J., A. Ortiz, et al. (2004). "Composition, structural, and electrical properties of fluorinated silicon--nitride thin films grown by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition from SiF₄/NH₃ mixtures." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **22**(3): 570-577.
- [Fandiño, 2005] Fandino, J., G. Santana, et al. (2005). "Role of hydrogen on the deposition and properties of fluorinated silicon-nitride films prepared by inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition using SiF₄/N₂/H₂ mixtures." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **23**(2): 248-255.
- [Fujita, 2001] Fujimura, Yukihiro, S. J. a. H. S. (2001). "Formation of Self-Assembled Nanocrystalline Silicon Dots by SiCl₄/H₂ RF Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition." *Japanese Journal of Applied Physics* **40**.
- [Jambois, 2005] Jambois, O., M. Molinari, et al. (2005). "Photoluminescence and electroluminescence of amorphous SiO_x films prepared by reactive evaporation of silicon with oxygen." *Optical Materials* **27**(5): 1074-1078.
- [Kim, 2004] Kim, T.-Y., N.-M. Park, et al. (2004). "Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films." *Applied Physics Letters* **85**(22): 5355-5357.
- [Kim, 2005] Kim, B.-H., C.-H. Cho, et al. (2005). "Photoluminescence of silicon quantum dots in silicon nitride grown by NH₃ and SiH₄." *Applied Physics Letters* **86**(9): 091908-3.
- [Kim, 2006] Kim, T.-W., C.-H. Cho, et al. (2006). "Quantum confinement effect in crystalline silicon quantum dots in silicon nitride grown using SiH₄ and NH₃." *Applied Physics Letters* **88**(12): 123102-3.
- [Lai, 1996] Chane-Che-Lai, F., C. Beau, et al. (1996). "Electroluminescent porous silicon p-n junction using polycrystalline silicon films." *Applied Surface Science* **102**: 399-403.
- [Mohite, 2003] Mohite, K. C., Y. B. Kholam, et al. (2003). "Characterization of silicon oxynitride thin films deposited by electron beam physical vapor deposition technique." *Materials Letters* **57**(26-27): 4170-4175.

- [Molinari, 2003] Molinari, M., H. Rinnert, et al. (2003). "Evolution with annealing treatments of the size of silicon nanocrystallites embedded in a SiN_x matrix and correlation with optical properties." *Materials Science and Engineering B* **101**(1-3): 186-189.
- [Nagel, 2001] Nagel, H., A. Metz, et al. (2001). "Porous SiO₂ films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapour deposition - a novel antireflection coating technology for photovoltaic modules." *Solar Energy Materials and Solar Cells* **65**(1-4): 71-77.
- [Pankov, 1999] Pankov, V., J. C. Alonso, et al. (1999). "Analysis of structural changes in plasma-deposited fluorinated silicon dioxide films caused by fluorine incorporation using ring-statistics based mechanism." *Journal of Applied Physics* **86**(1): 275-280.
- [Park, 1996] Park, Y.-B., X. Li, et al. (1996). "Characterization of the Si/SiO₂ interface formed by remote plasma enhanced chemical vapor deposition from SiH₄/N₂O with or without chlorine addition." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **14**(4): 2660-2666.
- [Park, 1999] Park, Y.-B. and S.-W. Rhee (1999). "Microstructure and interfacial states of silicon dioxide film grown by low temperature remote plasma enhanced chemical vapor deposition." *Journal of Applied Physics* **86**(3): 1346-1354.
- [Park, 2001] Park, N.-M., C.-J. Choi, et al. (2001). "Quantum Confinement in Amorphous Silicon Quantum Dots Embedded in Silicon Nitride." *Physical Review Letters* **86**(7): 1355.
- [Park, 2004] Park, Y.-B. and S.-W. Rhee (2004). "Low temperature silicon dioxide film deposition by remote plasma enhanced chemical vapor deposition: growth mechanism." *Surface and Coatings Technology* **179**(2-3): 229-236.
- [Rinnert, 2005] Rinnert, H., O. Jambois, et al. (2005). "Study of the photoluminescence of amorphous and crystalline silicon clusters in SiO_x thin films." *Optical Materials* **27**(5): 983-987.
- [Rong, 2005] Rong, H., A. Liu, et al. (2005). "An all-silicon Raman laser." *Nature* **433**(7023): 292-294.
- [Santana, 2006] Santana, G., B. M. Monroy, Ortiz, A. Huerta, L. Alonso, J. C. Fandino, J. Aguilar-Hernandez, J. Hoyos, E. Cruz-Gandarilla, F. Contreras-Puentes, G. (2006). "Influence of the surrounding host in obtaining tunable and strong visible photoluminescence from silicon nanoparticles." *Applied Physics Letters* **88**(4): 041916-3.

- [Semmache, 1997] Semmache, B., M. Lemiti, et al. (1997). "Silicon nitride and oxynitride deposition by RT-LPCVD." *Thin solid films* **296**(1-2): 32-36.
- [Shirai, 2002] Shirai, H., Y. Fujimura, et al. (2002). "Formation of nanocrystalline silicon dots from chlorinated materials by RF plasma-enhanced chemical vapor deposition." *Thin Solid Films* **407**(1-2): 12-17.
- [Shirai, 2003] Shirai, H., T. Tsukamoto, et al. (2003). "Luminescent silicon nanocrystal dots fabricated by SiCl₄/H₂ RF plasma-enhanced chemical vapor deposition." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **16**(3-4): 388-394.
- [Takahashi, 2004] Takahashi, H., H. Fujioka, et al. (2004). "Structural characterization of group III nitrides grown by pulsed laser deposition." *Thin solid films* **457**(1): 114-117.
- [Tesis de Marel, 2007] Tesis de doctorado de Betsabeé Marel Monroy Peláez "Obtención de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio: caracterización y estudio de su luminiscencia" Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Investigaciones en Materiales.
- [Tsai, 2007] Tsai, T.-C., L.-Z. Yu, et al. (2007). "Electroluminescence emission of crystalline silicon nanoclusters grown at a low temperature." *Nanotechnology* **18**(27): 275707.
- [Volodin, 1998] Volodin, V. A., M. D. Efremov, et al. (1998). "Raman study of silicon nanocrystals formed in SiN_x films by excimer laser or thermal annealing." *Applied Physics Letters* **73**(9): 1212-1214.
- [Wong, 2002] Wong, T.-C., C.-C. Yu, et al. (2002). "Low temperature growth and structural characterization of nanocrystalline silicon films." *Journal of Crystal Growth* **243**(3-4): 419-426.
- [Wong, 2003] Wong, T.-C. and J.-J. Wu (2003). "Effects of silicon tetrachloride concentration on nanocrystalline silicon films growth." *Thin solid films* **437**(1-2): 45-50.
- [Yang, 2004] Yang, M.-S., K.-S. Cho, et al. (2004). "Effect of nitride passivation on the visible photoluminescence from Si-nanocrystals." *Applied Physics Letters* **85**(16): 3408-3410.
- [Zerga, 2007] Zerga, A., M. Carrada, et al. (2007). "Si-nanostructures formation in amorphous silicon nitride SiN_x:H deposited by remote PECVD." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **38**(1-2): 21-26.

Elaboración y técnicas de caracterización de nanocristales de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio.

1- Introducción

Las propiedades físico-químicas, ópticas y eléctricas de nc-Si embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio dependen mucho del método de crecimiento y los parámetros de depósito. Hoy en día, en fotónica y nanoelectrónica, la técnica más utilizada para depositar películas delgadas de nitruro de silicio es el depósito químico de vapores (en inglés chemical vapor deposition-CVD), en especial CVD asistido por plasma (PECVD). Esta última permite realizar depósitos a bajas temperaturas ($\leq 400^{\circ}\text{C}$), para garantizar tanto la pasivación como mejores propiedades de las películas.

Las técnicas principales que se han empleado para caracterizar las muestras son la espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), la elipsometría, la perfilometría, la espectroscopia UV-visible, espectroscopía de foto-electrones de rayos-X (XPS), fotoluminiscencia (FL) y la microscopia electrónica de transmisión (TEM).

Para que el análisis de las muestras mediante las técnicas mencionadas anteriormente sea más fácil de comprender, es conveniente describir brevemente cada técnica. Por esta razón, a lo largo de este capítulo se describe la técnica de depósito, así como las técnicas de caracterización que se utilizaron en este trabajo.

2- El sistema de depósito

La figura 2.1 presenta un esquema del sistema RPECVD empleado durante el desarrollo de esta tesis. El sistema consta de una cámara de vacío conectada en paralelo a dos sistemas de bombas de vacío; impulsora-mecánica (Roots-mecánica) y Turbo Molecular-mecánica. En la parte superior de la cámara se encuentra un tubo de cuarzo de 22 cm de largo y 5.5 cm de diámetro, que tiene en su parte exterior una bobina enrollada que se conecta a una fuente de radiofrecuencia (RF) de 13.56 MHz para generar el plasma dentro del tubo. En la parte superior del tubo de cuarzo hay dos entradas de gases que se utilizan para introducir NH_3 y Ar en la cámara. En la parte inferior del tubo se localizan dos anillos con orificios para dispersar los gases SiCl_4 y H_2 dentro de la cámara. Debajo de los anillos a unos 3 cm se encuentra el calentador que sirve también como porta substrato.

En la figura 2.2 se muestra la fotografía del sistema RPECVD utilizado para la preparación de las muestras estudiadas.

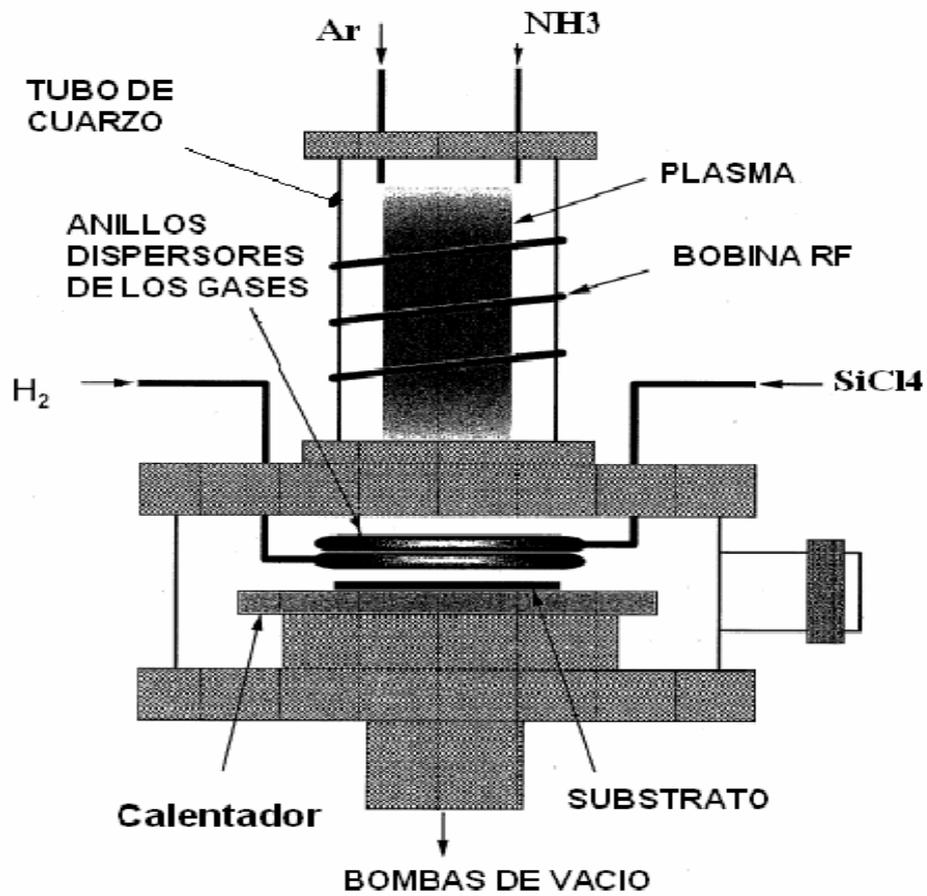


Figura 2.1 Esquema del sistema de depósito RPECVD utilizado para el crecimiento de películas de SiN_x con nc-Si.

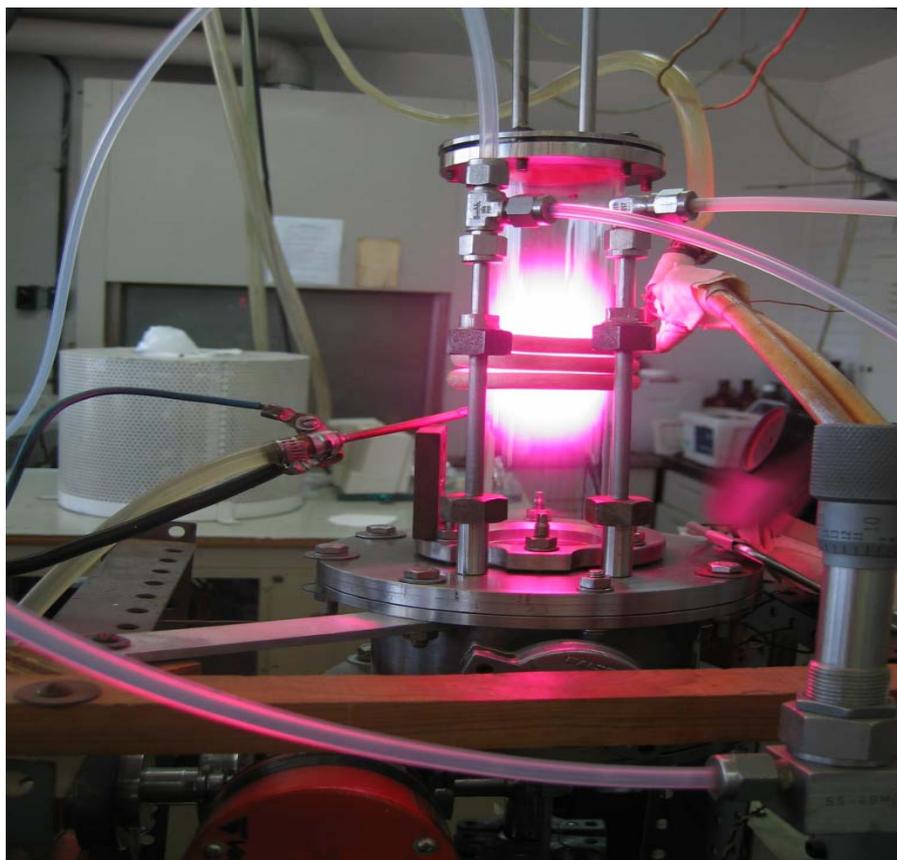


Figura 2.2 Fotografía del sistema RPECVD, que se encuentra en el IIM-UNAM, con el cual se prepararon los nc-Si.

3- Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier

La espectroscopia FTIR se utiliza habitualmente para obtener información sobre la estructura de enlaces y los elementos presentes en un material determinado, la técnica se basa en el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia en el rango del infrarrojo aproximadamente $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Los fotones que transporta la radiación infrarroja no tienen suficiente energía para provocar transiciones electrónicas, pero sí pueden conseguir vibraciones de los enlaces. Estas vibraciones corresponden a los cambios energéticos producidos por las transiciones entre distintos estados vibracionales y rotacionales (estiramiento, doblamiento o balanceo) que han sido inducidas por la irradiación de luz infrarroja, la figura 2.3 muestra de manera esquemática los distintos tipos de vibraciones en una molécula que contiene más de dos átomos [Brian, 1996]. Las medidas de FTIR se llevan a cabo en cualquier material sin importar su estructura (amorfo, líquido o cristalino), pero esta última influye sobre las

frecuencias de vibración del material, ya que el grado de libertad de las moléculas depende mucho del arreglo que guarden. Esta técnica es muy sensible al tipo, concentración y a la configuración de los átomos enlazados en el material. El equipo utilizado para obtener los espectros de absorción de las películas delgadas de SiN_x estudiadas es de marca Nicolet, Modelo 210, que se encuentra en los laboratorios del Departamento de Materia Condensada del Instituto de Investigaciones en Materiales, mediante el cual se hizo un análisis cuantitativo y cualitativo de los enlaces.

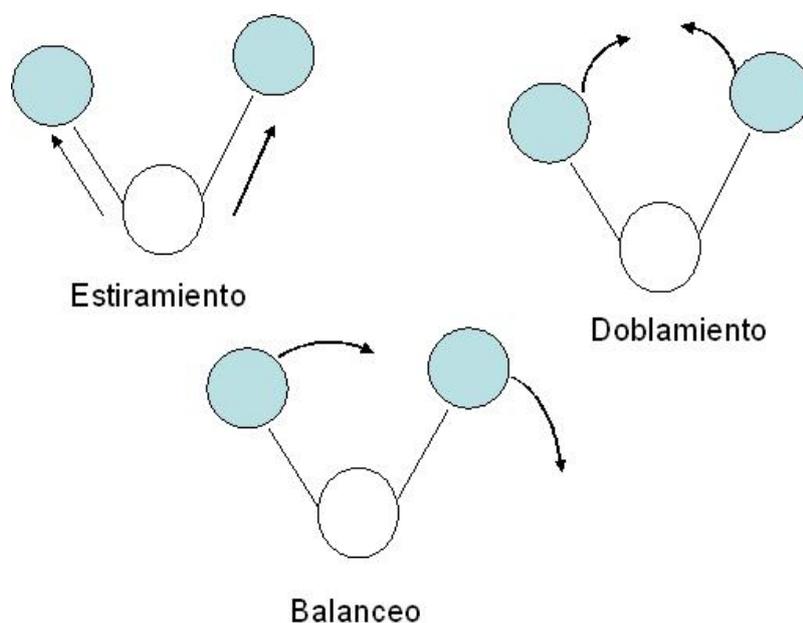


Figura 2.3 - Modos normales de vibración molecular.

3.1- Descripción de la técnica FTIR

Esta técnica se basa en la utilización de un interferómetro de Michelson que se muestra en la figura 2.4.

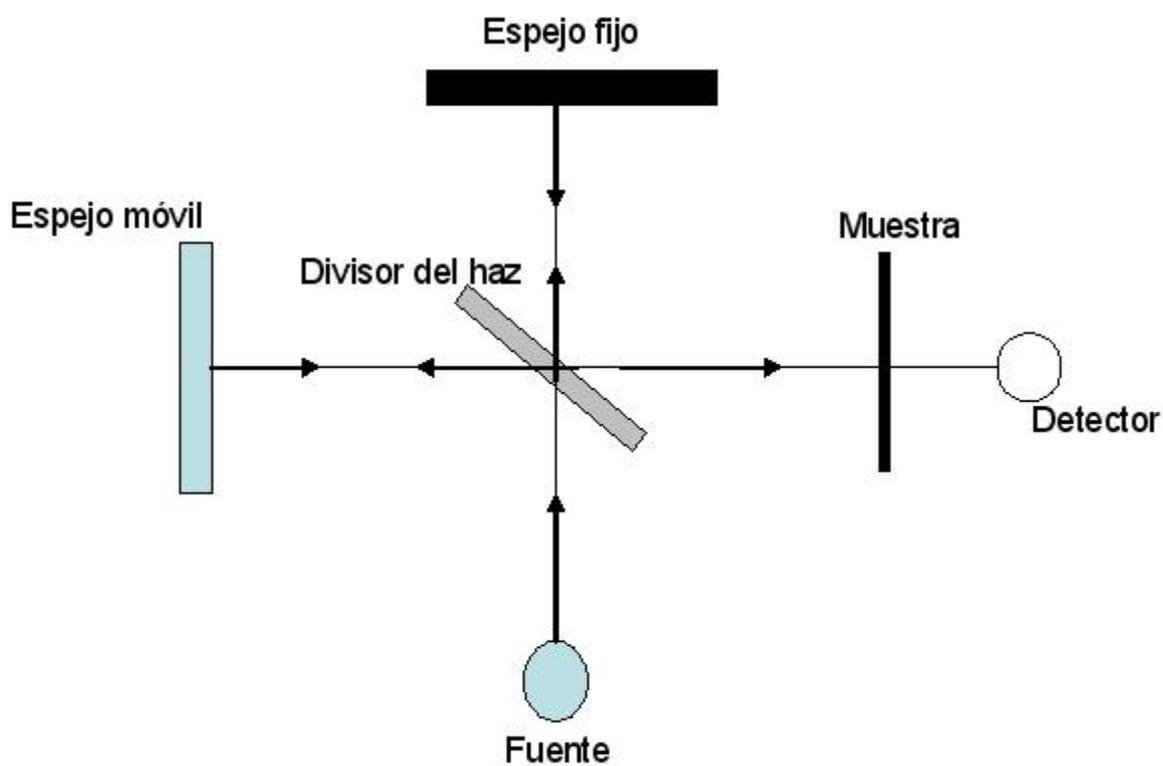


Figura 2.4. Esquema de un interferómetro de Michelson, en el que se basa la espectroscopia FTIR

El haz procedente de la fuente se divide en dos mediante el divisor de haz que transmite y refleja aproximadamente el 50 % de la señal incidente. Una de las mitades del haz se refleja en un espejo fijo y la otra en un espejo móvil, de tal forma que se puede introducir una diferencia de camino óptico entre las dos. Cuando las dos mitades se recombinan, se obtiene un patrón de interferencia que depende de la posición del espejo móvil.

Para sacar los espectros de FTIR se interpone la muestra entre el divisor de haz y el detector, antes de poner la muestra se saca un espectro de referencia de silicio de alta resistividad, como se muestra en la figura 2.4. Mediante una computadora se usó un programa OMNIC E.S.P para visualizar y analizar los espectros de FTIR.

4- Elipsometría

La elipsometría es una técnica no destructiva que permite medir el espesor e índice de refracción de las películas delgadas depositadas sobre un sustrato de silicio. La técnica se basa en estudiar el cambio en el estado de polarización de la luz monocromática al reflejarse en la muestra, el cual está determinado por dos ángulos ψ y Δ que son funciones periódicas del espesor.

La figura 2.5 muestra un esquema de un elipsómetro de nulidad de longitud de onda 632 nm. Un haz de luz monocromático, que generalmente viene de un láser, pasa a través de un polarizador que la polariza linealmente y llega al compensador el cual le induce una diferencia de fase convirtiéndola en luz elípticamente polarizada y es la cual incide sobre la muestra [Dieter, 2006]. La luz interacciona con la superficie de la muestra y cambia su estado de polarización de elíptica a linealmente polarizada. Una vez que la luz es reflejada atraviesa otro polarizador llamado analizador antes de llegar al detector. De la medición del cambio en el estado de la polarización de la luz reflejada podemos obtener los valores de ψ y Δ los cuales están en función de las posiciones de los dos polarizadores; el polarizador P_1 y el analizador P_2 bajo las dos ecuaciones:

$$\Psi = \frac{180^\circ - (A_2 - A_1)}{2}$$

$$\Delta = 360^\circ - (P_1 + P_2)$$

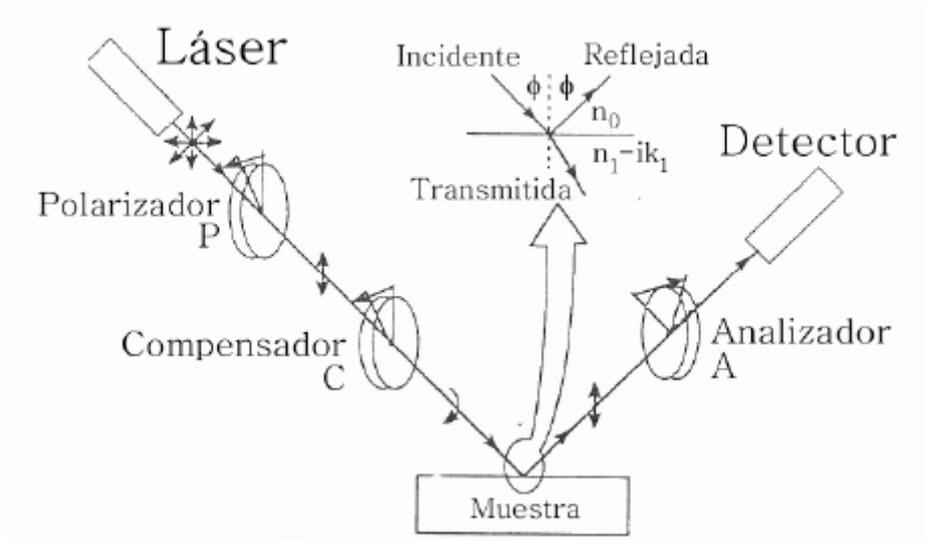


Figura 2.5- Esquema del elipsómetro de longitud de onda fija [Dieter, 2006].

Para medir los parámetros, mencionados anteriormente, de las películas delgadas de SiN_x se utilizó un elipsómetro “GAERTNER L 117” equipado con un láser de He-Ne que opera a una longitud de onda fija de 632.8 nm, todas las medidas se llevaron a cabo con un ángulo de incidencia y detección de 70° . La determinación del índice de refracción y el espesor de las películas de SiN_x se llevó a cabo usando un programa “AUTOSI” a partir de las medidas de P_1 , A_1 , P_2 , y A_2 .

5- Perfilometría

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 controlar el espesor de las muestras después de analizarlas con el elipsómetro. El equipo utilizado es un perfilómetro “Dektac IIA” cuya punta está unida a un transductor que convierte los desplazamientos en señales eléctricas analógicas que posteriormente son transformadas a valores de altura vs desplazamiento.

6- Espectroscopia Ultravioleta-Visible

La espectroscopia UV-Vis fue uno de los primeros métodos físicos que se emplearon para el análisis cuantitativo y la determinación de estructuras moleculares. La técnica consiste en la medida del espectro de transmitancia y reflectancia de una película delgada en la región espectral correspondiente al ultravioleta y/o visible. Las magnitudes medidas dependen de propiedades ópticas como son el coeficiente de absorción, el índice de refracción y el espesor de la película delgada, y a partir de ellos se puede determinar el gap óptico. Las propiedades de absorción óptica de un material están determinadas por su estructura electrónica, al constituir estas transiciones entre los distintos niveles de energía presentes en su estructura de banda.

7- Espectroscopia de foto electrones de rayos-X

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS) es una técnica de análisis superficial que se ha utilizado para caracterizar la composición de la superficie después de diferentes tratamientos (limpieza, ataque químico, pasivación etc...). Es posible con esta técnica por ejemplo medir la cantidad de las impurezas en la superficie, de precisar el espesor y de evaluar el estado de oxidación en las películas delgadas.

El principio de la técnica se basa en irradiar la muestra con rayos-X blandos monoenergéticos y analizar la energía y la cantidad de los electrones emitidos, tal y como se muestra en la figura 2.6. El hecho de tener que caracterizar los electrones, hace que se tenga que operar en condiciones de ultra alto vacío, para evitar el choque de los mismos con otras partículas antes de alcanzar el analizador.

Los fotones enviados interactúan con los átomos de la superficie y por efecto fotoeléctrico causan emisión de electrones característicos de cada elemento. Los electrones emitidos tienen una energía cinética dada por la expresión:

$$E_{\text{Kin}} = h\nu - \Phi - E_b$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_b es la energía de enlace del orbital atómico del estado originario del electrón y Φ es la función de trabajo.

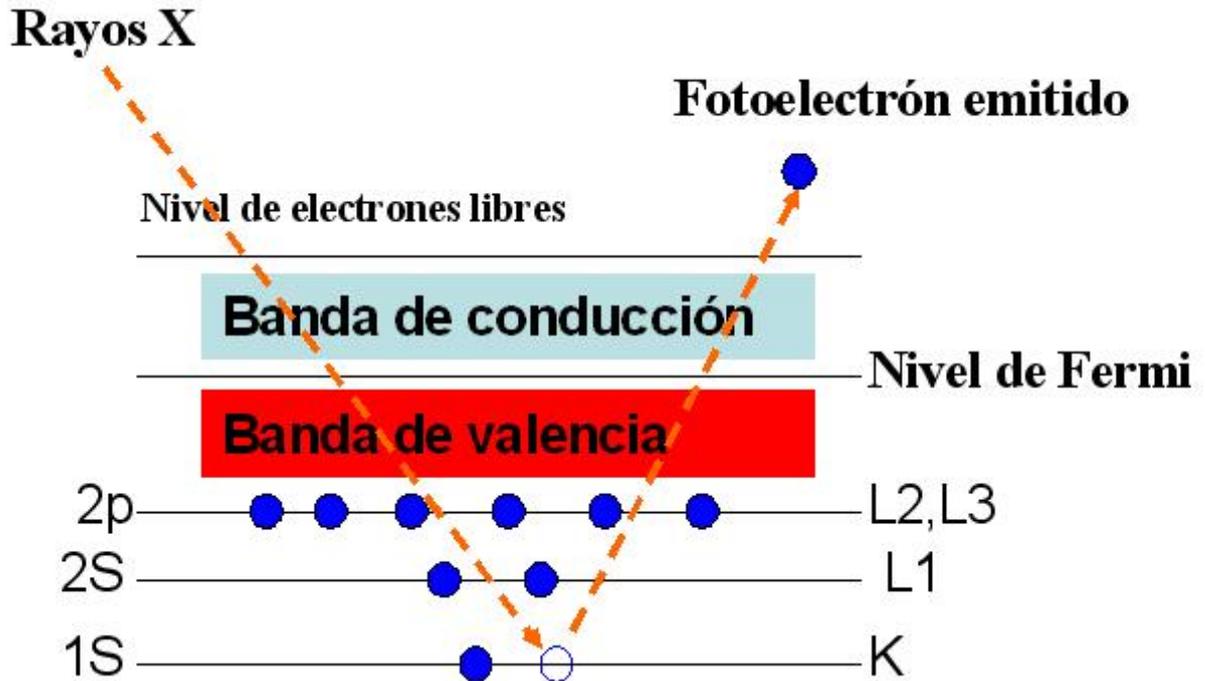


Figura 2.6 Esquema del proceso fotoeléctrico, donde se indica como un fotón saca a un electrón de nivel profundo.

8- Microscopia electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión es una herramienta poderosa que hoy en día se utiliza para la caracterización estructural de la materia a escala atómica. La teoría de la dualidad onda-corpúsculo desarrollada por Luis de Broglie estableció un marco teórico para poder sobrepasar el límite de resolución del microscopio óptico, y así se construyó el primer microscopio electrónico en 1936 por Ruska y Knoll. Estos microscopios utilizan electrones como fuente de iluminación de las muestras, por lo tanto el poder de resolución es del orden de su longitud de onda que se expresa como:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$$

Donde h es la constante de Planck, P el momento y V el voltaje acelerador de los electrones, e y m la carga y masa del electrón. La masa y el voltaje incluyen efectos

relativistas. Los efectos relativistas no se pueden ignorar a partir de un voltaje acelerador de 100 kV. La tabla 1.1 muestra las propiedades del electrón en función del voltaje de aceleración [Williams, 1996].

Voltaje de acelerador (kV)	Longitud de onda no relativista (nm)	Longitud de onda relativista (nm)	Velocidad ($\times 10^8$ m/s)
100	0.00386	0.00370	1.644
120	0.00352	0.00335	1.759
200	0.00273	0.00251	2.086
300	0.00223	0.00197	2.330
400	0.00193	0.00164	2.484
1000	0.00122	0.00087	2.823

Tabla 1.1 Propiedades del electrón en función del voltaje acelerador.

8.1- Fundamentos

La interacción de los electrones con la muestra produce una serie de radiaciones: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones transmitidos, rayos X, electrones auger, catodoluminiscencia, como muestra la figura 2.7. La utilización de una u otra de las radiaciones nos permite obtener distintas informaciones sobre la muestra tales como la microestructura, morfología y distribución de tamaño de las partículas.

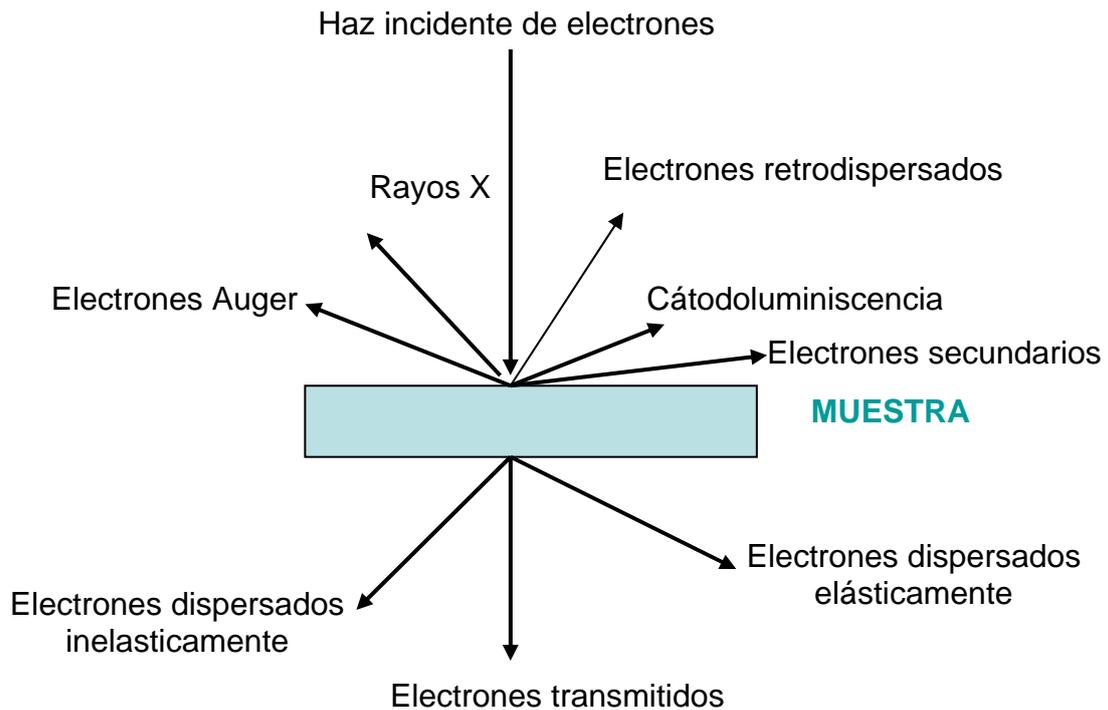


Fig 2.7 Señales resultantes de la interacción de un haz de electrones con la muestra

La dispersión de los electrones puede ser un proceso elástico o inelástico, lo que hace que se clasifiquen en dispersados elásticamente o inelásticamente, estos últimos nos dan información sobre los daños que sufre la muestra durante el bombardeo electrónico. Para la información estructural se analizan los electrones dispersados elásticamente con ángulos de dispersión pequeños.

8.2- Descripción del microscopio electrónico de transmisión.

En la figura 2.8 se presenta un esquema de las partes con las que cuenta el microscopio electrónico de transmisión convencional.

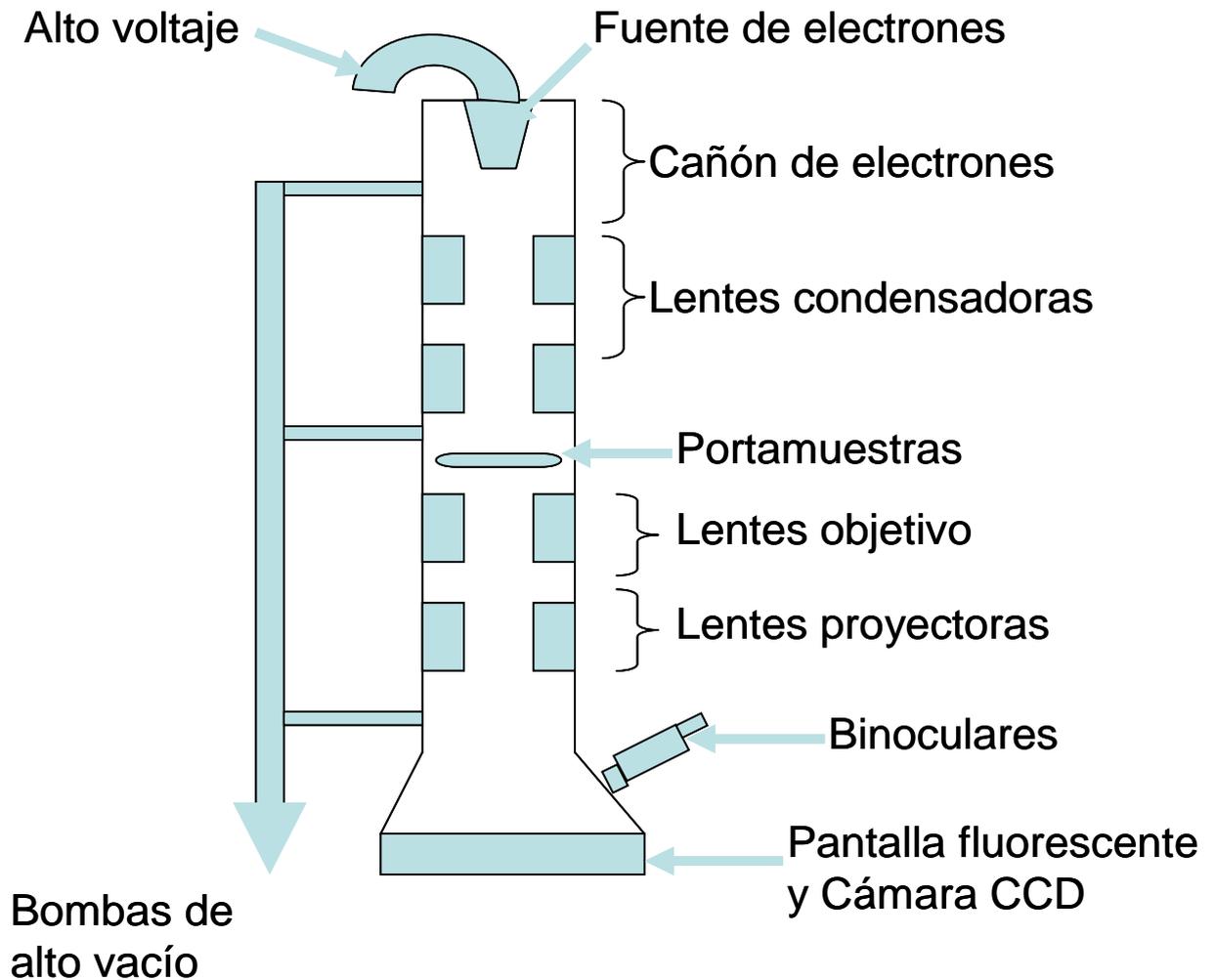


Fig.2.8 Esquema de un microscopio electrónico de transmisión TEM.

A continuación se describen los sistemas principales que conforman el TEM:

8.3- Fuente de electrones

Es un material en forma de filamento que emite electrones, hoy en día hay dos fuentes de emisión termoiónica o bien de emisión de campo. En el caso de la fuente termoiónica el materia debe de tener un punto de fusión elevado o bien un valor bajo de la función de trabajo (energía mínima a la que los electrones salen de la superficie), en general se usa un filamento de tungsteno (W), de hexaboruro de lantano (LaB6) o hexaboruro de cerio (CeB6).

8.4- Cañón de electrones

Su función es acelerar y dirigir los electrones de la fuente hacia el sistema de “iluminación”. El cañón de electrones actúa como una primera lente que proporciona una energía a los electrones, acelerándolos mediante un alto voltaje.

8.5- Lentes

Las lentes del TEM son magnéticas, y tal vez son el elemento más importante del microscopio. El poder de resolución en el TEM está limitado por la dificultad de construir buenas lentes. La función de estas lentes en el microscopio es dirigir el haz de los electrones hacia un punto de la imagen y hacia un punto del plano focal de la lente.

El fundamento de una lente magnética es la capacidad de modificar la trayectoria de los electrones en movimiento. La lente magnética es un electroimán que consta de bobinas, por las cuales pasa una corriente, y de piezas polares de aleaciones magnéticas.

Dentro del TEM estas lentes están fijas, por lo tanto sus características como plano focal o el aumento se modifican a través de la corriente aplicada a las bobinas de la pieza polar.

Existen varios tipos de lentes en TEM con diferentes funciones. Delante de la muestra se encuentran las lentes condensadoras que tienen la función de enfocar el haz de electrones sobre la muestra, y controlar la zona iluminada así evitar dañarla. Las lentes objetivo que se sitúan detrás de la muestra, tienen como función enfocar el haz emergente de la muestra, son muy importantes por ser las responsables de la formación de la imagen y la resolución en el microscopio. Las lentes proyectoras situadas tras las de objetivo, tienen como función enfocar la imagen o el patrón de difracción en la pantalla de visualización.

9- Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

La primera imagen teórica de HRTEM fue estabilizada por Scherzer en 1949, donde explica la relación entre la proyección de estructura de muestra y el contraste de imagen formado por la diferencia de fase producida por los electrones que pasan por la parte fina de la muestra. Experimentalmente, en 1956 Menter pudo tomar imágenes de franjas de red. Esto motivó a Cowley y Iijima en 1972 a tomar imágenes de HRTEM con una resolución mejor que .04 nm de una muestra delgada, iniciando la aparición de la nueva era de HRTEM [Shi, 2003]

La microscopia electrónica de alta resolución es una variación de la de transmisión que se realiza por contraste de fase proporcionando información a escala atómica tanto de material amorfo como cristalino. El método que se emplea para producir las imágenes hace uso de la diferencia de fase entre varios haces difractados y la consecuente diferencia de intensidad que provocan sus interferencias. Para mayor información sobre la formación de imágenes y aplicaciones de HRTEM ver [Shindo, 1998]

10- Preparación de muestra para visión planar

Uno de los aspectos más importantes para lograr imágenes de buena calidad en TEM es la preparación de la muestra. Para ello existen varios métodos aunque la mayor parte se basan en un adelgazamiento homogéneo de la muestra.

A continuación se describe el procedimiento de preparación de muestras, para luego realizar las observaciones en visión planar.

Después de escoger la muestra a analizar, se pega sobre un soporte metálico usando cera y se corta un círculo de 3mm de diámetro usando la cortadora ultrasónica. Se despega el pedazo cortado y se limpia con acetona para quitar los residuos de cera. Al quedarse bien limpio, el trocito se pega en el portamuestras del Disk-Grinder (DG). Luego se lleva a cabo un proceso de adelgazamiento mecánico usando lijas de diferentes tamaños de grano (las lijas se distinguen entre sí por un número que es inversamente proporcional al tamaño de grano que poseen). Durante el proceso de lijado se

recomienda revisar el espesor de la muestra con el micrómetro y verla en microscopio óptico. De esta manera se puede controlar el estado de la muestra. Después del proceso de lijado le sigue el proceso de pulido usando un spray de diamante de diferentes tamaños de grano. El proceso de pulido sirve para quitar las rallas formadas durante el proceso de lijado y conseguir un acabado “espejo” de la muestra que facilitará el adelgazamiento iónico posterior.

La muestra ahora es muy fina y frágil, por ello se le pega una rejilla para darle consistencia usando un pegamento “Araldit”. Ya que la muestra esta lista, se despega del portamuestras de DG, ahora procederá el adelgazamiento iónico con iones de Argón usando PIPS o Ion Mill para crear una playa transparente a los electrones. En la figura 2.9 se muestra en imágenes, tomadas usando el microscopio óptico, el proceso de adelgazamiento de la muestra.

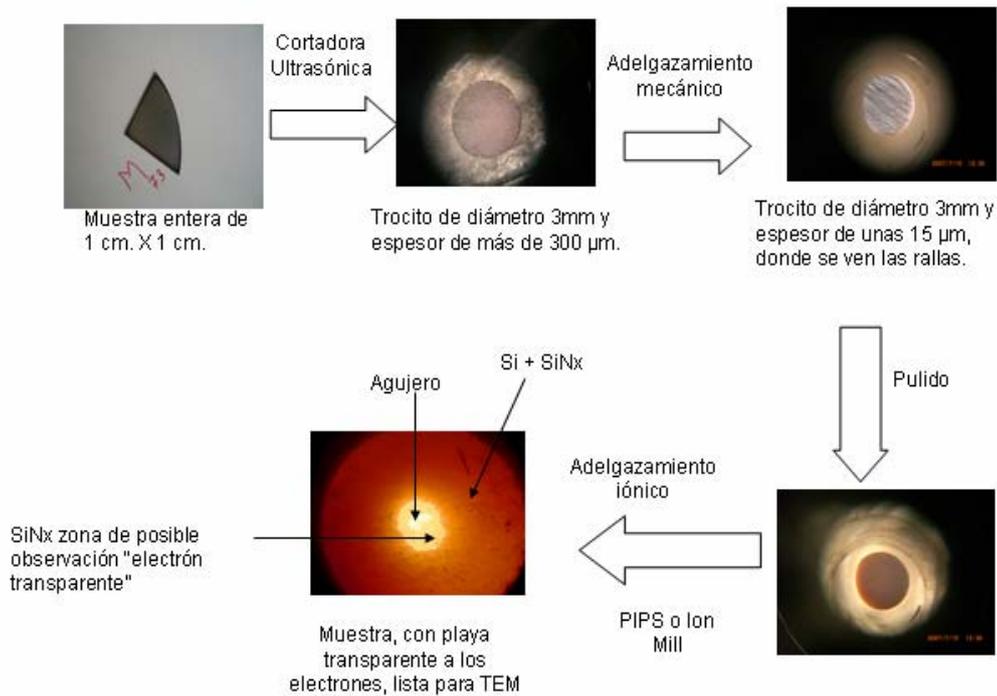


Fig2.9- Imágenes del proceso de adelgazamiento de una muestra, para análisis por TEM.

11-Fotoluminiscencia

El proceso de la emisión radiativa en los materiales se llama *luminiscencia*. El material absorbe una energía mayor o igual a la brecha prohibida “Gap” provocándole una excitación de los electrones a estados energéticos más altos, y después de un intervalo de tiempo retornan a su estado de mínima energía (relajación) disipando el exceso de energía ya sea en forma de fonones (aumentando temperatura del material) ó en forma de una transición radiativa, luminiscencia. La excitación electrónica puede realizarse de varias maneras (Tabla 2.1.) tales como: bombardeo electrónico (Cátodoluminiscencia), mediante calor (Termoluminiscencia), por polarización eléctrica (Electroluminiscencia) o por radiación electromagnética (Fotoluminiscencia, FL) estas dos últimas son las más utilizadas.

Nombre	Mecanismo de excitación
Fotoluminiscencia	Luz
Cátodoluminiscencia	Electrones
Radioluminiscencia	Rayos-X, α -, β -, o rayos- γ
Termoluminiscencia	Calefacción
Electroluminiscencia	Campo eléctrico o corriente
Triboluminiscencia	Energía mecánica
Sonoluminiscencia	Ondas sonoras en líquidos
quimiluminiscencia y bioluminiscencia	Reacciones químicas

Tabla 2.1 Varios tipos de luminiscencia

En los materiales inorgánicos, como es el caso de los estudiados en esta tesis, la FL es clasificada en dos categorías, intrínseca y extrínseca. La FL intrínseca ocurre principalmente debido a las transiciones banda a banda en los semiconductores de alta pureza. La FL extrínseca es causada por impurezas o defectos que son localizados o délocalizados. Las impurezas que son incorporadas intencionalmente en los materiales luminiscentes como cristales iónicos y semiconductores, son llamadas activadoras y los materiales luminiscentes en este caso se llaman fósforos. En el caso de impurezas délocalizados la FL ocurre entre los portadores libres y estados de impurezas, sin

embargo en el caso de localizados la foto-excitación y foto-emisión son confinados a centros luminiscentes [Singh, 2006]

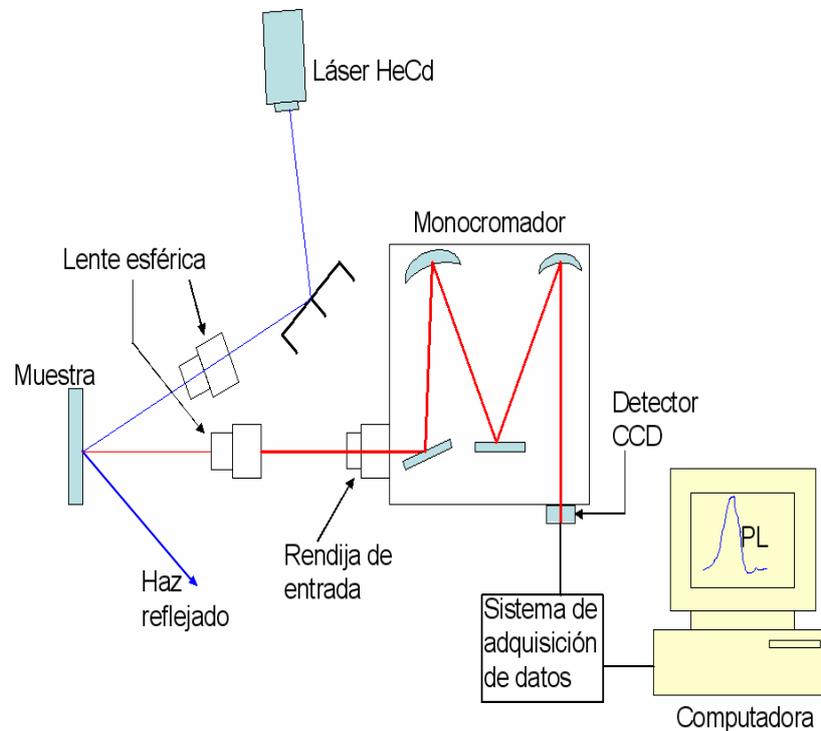


Fig 2.10 Esquema del sistema de FL utilizado en este trabajo

La FL es una técnica poderosa, no destructiva, para medir las propiedades ópticas de materiales. FL es la emisión espontánea de luz de un material bajo una excitación óptica (fotones), es el inverso del proceso de absorción; los fotones absorbidos en el material transfieren sus energías a los electrones en el estado basal excitándolos. La figura 2.10 muestra un esquema del aparato experimental usado para las mediciones de FL. La fuente de excitación puede ser cualquier láser con energía igual o mayor al gap de la muestra. Para las mediciones de FL a bajas temperaturas, la muestra es instalada en un criostato variando la temperatura de 10-300 K.

En nuestro caso la fuente de excitación fue un láser de He-Cd de longitud de onda continua $\lambda = 325\text{nm}$, y una potencia de 10 mW. El haz se concentró sobre la muestra a través de una lente esférica, y se emplearon unos filtros neutros para controlar la intensidad del haz de láser. La radiación emitida verticalmente por la muestra fue centrada en la rendija de la entrada del monocromador doble, marca 1403-SPEX. La detección se llevo a cabo usando un fotomultiplicador marca RCA-C31034, acoplado a

un contador de fotones, que es enfriado termoeléctricamente para mejorar el cociente señal/ruido, el equipo utilizado se encuentra en la ESFM del IPN.

12- Referencias

- [Brian, 1996] Brian C. Smith “fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy” CRC Press Boca Raton , 1996
- [Dieter, 2006] Dieter K. Schroder “Semiconductor material and device characterization” 2006 John Wiley & Sons, Inc)
- [Shi, 2003] Shi Donglu (Ed). “Functional thin films and functional materials new concepts and technologies” Tsinghua University press and springer Verlag Berlin heidelberg 2003.
- [Shindo, 1998] Shindo D. and K. Hiraga “High-Resolution electrón microscopy for materilas science” Springer Verlag Tokio 1998.
- [Singh, 2006] Singh J. “Optical properties of condensed matter and applications” © 2006 John Wiley & Sons, Ltd
- [Williams, 1996] Williams D. B.. Carter C. B “Transmission electron microscopy” Plenum press 1996.

Fotoluminiscencia en el visible de nanocúmulos de silicio autoformados en películas delgadas de SiN_x : Efecto de la dilución con H_2

1- Introducción

Aunque la técnica de HRTEM es la más contundente para evidenciar la existencia de nanocúmulos de silicio (nc-Si), debido a lo complicado de la preparación de muestras, y a que el acceso a un HRTEM es muy limitado, al inicio del trabajo se utilizó la técnica y la existencia de fotoluminiscencia en las películas delgadas de SiN_x depositadas, para evidenciar de manera indirecta la existencia de nanocúmulos embebidos en estas.

El primer problema a resolver en este trabajo fue determinar las condiciones de preparación adecuadas para favorecer la autogeneración de nanocúmulos de silicio durante el depósito de las películas.

Debido a que no se tenía experiencia previa en la preparación de las películas delgadas de nitruro de silicio en el sistema de RPECVD, se iniciaron los depósitos con base en las condiciones de crecimiento reportadas en trabajos previos para preparar películas delgadas de óxido de silicio de alta calidad dieléctrica, con composición cercana a la estequiométrica (SiO_2) ([Alonso, 1998], [Tesis de Ernesto Pichardo, 2001], [Tesis de Xochitl Mónica, 2007]). Así, en los depósitos iniciales se fijaron los parámetros de depósito: temperatura de sustrato, potencia de radiofrecuencia, presión en la cámara, tasa de flujo del Ar, tasa de flujo de SiCl_4 , la tasa de flujo de H_2 , en los mismos valores usados para preparar las películas de SiO_2 , y se introdujo un flujo de NH_3 , en lugar de O_2 , para obtener las películas de SiN_x . Con una composición cercana al nitruro de silicio estequiométrico ($\text{SiN}_{1.33}$). A partir de estas condiciones, y con el objeto de obtener películas de nitruro de silicio ricas en silicio, en las cuales se supone que se favorece la formación de nanocúmulos, se procedió a estudiar el efecto de la variación de algunos parámetros de depósito, sobre la composición, propiedades ópticas y estructurales de las

películas, mediante espectroscopia FTIR, elipsometría, y espectroscopia UV-vis, y especialmente sobre la posible existencia de fotoluminiscencia (FL).

Después de 53 depósitos de películas, como prueba, bajo diferentes condiciones de presión, flujo de NH_3 , y flujo de hidrógeno, se observó por primera vez fotoluminiscencia en las condiciones mostradas para la muestra M53 en la tabla 3.1.

Sabiendo a partir de la revisión bibliográfica que el hidrógeno juega un papel importante en pasivar los enlaces sueltos de la superficie de los nanocúmulos, en este capítulo, se estudió el efecto de la dilución con hidrogeno en la estructura, propiedades ópticas y luminiscentes de las muestras. Por esta razón se prepararon varias muestras variando la tasa de flujo de H_2 entre 0 y 60 sccm y los otros parámetros, temperatura de deposito, tiempo de deposito, potencia de plasma, presión total dentro de la cámara, tasas de flujos de SiCl_4 y NH_3 se mantuvieron fijos. En la tabla 3-1 se resumen las condiciones de depósito o crecimiento de las películas delgadas de SiN_x estudiadas en este capítulo.

El desarrollo de este capítulo se presenta en secciones divididas de la manera siguiente. En la sección 2 se describen las condiciones de preparación de las muestras en función del H_2 . La variación de FL de películas sin tratamiento térmico (frescas) en función del H_2 , y la influencia del tratamiento térmico sobre la FL se presentan en las secciones 3 y 4, respectivamente. En la sección 5 se formulan algunas hipótesis sobre los mecanismos de formación de nc-Si en películas delgadas de SiN_x , y en la sección 6 se presentan los resultados de la caracterización estructural, de composición y óptica de películas de SiN_x , tanto de las muestras frescas como las recocidas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$., Con base en los resultados de esta caracterización, realizada mediante espectroscopia FTIR, XPS, y UV-Vis, y elipsometría y perfilometría, en la sección 7 se discute el comportamiento de la fotoluminiscencia en función de la dilución de hidrógeno durante el depósito y/o después del tratamiento térmico, en términos del efecto de esta dilución sobre la pasivación de los nanocúmulos y su estabilidad química. En la sección final se presentan las conclusiones.

2- Preparación de muestras en función del flujo de H₂

Antes del depósito, las obleas de silicio de alta resistividad fueron sometidas a un proceso de limpieza con solventes orgánicos para reducir las impurezas en la superficie. Los sustratos de silicio fueron sometidos a una limpieza por inmersión en la solución “P” (compuesta por 300 partes de H₂O, 10 partes de HF (50%) y 15 partes de HNO₃ (70%)) por un tiempo de 1 minuto. Después se enjuagaron con agua desionizada y se secaron sopleteándolos con nitrógeno de alta pureza, inmediatamente, fueron introducidos en el sistema de depósito RPECVD. La función de la solución “P” es eliminar las impurezas en la superficie del sustrato en especial la capa de óxido nativo que se forma al exponerlo al aire.

Muestra	TF(SiCl₄) (sccm)	TF(NH₃) (sccm)	TF(H₂) (sccm)	t (min)	Presión (mTorr)	T (°C)
M57	5	25	0	30	300	200
M56	5	25	10	30	300	200
M63	5	25	20	30	300	200
M53	5	25	40	30	300	200
M54	5	25	60	30	300	200

Tabla 3-1: Condiciones de depósito de películas delgadas de SiN_x TF en la tabla se refiere a la Tasa de flujo del gas que está entre paréntesis.

3- Fotoluminiscencia en función de la tasa de Flujo de H₂.

Para estudiar la FL de nuestros materiales, se depositaron varias muestras sobre silicio de alta resistividad. Las medidas de FL se hicieron a temperatura ambiente excitando el material con un láser de He-Cd de longitud de onda continua 325nm y una potencia de 10 mW, como se indicó en el capítulo II. La figura 3.1 muestra espectros de las muestras frescas (sin recocido) depositadas con distintas tasas de flujo de H₂. En la figura 3.1 se observa que la intensidad de la FL de la muestra preparada sin H₂ es muy baja, pero al añadir H₂ en la cámara de deposito entre 10 y 20 sccm la intensidad aumenta hasta alcanzar su máximo y luego decrece al introducir una tasa de flujo de H₂ mayor a 40 sccm. La emisión de la FL de todas las muestras está en el visible entre 1.7 y 3.1 eV (es decir entre 400 y 700nm) y el color de la emisión no presenta cambios significantes en función de tasa de flujo de H₂, como era de esperar al inicio del desarrollo del trabajo.

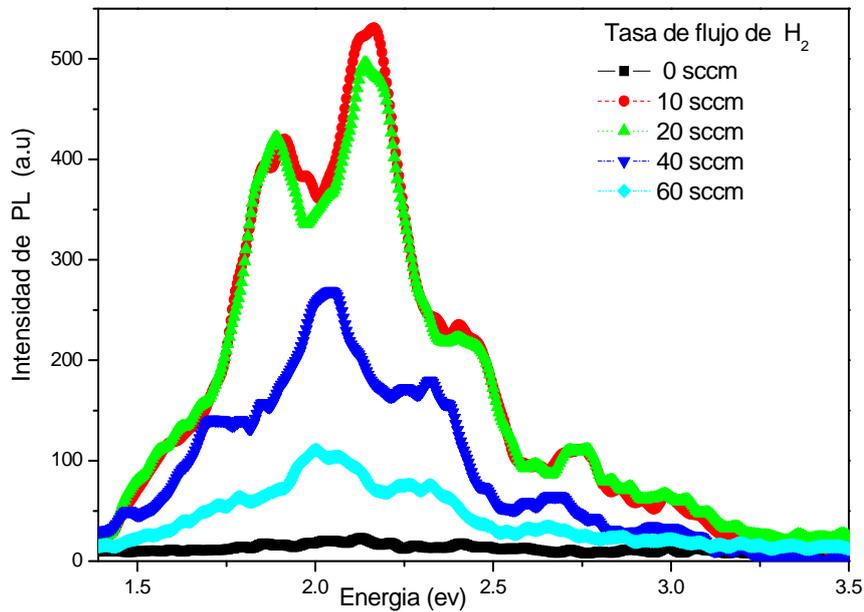


Figura 3.1- Variación de la FL a temperatura ambiente en función de la tasa de flujo de H₂.

4- Influencia del tratamiento térmico sobre la FL de nc-si.

Pedazos de las muestras estudiadas en el apartado anterior, fueron sometidos a tratamientos térmicos (TT) a diferentes temperaturas en el intervalo de 500-1000°C, en un horno tubular bajo un flujo de N₂ de alta pureza por un tiempo de una hora.

La figura 3.2 (a) muestra espectros de FL de nc-Si a temperatura ambiente de la muestra M53 preparada con 40 sccm de H₂ en función de la temperatura de recocido. En todas las otras muestras se observó el mismo comportamiento en función de TT, (espectros no mostrados). Aunque la intensidad de la FL aumenta, la estructura de los espectros y el color de emisión no cambian por un TT hasta los 750 °C. Sin embargo al recocer a 1000 °C la intensidad de FL aumenta por un orden de magnitud y el color de la emisión cambia de un verde claro a blanco. La figura 3.2 (b) y la imagen insertada en (a) muestran el color de emisión de la muestra que es blanco. La imagen fue tomada con una cámara digital con la luz del laboratorio prendida lo que indica que la emisión es muy intensa y no hubo necesidad de apagar la luz para poder ver y/o distinguir la emisión de los nc-Si.

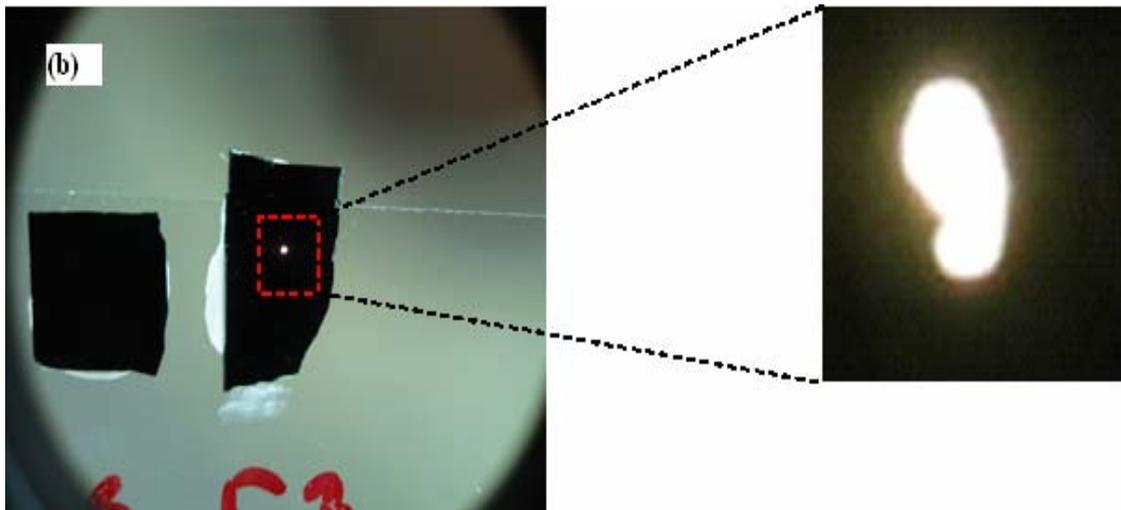
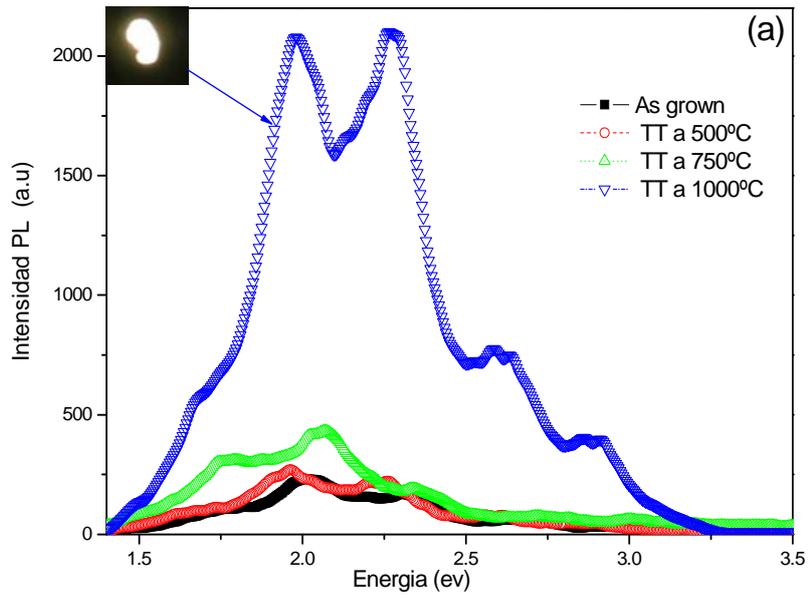


Figura 3.2. (a) Evaluación de la FL a temperatura ambiente de la muestra M53 en función de la temperatura de tratamiento térmico. (b) Imagen corresponde al color de emisión de FL de M53T1 observada en un cuarto con luz prendida.

5- Hipótesis de la formación y pasivación de los nc-Si en función del flujo de hidrógeno

Como se mencionó en la introducción de este capítulo, en esta etapa no se tuvo acceso a la técnica de HRTEM para evidenciar la existencia de nc-Si embebidos en la matriz de SiN_x . Sin embargo, con base en el modelo de confinamiento cuántico para explicar la FL del silicio nanoestructurado, se puede suponer que la fotoluminiscencia observada en nuestras muestras es originada por nanocúmulos de silicio, y que esta es determinada o controlada por el tamaño y densidad de los nc-Si, y la pasivación de su superficie.

La formación de nc-Si y el cambio en sus tamaños se puede explicar en términos de las reacciones que ocurran entre los radicales SiCl_x y NH_x . Se ha demostrado que la reacción entre radicales de silicio generados a partir de silano-clorado obtenidos por PECVD favorece la formación de nc-Si ([Santana, 2006], [Bedjaoui, 2006]). En nuestro caso donde usamos el SiCl_4 como fuente de silicio y NH_3 como fuente de nitrógeno, la formación de nc-Si y la matriz se puede explicar en términos de las reacciones químicas entre los radicales SiCl_x y NH_x , y otras especies activas que resultan de la descomposición y/o disociación de SiCl_4 , NH_3 y H_2 en el plasma, de su concentración relativa, y de la energía de los posibles enlaces (ver tabla 3.2) que se pueden formar.

Se supone también que los nc-Si pueden formarse por la interacción entre otros radicales o enlaces que forman parte de la matriz durante el crecimiento como son: enlaces sueltos de Si, Si-H y Si-Cl. Por ejemplo, los nc-Si embebidos en SiN_x pueden formarse, a partir de las reacciones $\text{SiCl} + \text{SiCl} \rightarrow \text{Si-Si} + \text{Cl}_2 \uparrow$ y/o $\text{Si-H} + \text{Si-Cl} \rightarrow \text{Si-Si} + \text{H-Cl} \uparrow$. Cabe señalar, que los enlaces Si-H de la última reacción pueden ser generados en el plasma y/o en la superficie de la matriz, ya que este tipo de enlace no viene del precursor de partida (SiCl_4). La formación de la matriz de nitruro de silicio puede ser a partir de la reacción $\text{Si-Cl} + \text{N-H} \rightarrow \text{Si-N} + \text{HCl} \uparrow$, $\text{Si-Cl} + \text{H-H} \rightarrow \text{Si-H} + \text{HCl} \uparrow$, $\text{Si-Cl}_2 + \text{N-H}_2 \rightarrow \text{Si-N} + 2\text{HCl} \uparrow$, $\text{Si-Cl}_3 + \text{N-H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si-N} + 3\text{HCl} \uparrow$, etc...

En principio las reacciones químicas que ocurren en la fase vapor y/o en la superficie del sustrato y/o en la película en crecimiento entre los radicales generados en el plasma son estocásticas, en el sentido de que el encuentro de un radical con otro es aleatorio, y de que hay muchas reacciones posibles para que se forme la película de nitruro de silicio y los nc-Si.

Bajo las condiciones de la tabla 3.1 la tasa de flujo de NH_3 es cinco veces mayor que tasa de flujo de SiCl_4 , y por lo tanto se puede inferir que la concentración de radicales NH_x es mayor que la concentración de radicales SiCl_x . Debido a esto, y la alta energía de los enlaces Si-N comparada con las de los enlaces Si-Si, la probabilidad de que se formen los enlaces Si-N es mucho mayor que la de que se formen enlaces Si-Si, lo cual explica que la película depositada quede formada principalmente por una matriz de nitruro de silicio que contiene nc-Si. A pesar de la baja energía de los enlaces Si-Si, debido a lo aleatorio de los procesos de colisión entre especies químicas en el plasma, es probable (existe una probabilidad distinta de cero) que ocurran encuentros entre radicales de silicio, y de que se formen los enlaces de Si-Si que dan lugar a la formación de los nc-Si.

La probabilidad a que se formen los enlaces H-Cl también es muy grande comparada con la de los otros enlaces, debido a que la energía del enlace H-Cl es muy grande. Debido a que la introducción de un flujo de hidrógeno, promueve la formación de estos enlaces, es entendible que el hidrógeno juegue un papel importante (quizás de catalizador) en las reacciones que dan lugar al depósito de las películas, y por lo tanto en la formación de los nc-Si y de su estado de pasivación.

Enlaces	Energía (kJ/mol)
$\text{N}\equiv\text{N}$	946
H-H	436
H-Cl	431
$\text{N}=\text{N}$	418
Si-Cl	391
N-H	391
Si-O	368
Si-N	335
Si-H	328
Cl-Cl	242
Si-Si	226
N-N	160

Tabla 3.2- Energía de los enlaces [Cotton, 1995].

6- Caracterización estructural, de composición y óptica de los nc-Si embebidos en SiN_x

Para explicar el comportamiento de FL en función de las tasas de flujo de H₂ se hizo la caracterización estructural, de composición y óptica de las películas de SiN_x con los supuestos nc-Si embebidos aleatoriamente en su red, mediante las técnicas de FTIR, XPS y UV-Vis. A partir de los resultados obtenidos por estas técnicas se calculó la tasa de depósito, la concentración del hidrógeno incorporado en las películas en forma de enlaces Si-H y el porcentaje atómico de cada elemento o la razón de los elementos con respecto al silicio.

6.1- Tasa de depósito y enlaces presentes en las películas

La tasa de depósito o velocidad de depósito se define como la rapidez con que crece una película, y se calcula dividiendo el espesor de la película, calculado por elipsometría o medido por perfilometría, entre el tiempo que duró el depósito.

En la figura 3.3 se muestra la variación de la tasa de depósito en función de la tasa de flujo de H₂. Se observa que conforme aumenta la tasa de flujo de H₂, en el intervalo de de 0 a 20 sccm, la tasa de depósito aumenta hasta alcanzar un máximo (flujo óptimo de H₂), y decrece en el intervalo de 20 a 60 sccm. Durante el depósito en el sistema RPECVD, hay competencia entre dos procesos que son depósito (crecimiento) y ataque y/o dilución. Así que en el primer intervalo de depósito, o sea entre 0 y 20 sccm, predomina el proceso de depósito, lo que hace que la tasa de crecimiento tenga un comportamiento lineal. Por otro lado, en el segundo intervalo, entre 20 y 60 sccm, la dilución con mucho H₂ y la formación de HCl en exceso en la cámara podrían ser factores que favorecen el ataque superficial de la película disminuyendo la tasa de depósito.

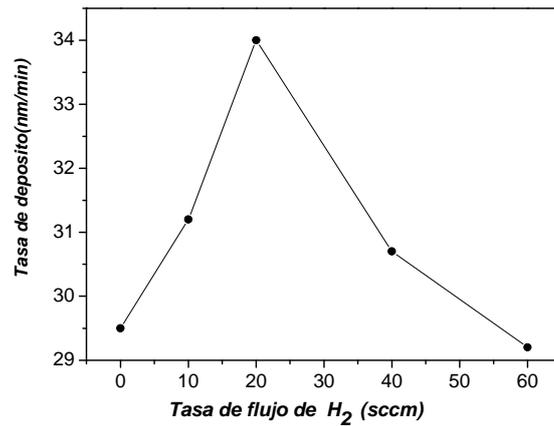


Figura 3.3- Variación de tasa de depósito en función de la tasa de flujo de H₂.

El índice de refracción de las muestras estudiadas, obtenido por elipsometría, varía entre 1.83 y 1.93 (ver tabla 3.3), lo que indica que nuestras muestras son de nitruro de silicio, Aunque el valor del índice de refracción de estas películas es menor que el del nitruro estequiométrico (SiN_{1.33}), $n=2.0$, éste es considerablemente mayor que el del óxido de silicio estequiométrico (SiO₂), $n= 1.46$. Esto, junto con el hecho de que no se observó ninguna reducción en el índice de refracción de las películas depositadas al exponerlas a la atmósfera ambiente, indica que los nitruros depositados son resistentes a la oxidación.

6.2- Espectros de FTIR de nc-Si en SiN_x sin TT

Como se ha mencionado en el capítulo II, la espectroscopia FTIR es una técnica poderosa y fácil de manejar. La absorción de radiación infrarroja se ha utilizado para conocer la composición y/o características químicas de las películas delgadas. La Fig. 3.4 muestra los diferentes espectros de FTIR de las muestras (sin ningún tratamiento térmico) preparadas con diferentes tasas de flujo de H₂ en el rango espectral entre 400 cm⁻¹ y 4000 cm⁻¹, con una resolución de 8 cm⁻¹. Como se observa, todos los espectros muestran las mismas bandas de absorción (tres bandas), la banda que está localizada ~ 864 cm⁻¹ corresponde al modo de estiramiento (Stretching) de los enlaces Si-N en el nitruro de silicio, la banda de absorción centrada en ~ 2209 cm⁻¹ es asociada al modo de

estiramiento de los enlaces Si-H, y la última banda de absorción $\sim 462 \text{ cm}^{-1}$ es asociada al modo de respiración (Breathing) de los enlaces Si-Si ([Benami, 2007], [Tsu, 1986]). El comportamiento de la concentración de los enlaces Si-H en función de la tasa de flujo de H_2 es discutido más adelante en este capítulo.

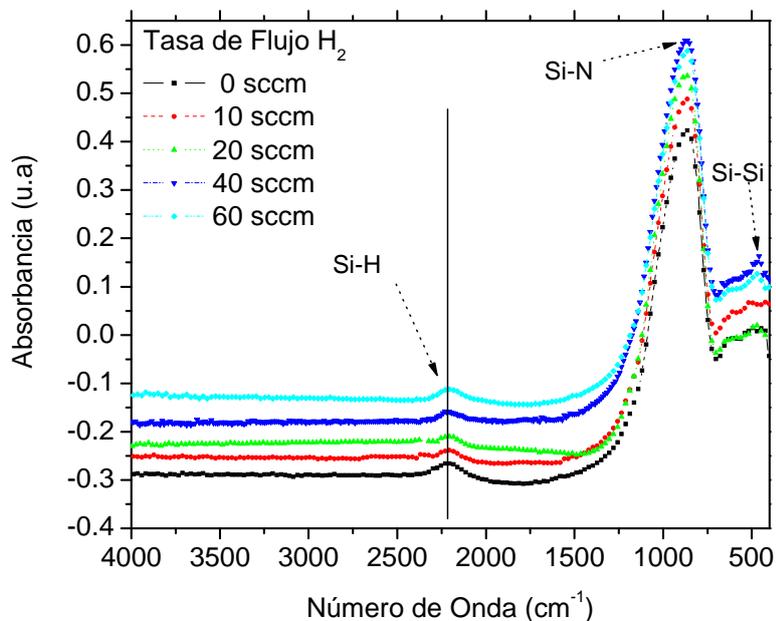


Fig.3.4 Espectros de FTIR en función de la tasa de flujo de H_2 .

Un factor común de los espectros es que la banda de absorción principal es la asociada a los enlaces Si-N, lo cual indica que la película es fundamentalmente un nitruro de silicio. Otro factor común es la ausencia de absorción relacionada al modo de estiramiento y de doblamiento (Bending) de los enlaces N-H, que se localizaría alrededor $\sim 3335 \text{ cm}^{-1}$ y 1175 cm^{-1} respectivamente. La presencia de los enlaces Si-Cl fue muy difícil de observar en los espectros de FTIR. Además, no hay un cambio significativo en la posición de las bandas de absorción asociadas a Si-N y Si-H en función de la tasa de flujo de H_2 .

En los espectros de FTIR no se observó una contribución importante y/o aparición de una banda de absorción en $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al modo de estiramiento de los enlaces de Si-O, lo cual es indicativo de que las películas de nitruro de silicio son resistentes a la oxidación.

6.3- Concentración de enlaces Si-H y N-H en las películas.

La concentración de los enlaces Si-H y N-H se pueden calcular a partir de las áreas de absorción de Si-H y N-H en los espectros de FTIR (Fig.3.4) usando las formulas:

$$[\text{Si-H}] = \frac{2.303}{d} K_{\text{Si-H}} \int A(\omega) d\omega \quad (3.1)$$

$$[\text{N-H}] = \frac{2.303}{d} K_{\text{N-H}} \int A(\omega) d\omega \quad (3.2)$$

Donde $A(\omega)$ es la absorbancia producida por las bandas en cuestión (Si-H y N-H) en función de número de onda ω , d es el espesor de la película y $K_{\text{Si-H}} = 7.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ y $K_{\text{N-H}} = 8.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ son constantes ([Lanford, 1978], [Benami, 2007], [Tsu, 1986]). Ya que la absorbancia de los enlaces N-H fue por debajo del límite de detección del equipo de IR para todas las películas depositadas, la concentración de enlaces N-H calculada en base a la ecuación 3.2 resulta ser prácticamente nula. Debido a esto, se puede considerar que la concentración de H incorporado en la película es igual a la concentración de enlaces Si-H, calculada mediante la ecuación 3.1

La Fig. 3.5 muestra la variación de la concentración de enlaces Si-H en función de la tasa de flujo de H_2 . Se observa que la concentración es menor a $7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, y decrece conforme aumenta la tasa de flujo de H_2 en el intervalo de 0-10 sccm, y se queda casi constante en el intervalo de 10-40 sccm. Arriba de los 40 sccm la concentración de los enlaces Si-H aumenta al aumentar la tasa de flujo de H_2 . Cabe señalar que el contenido del hidrogeno en las películas preparadas en este trabajo es más bajo comparado con el de las películas depositadas a partir de fuentes hidrogenadas de silicio, que por lo general es del orden de $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [Tsu, 1986].

El comportamiento de concentración de enlaces Si-H puede explicarse en términos de la química de depósito y la estabilidad de las muestras ([Alonso, 1998], [Santana, G, 2005]). Por ejemplo, las películas depositadas sin hidrógeno resultan con una mayor incorporación de cloro por lo que muestran una tendencia mayor a hidrolizarse al

exponerlas a una atmósfera húmeda. Este proceso ocurre por la sustitución de los átomos de Cl en exceso y mal enlazados en la película, por átomos de H y/o de O, lo que favorece la incorporación del oxígeno e hidrógeno en su red en forma de enlaces Si-H y Si-O. Por otro lado, al añadir hidrógeno durante el depósito, se reduce la incorporación de Cl en la película, favoreciendo la formación de HCl, que es un gas volátil fácil de remover de la cámara. Eso mejora la estabilidad de las películas y reduce la cantidad de enlaces Si-H. La introducción de un flujo excesivo de hidrógeno (60 sccm) durante el depósito resulta nuevamente en la formación de enlaces Si-H.

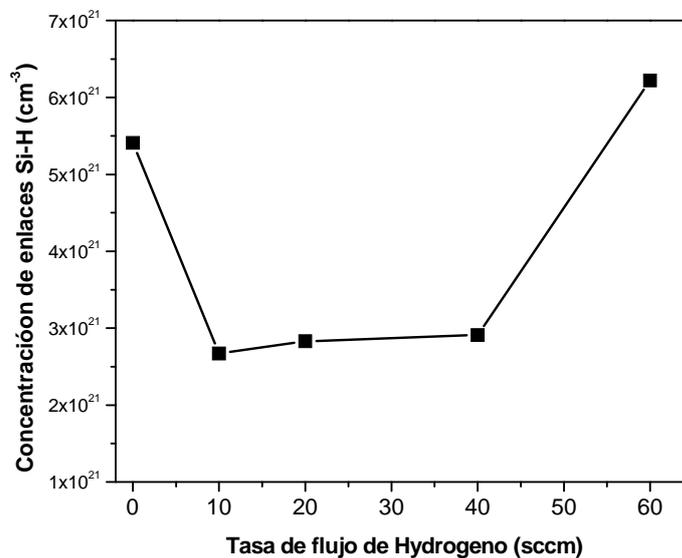


Fig.3.5- Variación de concentración de enlaces Si-H en función de la tasa de flujo de H₂.

6.4- Espectros de FTIR de las muestras recocidas a 1000 °C

A pesar de que las técnicas de RPECVD y PECVD permiten la obtención de películas delgadas a baja temperatura, la calidad de estas suele ser inferior a la de las obtenidas térmicamente. Una alternativa para mejorar las propiedades de las películas es someterlas a tratamientos térmicos tanto convencionales como rápidos (RTA) después

del depósito. El objetivo de estos tratamientos es inducir cambios estructurales en las películas, mejorar la calidad de la interfase entre nc-Si y la película, disminuir la cantidad de defectos como enlaces libres en la matriz.

En este apartado se reporta el efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades estructurales de las películas. Las muestras estudiadas fueron sometidas a tratamientos térmicos en un horno convencional bajo un flujo de nitrógeno a tubo abierto por un tiempo de una hora. La temperatura de recocido se varió de 500 a 1000 °C.

La figura 3.6 muestra los espectros de FTIR de las muestras recocidas a 1000 °C bajo un flujo de nitrógeno por una duración de 60 min. Se observa que la contribución de absorción de los enlaces Si-H alrededor de 2209 cm^{-1} se desaparece lo que confirma la salida del hidrogeno de las películas, dejando enlaces libres de Si que tienden a enlazarse y formar nuevos nanocúmulos o hacerlos crecer. Se llega a ver un hombro 1075 cm^{-1} en el inserto de la figura 3.6 que corresponde a la contribución de enlaces Si-O, lo que confirma una ligera oxidación de las muestras después de un tratamiento térmico a altas temperaturas, el hombro no se apareció en las muestras recocidas hasta 700 °C.

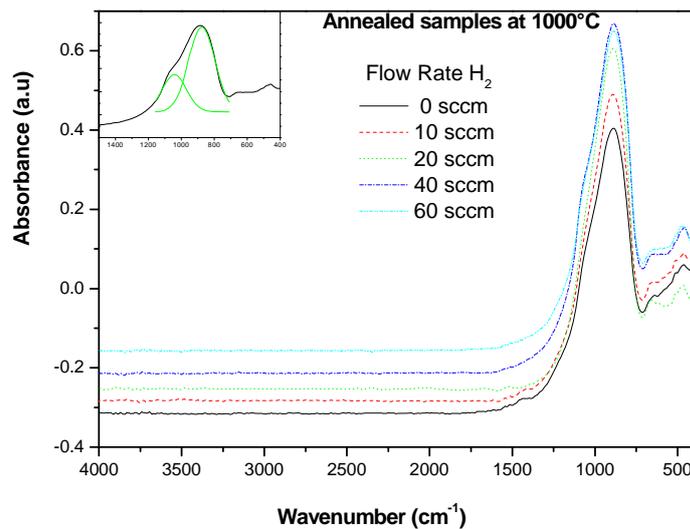


Figura 3.6- Espectros de FTIR de muestras recocidas a 1000 °C. En el inserto se muestra la evidencia del hombro de Si-O.

6.5- Determinación de la composición mediante la técnica XPS

Parte de las muestras estudiadas anteriormente fueron sometidas a estudios de XPS. La figura 3.7 muestra espectros completos de XPS de una muestra, sin recocer, sin erosión y erosionada. Los espectros sin erosión muestran oxidación (predomina el pico de O1s) y contaminación (presencia de carbono C1s) en la superficie por el contacto con la atmósfera. Para minimizar los contaminantes en la superficie se hizo una erosión con iones de Ar de una energía de 4.5 kV, una corriente de $1 \mu\text{A}$ por un tiempo de 2 min. Todos los experimentos se llevaron a cabo bajo una presión promedio de 1×10^{-9} mb. Después de erosionar se observa que el pico correspondiente al C1s desaparece, se reduce el pico correspondiente al O1s y se incrementan las intensidades correspondientes a los pico N1s, Cl2p y Si2p.

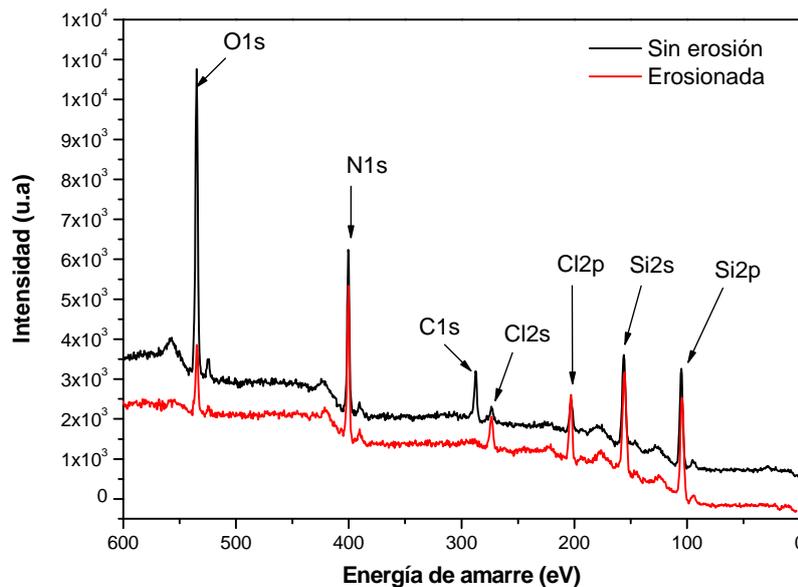


Figura 3.7. Espectros de XPS de la muestra M63, sin y con erosión, mostrando los picos típicos de SiN_x .

Se utilizaron los espectros de XPS (como los de Fig. 3.7) para determinar la composición elemental, así como la estequiometría de las muestras (en especial el parámetro $x = \text{N/Si}$). La tabla 3-3 muestra la composición de los elementos de las

muestra con y sin tratamiento térmico, las muestras bajo el nombre **MxxT1** son las recocidas a 1000°C.

Según los resultados de XPS la muestra M63 preparada con 20 sccm de hidrogeno es la más rica en silicio que corresponde a la tasa de deposito más alta (ver figura 3.3). El silicio en nuestros nitruros de silicio esta enlazado con H, N y Cl. La presencia de cloro en las muestras fue confirmada gracias a la caracterización con XPS, ya que era difícil de identificar la contribución de los enlaces Si-Cl en los espectros de FTIR.

Muestra	Tasa de flujo de H ₂	N/Si	O/Si	Cl/Si	Índice de refracción
M56	10	0.55	0.52	0.14	1.93
M56T1	10	0.57	0.64	0.1
M63	20	0.54	0.19	0.21	1.836
M63T1	20	0.56	0.53	0.11
M53	40	0.57	0.19	0.20	1.936
M53T1	40	0.61	0.32	0.14
M54	60	0.62	0.20	0.16	1.929
M54T1	60	0.65	0.55	0.11

Tabla 3.3- Composición química de las muestras sin y con tratamiento térmico en función de la tasa de flujo de H₂ obtenida a partir de los espectros de XPS.

6.6- Banda prohibida (Gap) de las películas

El gap es un parámetro determinante en la evolución de las propiedades ópticas de las películas en el sentido que se puede determinar el borde de absorción. Estos bordes son responsables, en materiales amorfos, de la formación de colas situadas en el gap, este fenómeno es relacionado con los defectos en el material.

Para determinar el gap de un material, dos valores son los más utilizados:

- El Gap E_{04} , se define como la energía para la cual el coeficiente de absorción $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$.
- El gap de Tauc u óptico E_{op} , se define a partir de un modelo empírico que se supone que las bandas de absorción son parabólicas. Durante el desarrollo de este trabajo se determinó el gap de las películas de SiN_x mediante la ecuación de Tauc.

La ecuación utilizada para determinar el gap óptico es:

$$\alpha hv = B (hv - E_{op})^2 \quad (3.3)$$

$$E_{op} = hv - (\alpha hv/B)^{1/2} \quad (3.4)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, hv energía de los fotones, B es una constante que depende de la densidad de estados en el gap y E_{op} es el valor del gap en el sentido de Tauc.

En este trabajo se midió la transmisión de las muestras depositadas sobre cuarzo en función de longitud de onda en el intervalo entre 190 y 1100 nm, después se graficó $(\alpha hv)^{1/2}$ vs hv como se muestra en la figura 3.8. Para obtener el valor del gap óptico (E_{op}) se hizo un ajuste lineal de cada grafica en la región del borde de absorción y la intersección de la línea con el eje de las abscisas (eje de hv) corresponde al valor del “gap” óptico, en el caso de nuestras películas E_{op} varia entre 2.4 y 3 eV, el cual es característico del nitruro de silicio rico en silicio ([Benami, 2007], [Shih, 2001]).

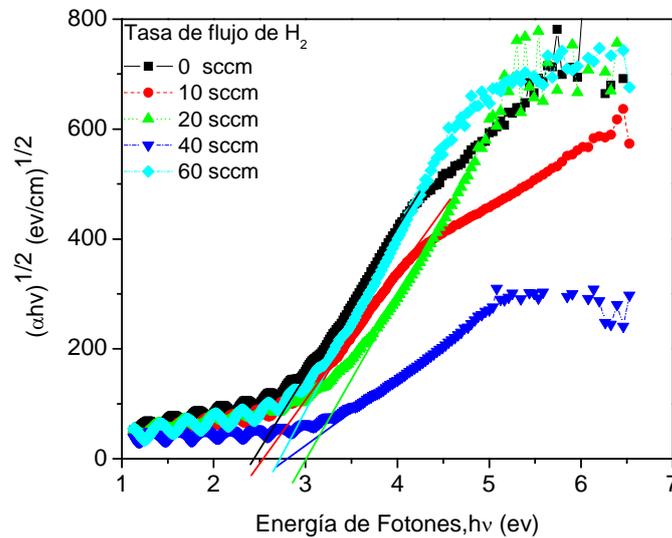


Figura.3.8- Evaluación de $(\alpha hv)^{1/2}$ en función de energía de fotones incidentes. Para cada línea la ordenada en el origen define el gap óptico.

El bajo valor del gap óptico de nuestros nitruros de silicio (oscila entre 2.4 y 3 eV) se puede explicar en términos de los defectos que se encuentran en el gap y/o en la matriz. El principal defecto en SiN_x es el enlace libre de silicio. En principio, la configuración de este defecto es $\text{N}_3\equiv\text{Si}\uparrow$, aunque existen configuraciones del tipo $\text{Si}_k\text{N}_{3-k}\equiv\text{Si}\uparrow$, con $k = 0, 1, 2, 3$. [Warren, 1992]. Además de los enlaces mencionados anteriormente J. Roberston et al [Roberston, 1984] han reportado otros tipos de enlaces libres como $\equiv\text{Si-H}$, $\equiv\text{Si-Si}\equiv$, $=\text{N-H}$, $\equiv\text{Si}^\circ$ y $=\text{N}^\circ$ en nitruro de silicio hidrogenado, y propusieron un modelo describiendo la densidad de estados en el gap de SiN_x estequiométrico donde $x = 1.33$, ver figura.3.9.

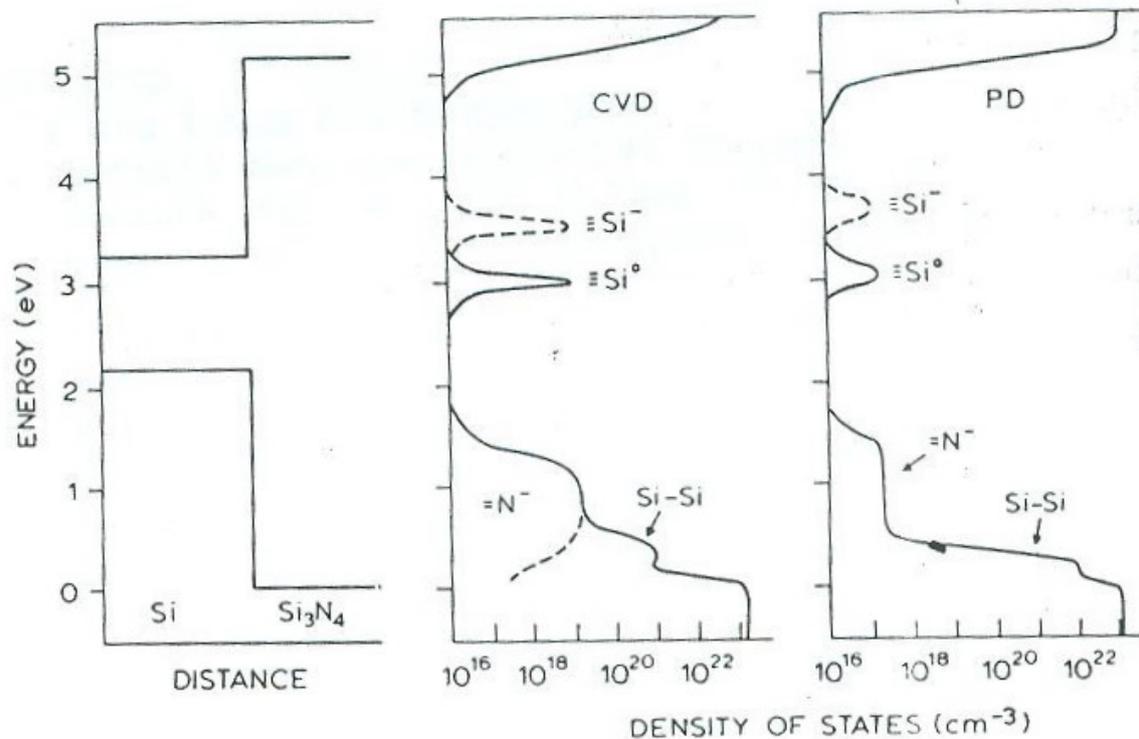


Figura 3.9- Densidad de estados en el gap de nitruro de silicio (a) depositado por CVD térmico y (b) por plasma. (Robertson, 1984).

Los centros =N-H no producen estados en la banda prohibida (Gap) de Si₃N₄, pero los enlaces =N^o crean estados arriba del máximo de la banda de valencia (BV), cargándose negativamente =N⁻. Para los enlaces ≡Si-Si≡, el estado enlazante σ se sitúa a ~ 0.1 eV arriba de la BV et anti-enlazante σ^* está en la banda de conducción (BC). Así que, los centros ≡Si-Si≡ y =N⁻ conducen a la formación de colas de bandas al nivel de la BV, de una longitud de aproximadamente 1.5 eV. Los enlaces N₃≡Si^o producen una densidad de estados importante en medio del gap. Este tipo de defecto se le llama comúnmente K y es considerado la trampa dominante en SiN. Se encuentra generalmente en su configuración más estable es decir cargada positivamente K⁺ ([Robertson, 1995], [Mackel, 2002]).

Los estados enlazantes σ y anti-enlazantes σ^* de centros ≡Si-H se sitúan justo fuera de la banda prohibida, lo que confirma que el hidrogeno tiene un poder de pasivación como en el caso del silicio amorfo hidrogenado a-Si:H.

7- Discusión de resultados

Como era de esperar, la variación de H_2 no tuvo mucho efecto en el color de emisión mostrada en los espectros de FL, pero si hubo una influencia importante en cuanto a la intensidad de la FL.

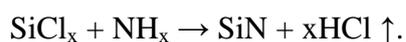
El comportamiento observado en los espectros de la FL de las películas sin recocer en función de la tasa de flujo de H_2 (figura 3.1), se puede explicar en términos de la formación de los nc-Si a partir de varias reacciones mencionadas en el apartado 4. Según los resultados de FTIR y XPS las muestras con una baja intensidad de FL tienen concentraciones altas de hidrógeno y cloro. Eso las hace menos estables ya que se crean defectos por la pérdida y/o salida de estos dos elementos, y eso causa una baja intensidad de la FL. La mejor y alta intensidad de FL de los nc-Si depositados con 10 y 20 se debe a la densidad de los nc-Si aut-formados durante el crecimiento y al mejor estado de pasivación de la superficie de los nc-Si en su mayoría por átomos de N y Cl en forma de enlaces Si-N y Si-Cl. Aunque una parte de los nc-Si se queda pasivado con H en forma de Si-H, estas muestras presentan una concentración muy baja de hidrógeno. Cabe mencionar que el H no ha tenido mucho efecto sobre el tamaño de los nc-Si sino en su pasivación, por eso el estado de pasivación influye mucho sobre la intensidad de la FL.

El tratamiento térmico, hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$, ha tenido un efecto notable sobre los espectros de la FL. Eso se debe a que se eliminan y/o se saturan los defectos creados por la salida o efusión del H y parte del Cl de la matriz SiN_x lo que proporcionó una mejor pasivación de la superficie de nc-Si con átomos de N, Cl y una cantidad pequeña de O. Como se ha visto en muchos trabajos el nitruro de silicio puede oxidarse (incorporación de O) por la efusión de H o al someterlo a tratamiento térmico a altas temperaturas. Las muestras recocidas a 1000°C presentan una parcial oxidación como se ve en los espectros de FTIR de la figura 3.6.

Durante el depósito en el sistema RPECVD, el hidrógeno juega un papel importante al comportarse como catalizador en el crecimiento de la película y como atacante de la

superficie de esa última. Entonces, la variación de la tasas de depósito en función de H_2 se puede explicar en términos de la competencia entre dos procesos que son el crecimiento y ataque y/o dilución. Así que en el primer intervalo de depósito, o sea entre 0 y 20 sccm, predomina el proceso de depósito, lo que hace que la tasa de crecimiento tenga un comportamiento lineal, mientras que en el segundo intervalo, entre 20 y 60 sccm, la dilución con mucho H_2 (conlleva a la formación en exceso de H_2 que ataca la superficie) podría ser un factor en el decrecimiento en la tasa de depósito, otro factor en el decrecimiento es la formación de HCl en exceso en la cámara, que favorece el ataque superficial de la película. Si se toma en cuenta que la tasa de flujo de $SiCl_4$ y de NH_3 es fija, al aumentar la tasa de flujo de H_2 llega a un momento en que los precursores fuentes de Si y N reaccionan por completo formando moléculas que no se incorporan a la película causando que la tasa de flujo baje rápidamente.

La presencia de los enlaces Si-Si y Si-H en los espectros de FTIR de la figura 3.4, junto con los resultados de XPS confirma que nuestras películas son ricas en silicio, eso da soporte a la hipótesis planteada para la formación de nc-Si. La posición de banda Si-N no sufre ningún cambio debido a la ausencia de los enlaces N-H, esta ausencia se puede explicar en términos de la energía de los enlaces (ver tabla 3.2), ya que todo el nitrógeno resultado de la disociación de NH_3 formado en la fase gaseosa dentro de la cámara es enlazado con el silicio muy probablemente bajo una reacción de tipo:



El índice de refracción de las películas, que contienen nc-Si, obtenido por elipsometría que varía entre 1.83 y 1.93, y el gap óptico obtenido a partir de la relación de Tauc que varía entre 2.4 y 3 eV indican que las películas son de nitruro de silicio ricas en silicio que contiene átomos de Cl y H en su red.

8- Conclusión del capítulo

En este capítulo se estudió el efecto de tasa de flujo de H_2 sobre la fotoluminiscencia, las propiedades estructurales y ópticas de nc-Si embebidos en una matriz amorfa de SiN_x . Se obtuvo la FL en el rango visible de las muestras frescas, sin ningún tratamiento térmico postdeposición, y que el H tuvo un efecto notable en cuanto a la estructura y posición del pico máximo de FL.

El tratamiento térmico a 1000 °C mejoró considerablemente la intensidad de la FL debido al mejor estado de pasivación de los nc-Si. El estudio estructural por FTIR mostró que las películas frescas son estables, reproducibles y presentan dos bandas principales de absorción Si-N y Si-H que son típicas de $SiN_x:H$, y que las recocidas a 1000 °C sufrieron una oxidación parcial por la efusión del H y Cl y incorporación de O en forma de enlaces Si-O. Se pudo evidenciar la presencia y/o incorporación del Cl en la matriz mediante la técnica de XPS. Por último los valores del índice de refracción y del gap óptico revelan que las películas son de nitruro de silicio con incorporación de H y Cl. Se determinó que el flujo óptimo para el depósito con menos incorporación de hidrógeno fue de 20 sccm de H_2 que corresponde al máximo de tasa de depósito, sobre eso se basó para desarrollar el siguiente capítulo. El origen de PL en nuestros nanocúmulos de silicio nc-Si es asociado al confinamiento cuántico.

9- Referencias

- [Abeles, 1983] Abeles, B. and T. Tiedje (1983). "Amorphous Semiconductor Superlattices." *Physical Review Letters* **51**(21): 2003.
- [Alonso, 1998] Alonso, J. C., R. Vazquez, Ortiz, A. Pankov, V. Andrade, E. (1998). "Effect of hydrogen dilution on the remote plasma enhanced chemical vapor deposition of chlorinated SiO₂ films." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **16**(6): 3211-3217.
- [Bedjaoui, 2006] Bedjaoui. M, D. B, Caumont. M, and Bonafos. C. (2006). "Post-annealed silicon nanocrystal formation on substoichiometric SiO_x N_y (x < 2, y < 1) layers deposited in SiH₄-N₂O radiofrequency discharges" *The European Physical Journal Applied Physics* **34**.
- [Benami, 2007] Benami, A., G. Santana, et al. (2007). "Visible photoluminescence from silicon nanoclusters embedded in silicon nitride films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **38**(1-2): 148-151.
- [Canham, 1990] Canham, L. T. (1990). "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers." *Applied Physics Letters* **57**(10): 1046-1048.
- [Cotton, 1995] Cotton F. A, Wilkinson. G, Paul L. G, "**Basic inorganic chemistry**" (1995) John. Wiley & Sons Inc)
- [Lanford, 1978] Lanford, W. A. and M. J. Rand (1978). "The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride." *Journal of Applied Physics* **49**(4): 2473-2477.
- [Mackel, 2002] Mackel, H. and R. Ludemann (2002). "Detailed study of the composition of hydrogenated SiN_x layers for high-quality silicon surface passivation." *Journal of Applied Physics* **92**(5): 2602-2609.
- [Robertson, 1984] Robertson, J. and M. J. Powell (1984). "Gap states in silicon nitride." *Applied Physics Letters* **44**(4): 415-417.

- [Robertson, 1995] Robertson, J., W. L. Warren, et al. (1995). "Nature of the Si and N dangling bonds in silicon nitride." *Journal of Non-Crystalline Solids* **187**: 297-300.
- [Santana, 2006] Santana, G., B. M. Monroy, Ortiz, A. Huerta, L. Alonso, J. C. Fandino, J. Aguilar-Hernandez, J. Hoyos, E. Cruz-Gandarilla, F. Contreras-Puentes, G. (2006). "Influence of the surrounding host in obtaining tunable and strong visible photoluminescence from silicon nanoparticles." *Applied Physics Letters* **88**(4): 041916-3.
- [Santana. G, 2005] Santana, G., J. Fandiño, et al. (2005). "Low temperature-low hydrogen content silicon nitrides thin films deposited by PECVD using dichlorosilane and ammonia mixtures." *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**(10-11): 922-928.
- [Shih, 2001] Shih, A., S.-H. Yeh, et al. (2001). "Structural differences between deuterated and hydrogenated silicon nitride/oxynitride." *Journal of Applied Physics* **89**(10): 5355-5361.
- [Tesis de Ernesto Pichardo, 2001] Tesis de maestría de Ernesto Pichardo Pedrero (2001) "Películas delgadas de SiO₂ impurificadas con fluor depositadas por plasma para aplicaciones en microelectrónica". Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Investigaciones en Materiales.
- [Tesis de Xochitl Mónica, 2007] Tesis de maestría Xochitl Mónica Día Bucio (2007) "Análisis de la estructura y composición de películas delgadas de SiOF mediante FTIR, XPS y RNR" Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Investigaciones en Materiales.
- [Tsu, 1986] Tsu, D. V., G. Lucovsky, et al. (1986). "Local atomic structure in thin films of silicon nitride and silicon diimide produced by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition." *PHYSICAL REVIEW B* **33**(10): 7069.
- [Warren, 1992] Warren, W. L., J. Kanicki, et al. (1992). "Paramagnetic Point Defects in Amorphous Silicon Dioxide and Amorphous Silicon Nitride Thin Films." *Journal of The Electrochemical Society* **139**(3): 880-889.

Control de la FL, densidad y tamaño de nc-Si por medio de NH₃

1- Introducción

El deseo de obtener computadoras más rápidas llevó a la industria de microelectrónica a aumentar la densidad y frecuencia de los chips de silicio eléctricos. Pero esta tendencia se topa con un gran problema que presentará la conexión eléctrica dentro de 10 años no nada más entre los chips sino también al nivel del chip. La solución a ese problema es remplazar las interconexiones eléctricas por las ópticas, ya que en las conexiones ópticas no hay pérdidas por las distancias o distorsión de la señal y no hay disipación de calor en la interconexión misma. El objetivo principal de desarrollar nanocúmulos de silicio embebidos en una matriz de nitruro de silicio es fabricar un chip emisor de luz y un láser a base de silicio y por lo tanto ampliar sus aplicaciones en la industria de la optoelectrónica.

De los resultados del capítulo anterior, después de un análisis completo de la FL y las propiedades estructurales y ópticas de los nc-Si obtenidos, se llegó a una conclusión de fijar la tasa de flujo de H₂ en 20 sccm y variar la tasa de flujo de NH₃ ya que en algunos trabajos se mostró que con NH₃ se puede controlar el estado de pasivación y el tamaño de los nc-Si bajo ciertas condiciones de crecimiento.

El objetivo principal de este capítulo es estudiar el efecto de la tasa de flujo de NH₃ sobre la fotoluminiscencia y propiedades ópticas de las películas y se discute su posible

relación con las propiedades estructurales, y estado de pasivación de los nanocúmulos de silicio embebidos en SiN_x. También se estudió la evolución de la FL y el tamaño de los nanocúmulos en función de la temperatura de recocido.

En la siguiente sección de este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de las películas, a partir de los cuales se discuten los resultados de la dependencia de la FL en función del flujo de NH₃ y su correlación con el tamaño y privación de su superficie, en términos del modelo de confinamiento cuántico

2- Preparación de las muestras y caracterización estructural

2.1 Condiciones de preparación

Los nc-Si embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio estudiados en este capítulo fueron preparados bajo el mismo procedimiento de preparación de las muestras estudiadas en el capítulo anterior. La única diferencia es que en este capítulo se varió la tasa de flujo de NH₃ entre 10 y 75 sccm. La tabla 4.1 resume las condiciones de depósito de los nc-Si embebidos en SiN_x.

Muestra	TF(SiCl₄) (sccm)	TF(NH₃) (sccm)	TF(H₂) (sccm)	t (min)	Presión (mTorr)	T (°C)
M65	5	10	20	30	300	200
M63	5	25	20	30	300	200
M64	5	40	20	30	300	200
M70	5	60	20	30	300	200
M71	5	75	20	30	300	200

Tabla 4-1: Condiciones de depósito de películas delgadas de SiN_x. TF en la tabla se refiere a la tasa de flujo del gas que está entre paréntesis.

2.2- Tasa de depósito e índice de refracción de las películas.

La figura 4.11 muestra la variación de la tasa de depósito de las películas en función de la tasa de flujo de NH₃. Se observa que la tasa de depósito aumenta rápidamente para tasas de flujo de NH₃ entre 10 sccm y 60 sccm, luego tiende a saturarse para flujos más

altos. La saturación y/o disminución en la tasa de depósito se puede explicar por la alta concentración del nitrógeno incorporado en la superficie de película en forma de Si-N durante el crecimiento, y al agotamiento de los precursores de silicio que reaccionan para formar la película.

El mismo comportamiento de la tasa de depósito en función de NH_3 fue reportado por X. J. Liu et al [Liu, 2004] y K. F. Roenigk et al [Roenigk, 1987] donde usaron el mecanismo de Rideal-Ely para poder explicar esa variación. Este mecanismo especula que las moléculas de NH_3 podrían ser las especies adsorbidas predominantes mientras que las moléculas de SiHCl_3 difunden hacia la superficie y luego reaccionan con NH_3 adsorbido.

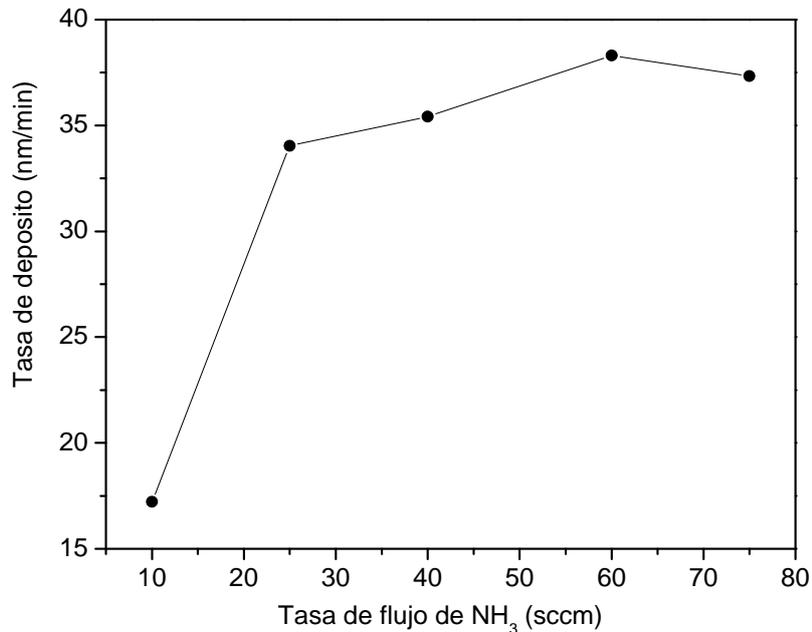


Figura 4.1 Comportamiento de la tasa de depósito en función de NH_3 .

El índice de refracción de las películas estudiadas, determinado por elipsometría, oscila entre 1.81 y 1.94 lo cual es característico de nitruros de silicio impurificadas con Cl, no se reportó la grafica de la variación del índice de refracción en función de la tasa de depósito de NH_3 ya que no se vio una dependencia clara.

En algunos trabajos previos se ha encontrado que el parámetro de estequiometria ($x=\text{N}/\text{Si}$) de películas de nitruro de silicio hidrogenadas preparadas por PECVD

haciendo uso de SiH_4 y NH_3 , se puede estimar a partir de las mediciones del índice de refracción, n , de la película, por medio de la formula 4.1 [Makino, 1983]:

$$x = \frac{4}{3} \frac{n_{a-\text{Si:H}} - n}{n + n_{a-\text{Si:H}} - 2n_{a-\text{Si}_3\text{N}_4}} \quad (4.1)$$

Donde $n_{a-\text{Si:H}} = 3.3$ y $n_{a-\text{Si}_3\text{N}_4} = 1.9$ son índices de refracción del silicio amorfo y del nitruro de silicio estequiometrico a 632.8 nm, respectivamente.

La sustitución del índice de refracción, $n=1.9$, obtenido para algunas de nuestras películas, en la fórmula (4.1) da como resultado un valor $x=1.33$ que es cercano al nitruro estequiométrico. Sin embargo, de acuerdo a los resultados del análisis de composición por XPS (mostrados más adelante) nuestras películas tienen valores de x mucho menores (0.55-0.8). Estos valores indican que nuestras películas son ricas en silicio, y que la ecuación (4.1) no es aplicable, tal cual, a nuestras películas, lo cual es entendible ya que como se verá en las secciones siguientes nuestras películas contienen una cantidad considerable de cloro y por lo tanto pueden tener estructura y propiedades ópticas diferentes a las de los nitruros de silicio hidrogenados.

2.3- Espectroscopia FTIR de las muestras sin tratamiento térmico.

La figura 4.2 muestra los espectros de FTIR de las muestras de SiN_x sin tratamiento térmico preparadas con diferentes tasas de flujo de NH_3 . Como se puede observar la banda de absorción asociada al modo de estiramiento de enlaces Si-N presenta un corrimiento de 856 a 891 cm^{-1} , la intensidad de la banda asociada a los modos de doblamiento y estiramiento de los enlaces N-H (~ 1215 y 3360 cm^{-1}) aumenta, conforme aumenta la tasa de flujo de NH_3 [Benami, 2007]. La banda localizada en $\sim 2193 \text{ cm}^{-1}$ es asociada al modo de estiramiento de los enlaces Si-H, esta banda es indetectable en las películas depositadas con una tasa de flujo de NH_3 mayor a 25 sccm. Una débil y pequeña banda de absorción localizada entre 460 y 490 cm^{-1} , puede ser asociada al modo respiratorio del Si-Si en los nitruros de silicio [Tsu 1986], y la

pequeña absorción localizada entre 500 y 650 cm^{-1} se puede asociar a la absorción de enlaces Si-Cl [Alonso, 1998].

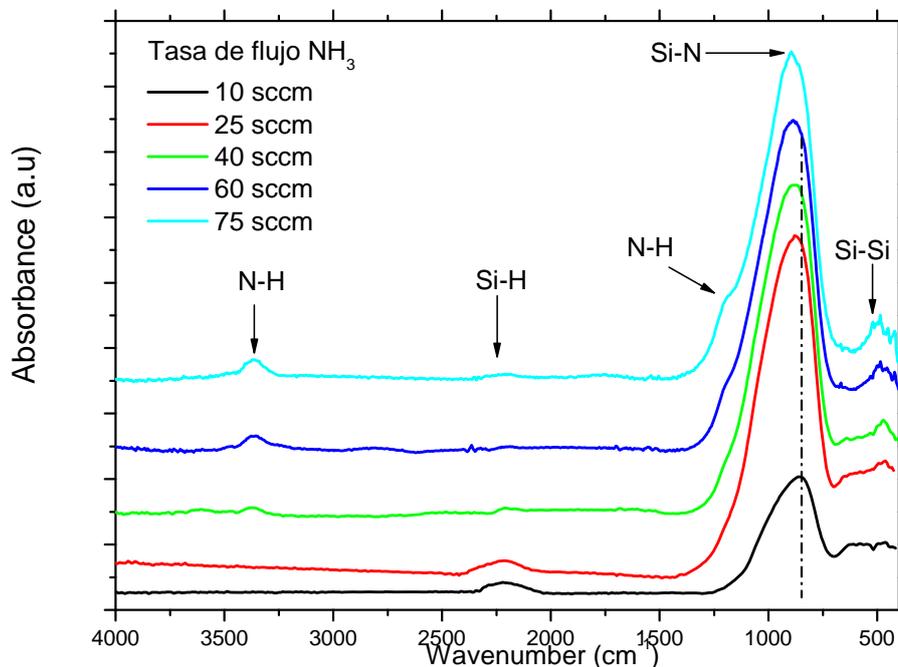


Figura 4.2 Espectros de FTIR de películas SiN_x as-grown en función de la tasa de flujo de NH_3 , en los espectros se indica con flecha a la posición de enlaces presentes en el material.

Del análisis anterior se puede concluir que los espectros de FTIR mostrados en la figura 4.2 son característicos de películas de nitruro de silicio con enlaces Si-Si, Si-H, N-H y Si-Cl incorporados en la matriz. La existencia de enlaces Si-Si es consistente con la suposición de que se forman nanocúmulos de silicio dentro de la matriz de nitruro de silicio.

2.4.- Concentración de enlaces [Si-H] y [N-H]

De los espectros de FTIR se calculó la concentración de los enlaces Si-H y N-H (es decir la concentración de H) usando la ecuaciones 3.1 y 3.2 del capítulo anterior. Los cálculos realizados confirman la tendencia observada a simple vista en los espectros de la figura 4.2. Como se puede observar en la figura 4.3, en la cual se muestra la variación de la concentración de enlaces [N-H] y [Si-H] en función de NH_3 , la concentración de

Si-H disminuye hasta estar en los límites de detección del aparato utilizado, mientras que la concentración de enlaces N-H es por debajo del límite de detección del equipo para flujos de 10 y 25 sccm, y luego aumenta casi linealmente, conforme aumenta la tasa de flujo de NH_3 .

Los resultados obtenidos por FTIR muestran que un aumento de NH_3 en la cámara de depósito parece inhibir la formación de los enlaces Si-H, eso da como resultado un aumento en los enlaces libres (suelos) de Si lo que facilita la formación de nanocúmulos de silicio en SiN_x . El corrimiento hacia números de ondas mayores de la banda Si-N es debido a la formación de los enlaces N-H, eso confirma el aumento en la incorporación del N en las películas [Schulz, 2001].

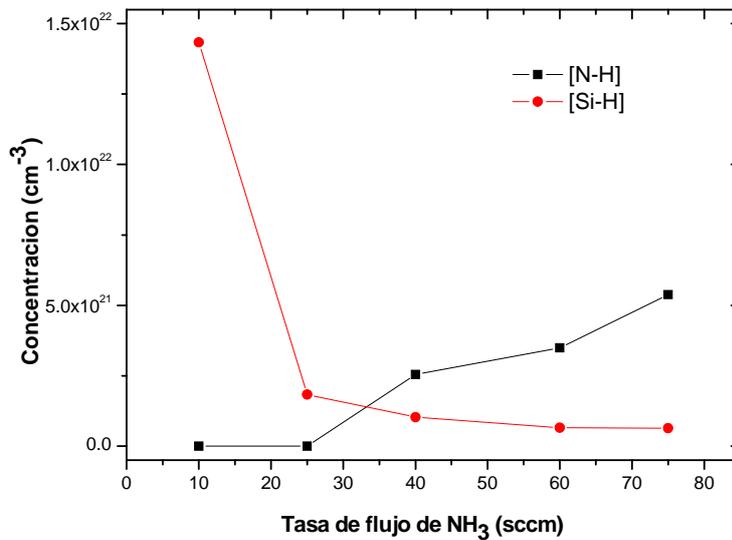


Figura 4.3 Variación de la concentración de enlaces [N-H] y [Si-H] en función de NH_3 calculada a partir de los espectros de FTIR.

En algunos trabajos previos también se ha encontrado que el parámetro de estequiometria ($x=N/Si$) de películas de nitruro de silicio hidrogenadas preparadas por PECVD haciendo uso de SiH_4 y NH_3 , se puede determinar a partir de la concentración de enlaces $[Si-H]$ y $[N-H]$ calculada de espectros de FTIR, y el uso de la ecuación (4.2) [Claassen, 1983]:

$$\frac{1}{x} = 0,0084 \frac{[Si - H]}{[N - H]} + 0,70 \quad (4.2)$$

Sin embargo, como muestra la tabla 4.2, los valores de x , obtenidos para nuestras películas a partir de la ecuación (4.2) y las concentraciones de enlaces $[Si-H]$ y $[N-H]$ mostradas en la figura (4.3) son efectivamente mucho mayores a los que se determinaron por la técnica XPS, e incluso mayores a los del nitruro de silicio estequiometrico Si_3N_4 que tiene el valor de $x = 1.33$. Nuevamente, esto es entendible, si se toma en cuenta que se usó el $SiCl_4$ como fuente de silicio en lugar de SiH_4 , y que por lo tanto las películas deben resultar con cloro incorporado, y con menos incorporación de H, que era uno de los objetivos de este trabajo para proporcionar mejor pasivación a los nc-Si con átomos diferentes a H. En todo caso, si se quisiera usar la ecuación (4.2) para obtener los valores de x obtenidos por XPS para nuestras películas, habría que cambiar el valor de la constante igual a 0.0084 por el valor aproximado a 2.067.

Tasa de flujo de NH_3 (sccm)	Concentración de $[Si-H]$ (cm^{-1})	Concentración de $[N-H]$ (cm^{-1})	$X = N/Si$
10	1.434×10^{22}	BLDE	?
25	1.829×10^{21}	BLDE	?
40	1.03×10^{21}	2.54×10^{21}	1.421
60	6.517×10^{20}	3.487×10^{21}	1.425
75	6.321×10^{20}	5.38×10^{21}	1.426

Tabla 4.2- Valores de x obtenido a partir de la ecuación 4.2. BLDE quiere decir Bajo el límite de detección del equipo

2.5- Estudio de la composición mediante XPS.

Para estudiar el efecto del NH_3 en la composición química de las películas, se hicieron las medidas por XPS donde se determinó el porcentaje atómico de cada elemento, N, Cl y Si. De los porcentajes obtenidos, después de haber corregido los espectros y fijando el pico de O1s en 532 eV como referencia, se determinó la estequiometría de las películas, en especial el cociente $x = \text{N/Si}$ que hemos definido antes como el parámetro de estequiometría.

La figura 4.4 muestra los resultados obtenidos por XPS. El primer resultado importante a destacar es el comportamiento del parámetro de estequiometría x , que es parcialmente constante entre 10 sccm y 25 sccm de NH_3 , luego tiende a aumentar conforme aumenta la tasa de flujo de NH_3 arriba de los 25 sccm. Se observa que la concentración de cloro aumenta sin rebasar el 11 % atómico, y luego disminuye cuando la tasa de flujo de NH_3 aumenta de 10 hasta 60 sccm. Si se toma en cuenta que no se usó ningún precursor que contiene oxígeno durante el depósito de las películas y que la técnica XPS es superficial, la concentración del oxígeno obtenida por esta técnica proviene de la oxidación parcial de la superficie de las muestras al exponerlas al ambiente húmedo. Una vez más los resultados de FTIR no muestran ninguna contribución de enlaces Si-O eso confirma que el oxígeno detectado por XPS es superficial y no forma parte de la matriz de nitruro de silicio, por lo tanto se puede afirmar que nuestro nitruro de silicio es estable, denso y resistente a la oxidación. Cabe señalar, que algunos nitruros de silicio preparados por PECVD se oxidan rápidamente hasta transformarse en óxidos de silicio debido a la alta porosidad de las películas obtenidas por la técnica. [Santana, 2006] [Liao, 1994]

El aumento del parámetro x , incorporación de N, como el decrecimiento del porcentaje atómico de Cl cuando NH_3 aumenta se puede explicar en términos de reacciones como: $\text{SiCl} + \text{NH} \rightarrow \text{SiN} + \text{HCl} \uparrow$ y $\text{SiCl} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{SiNH} + \text{HCl} \uparrow$ lo cual remueve el Cl de la cámara por la formación de gas volátil HCl.

Los resultados XPS nos ayudaron a estar seguros de la suposición y/o conclusión sacada de los espectros de FTIR donde la incorporación de N en las películas aumenta cuando aumenta la tasa de flujo de NH_3 y que este último ayuda a reducir la incorporación del hidrógeno en la película en forma de enlaces Si-H.

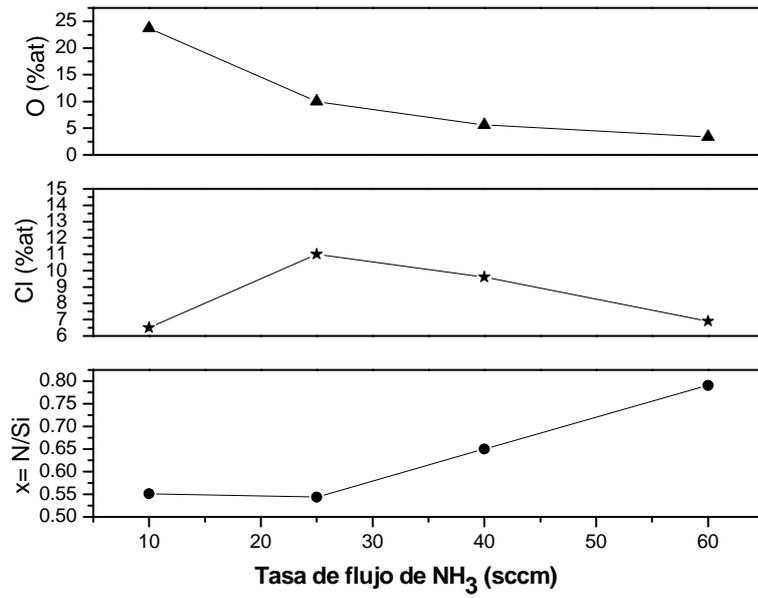


Figura 4.4. Concentraciones atómicas y razón $x = N/Si$ en función de tasa de flujo de NH_3 , calculadas a partir de los espectros de XPS.

3- Medidas de transmitancia y gap óptico

Para sacar espectros de transmitancia, las películas de SiN_x fueron depositadas sobre sustratos de cuarzo usando las mismas condiciones de crecimiento (la única variante es la tasa de flujo de NH_3) en el caso de sustratos de silicio de alta resistividad para las medidas de FTIR.

Antes de la adquisición de espectros o datos se tomaron estas precauciones:

- Se dejó el equipo prendido por un tiempo más de una hora para evitar cualquier inestabilidad que podría provocar alteraciones en los espectros de transmitancia.
- Se tomó un espectro de fondo usando nada más porta muestras tratando de que toda la radiación pasara por los agujeros.
- Conservar la misma posición anterior de los porta muestras durante la adquisición de espectros de transmitancia (que la transmitancia no rebasa 100%).

La figura 4.5 muestra espectros de transmitancia de las muestras frescas (sin tratamiento térmico posterior al depósito) M63, M64, M70 y M71 de un espesor $\sim 1\mu\text{m}$. Las oscilaciones en los espectros son debidas a las interferencias en la película, estas oscilaciones las ocuparemos más adelante para determinar algunas propiedades, al menos de una película, como el índice de refracción o el espesor.

En la figura 4.5 se ve que el borde de absorción, que corresponde a la caída rápida de transmitancia, disminuye (se recorre hacia mayores longitudes de onda es decir hacia mayores energías) cuando la tasa de flujo de NH_3 aumenta, ese cambio es originado por el efecto del confinamiento cuántico en nc-Si. De los espectros UV-vis podemos sacar la valiosa información sobre el tamaño de los nc-Si. Sabiendo que el efecto del confinamiento cuántico aumenta el gap del material conforme disminuye el tamaño de la estructura cuántica de nc-Si [Park, 2001] eso explica la dependencia entre la energía del gap y el tamaño de nc-Si i.e: que $E_{\text{op}} \propto 1/a^2$, donde E_{op} es energía del gap óptico y a el tamaño o diámetro de los nc-Si, el tamaño de nc-Si disminuye conforme aumenta tasa de flujo de NH_3 . Esa conclusión obtenida a partir de espectros de uv-vis es consistente con los resultados de PL, ver figura 4.10, donde se ve claramente un cambio en la emisión hacia el azul (mayor energía) cuando NH_3 aumenta.

La figura 4.5 insertada muestra la variación del gap óptico calculado usando la ecuación de Tauc (ecuación 3.4 capítulo III), se confirma la tendencia observada a simple vista en los espectros de transmitancia. Se observa que el gap óptico aumenta linealmente cuando la tasa de flujo de NH_3 aumenta. El ensanchamiento en el gap óptico se puede explicar en términos de la mayor incorporación de nitrógeno e hidrógeno, en las películas al aumentar el flujo de NH_3 , por la sustitución progresiva de los enlaces Si-Si y Si-H por los enlaces Si-N y N-H respectivamente, ver espectros de FTIR figura 4.2.

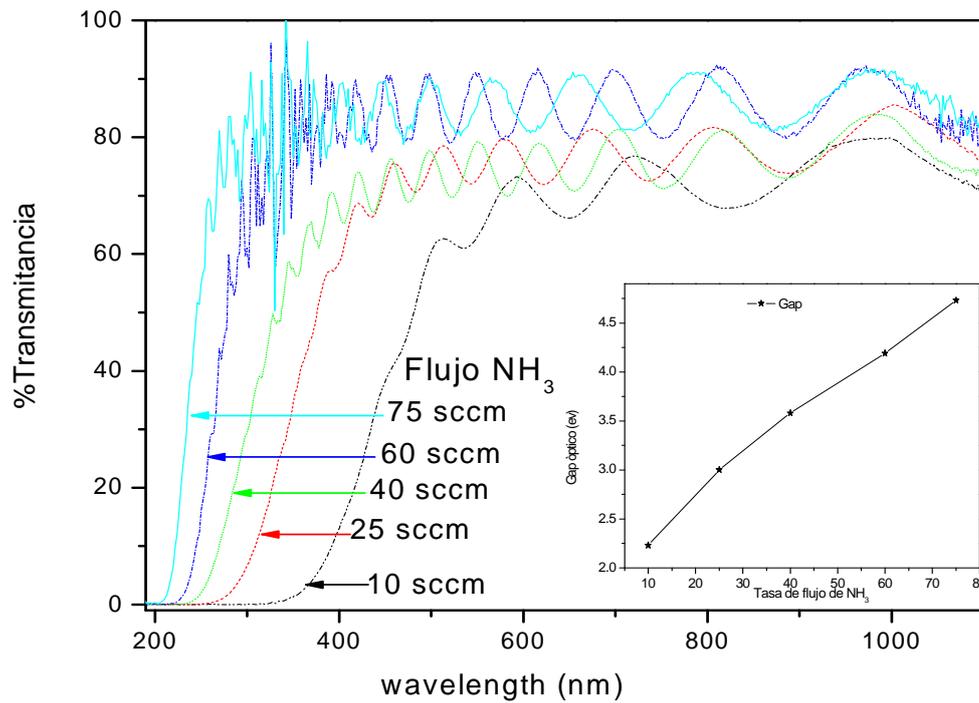


Figura 4.5 Espectros de transmitancia de las muestras M65, M63, M64, M70 y M71. En el inserto se muestra el comportamiento del gap en función de NH₃.

3.1- Determinación del espesor por espectroscopia UV-vis.

Para películas delgadas homogéneas con un índice de refracción alto, depositadas sobre cuarzo (sílice) los espectros de UV-vis vienen caracterizados por un comportamiento oscilatorio debido a las interferencias, ver figura 4.5. Swanepoel en 1983 [Swanepoel, 1983] publicó un trabajo, estudio teórico y simulación, donde calculó el índice de refracción, espesor y coeficiente de extinción del silicio amorfo.

De los espectros de transmitancia de UV-vis se usan los máximos o mínimos consecutivos, situados a λ_1 y λ_2 , para calcular el espesor de las películas usando la ecuación siguiente:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (4.3)$$

Donde n es el índice de refracción obtenido por elipsometría.

La tabla 4.3 muestra valores de espesores calculados, usando la ecuación 4.3 y máximos consecutivos, para las películas de SiN_x cuyos espectros de transmisión UV-vis se representan en la figura 4.5. Los valores de las columnas de 2 a 6, numeradas d1-d5, presentan espesores de las películas usando valores de n (de la última columna), los valores promedios de espesores se presentan en la columna 7, d_m , y son comparados con los valores de la penúltima columna, d , obtenidos por elipsometría.

El valor de d_m para cada muestra, en general, es ligeramente superior al obtenido por elipsometría. Esa diferencia en los valores se debe a los errores humanos durante las mediciones y/o a que la muestra presente cierto grado de porosidad.

Flujo NH ₃ (sccm)	d 1 (nm)	d 2 (nm)	d 3 (nm)	d 4 (nm)	d 5 (nm)	d _m (nm)	d (nm)	N
10	854.72	696.57				775.64	516.6	1.948
25	1221.09	1105.13	1120.77	1122.13		1142.27	1021.2	1.836
40	1318.26	1291.28	1290.4	1227.38		1281.83	1062.6	1.947
60	1404.42	1405.52	1369.61	1403.15		1395.67	1149.3	1.815
75	1109.43	1076.65	1051.46	1022.86	1076.72	1067.42	1119.9	1.925

Tabla 4.3. Espesores de películas de SiN_x obtenidos al aplicar el método numérico de Swanepoel a los espectros de transmitancia de la figura 4.5.

4- Evidencia de nc-Si embebidos en SiN_x.

4.1 Formación de nc-Si

La formación de nc-Si y el cambio en sus tamaños se puede explicar en términos de las reacciones que ocurren entre los radicales SiCl_x y NH_x. Se ha demostrado que la reacción entre radicales de silicio generados a partir de silano-clorado obtenidos por PECVD favorece la formación de nc-Si [Santana, 2006] [Bedjaoui, 2006]. En nuestro caso donde usamos el SiCl₄ como fuente de silicio, la formación de nc-Si puede ser a partir de la reacción $\text{SiCl} + \text{SiCl} \rightarrow \text{Si-Si} + \text{Cl}_2 \uparrow$.

4.2- Evidencia de nc-Si.

La figura 4.6 muestra una imagen HRTEM en vista planar de la muestra M70, sin tratamiento térmico, preparada con 60 sccm de amoníaco. La caracterización estructural por HRTEM se llevó a cabo en un microscopio de emisión de campo marca JEM-2010 F el cual opera a 200 kV que se encuentra en el Instituto de Física de la UNAM.

Los nc-Si auto-formados durante el crecimiento en el sistema RPECVD, usando SiCl₄, se ven embebidos en la matriz de SiN_x, a la frontera del agujero creado a través del sustrato de silicio por adelgazamiento iónico. Los nc-Si están distribuidos aleatoriamente en la matriz y en la imagen aumentada de un nc-Si se ven los planos

atómicos, la transformada de Fourier del nc-Si alargado muestra puntos simétricos eso indica que los nc-Si formados en una matriz amorfa de SiN_x son cristalinos.

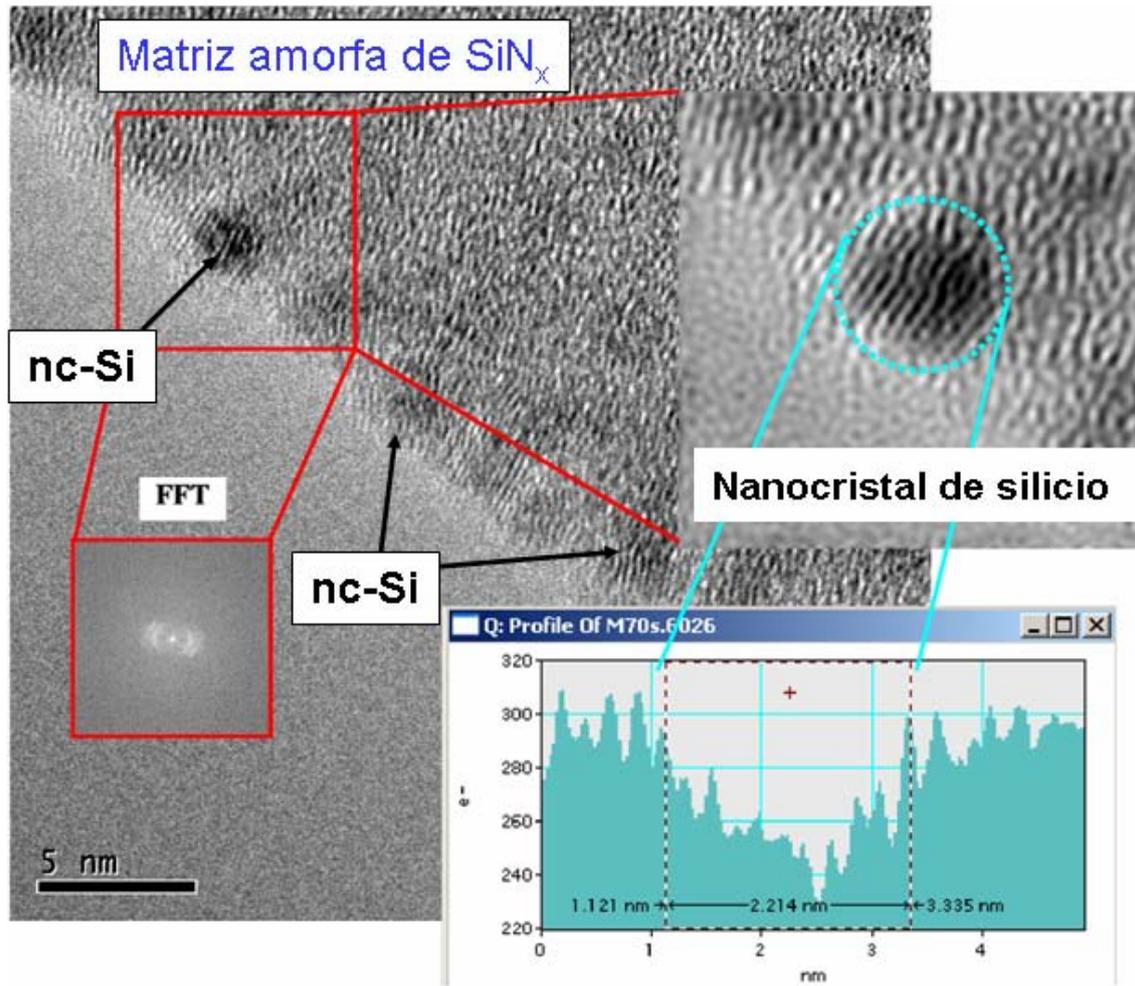


Figura 4.6 Imagen de HRTEM de muestra M70.

4.3 Estadística sobre las imágenes de HRTEM.

Se hicieron los análisis estadísticos sobre las imágenes de HRTEM tomadas en varias zonas de la muestra en cuestión para poder investigar con precisión el tamaño y la densidad de nc-Si. Los tamaños de nc-Si fueron calculados en un área de 400 nm^2 en cada imagen. El resultado de los análisis mostró que el tamaño de los nc-Si autoformados de la muestra M70 varía entre 1.3 y 3.1 nm, la distribución en tamaño de nanocúmulos de silicio es mostrada en la figura 4.7 con una densidad total aproximadamente de $6.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ y un tamaño promedio de 2.65 nm de nc-Si [Ponce, 2007].

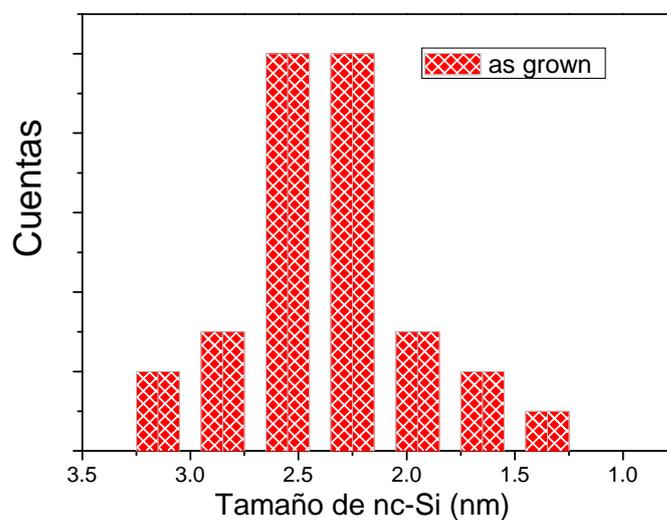


Figura 4.7 Histograma de la distribución de nc-Si de la muestra M70 sin recocer.

5- Caracterización por HRTEM de la muestra M70T1

La figura 4.8 muestra la imagen HRTEM de la muestra M70T1, es decir recocida a 1000 °C. En la imagen se ven claramente los nc-Si también se observa el fenómeno de coalescencia entre algunos nc-Si. Como resultado de este fenómeno, el tamaño de nc-Si en M70T1 varía entre 0.7 y 4 nm con una densidad total aproximadamente $8.17 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ eso concuerda con la emisión y intensidad de PL de la figura 4.10.

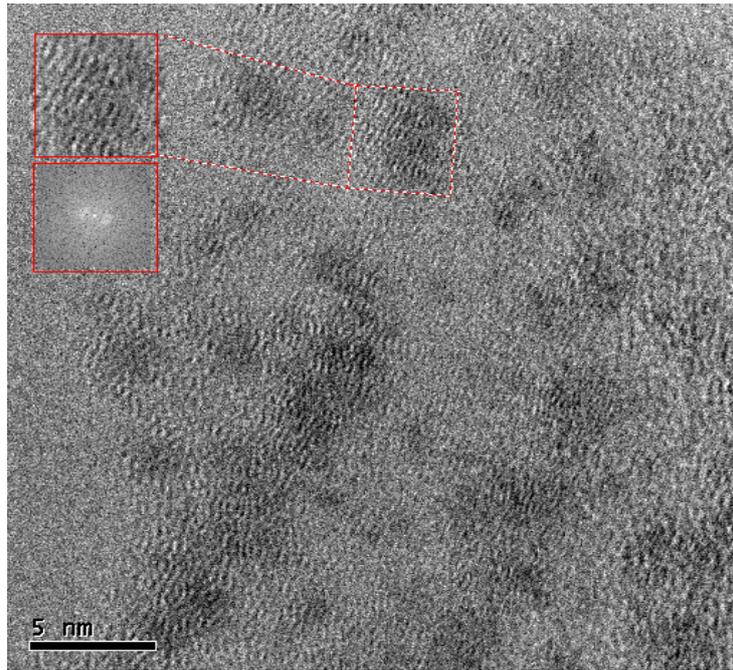


Figura 4.8 Imagen HRTEM de la muestra M70T1

Después del tratamiento térmico a 1000 °C la distribución del tamaño de nc-Si cambia hacia menores tamaños con respecto a los nc-Si de la muestra sin recocer. La figura 4.9 muestra la distribución del tamaño de los nc-Si de la muestra M70T1, se ve que los tamaños de los nc-Si se volvieron chiquitos después del TT y el tamaño promedio es de 1.4 nm.

Debido a la composición de la muestra, al hacer el TT a 1000°C, esa última pierde el H y Cl dejando muchos enlaces sueltos de silicio que tienden a enlazarse formando nuevos y pequeños nc-Si con mayor densidad, comparada con los de partida, estamos hablando de un fenómeno poco usual que se llama proceso de nucleación. Además la mayor incorporación de N, en forma de enlaces Si-N, en la película impide que los nc-Si crezcan favoreciendo la formación de nuevos y pequeños nc-Si.

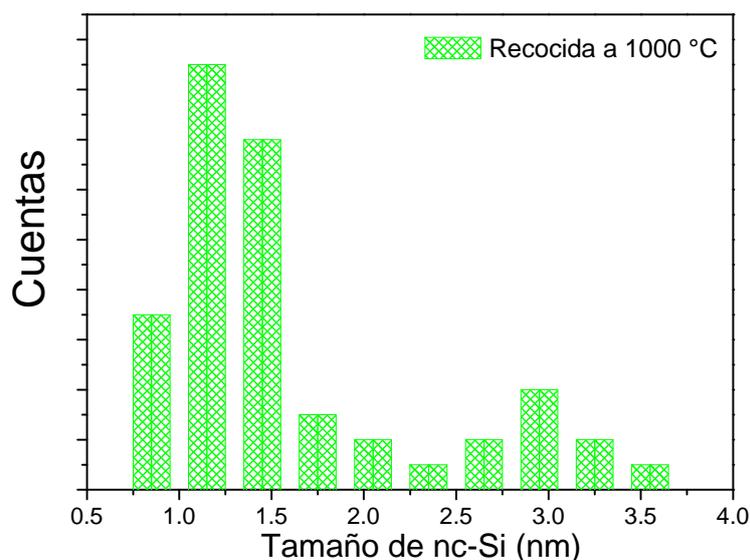


Figura 4.9 Histograma de la distribución de nc-Si de la muestra M70T1, recocida a 1000 °C.

6- Fotoluminiscencia en función del flujo de NH₃

La figura 4.10 muestra espectros de FL a temperatura ambiente de nc-Si en películas de SiN_x depositadas sobre silicio de alta resistividad sin ningún tratamiento térmico en función de la tasa de flujo de NH₃. Las muestras fueron excitadas con un láser de He-Cd de longitud de onda continua $\lambda = 325$ nm y una potencia de 10 mW. En la figura 4.10 no se presenta el espectro de FL de la muestra preparada con 10 sccm de NH₃ ya que para esta la emisión fue muy débil y se nos hizo difícil obtener el espectro. La PL de las muestras preparadas a una tasa de flujo de NH₃ igual o mayor a 25 sccm es muy intensa y en el rango visible. Se observa que la intensidad de FL aumenta cuando la tasa de flujo de NH₃ aumenta de 25 a 60 sccm, luego decrece para el flujo de 75 sccm. También se ve claro que la posición del pico máximo se recorre a mayores energías, es decir, ocurre un corrimiento hacia el azul “blueshift”, conforme NH₃ aumenta de 25 a 75 sccm. El mismo comportamiento, blueshift, fue reportado en otros trabajos preparados por PECVD, LACVD y sputtering usando la mezcla de SiH₄/NH₃ como gases

precursores ([Ma, 2006], [Tsai, 2007], [Xin, 2008], [Kim, 2008]). Como se verá con más detalle en la sección de discusión, el corrimiento hacia el azul y/o el origen de la FL de nc-Si se puede explicar en términos del modelo de confinamiento cuántico en nc-Si, donde la energía E (eV) de FL aumenta al disminuir el tamaño de los nc-Si, eso se explica bien usando la ecuación de confinamiento cuántico en tres dimensiones de los nc-Si (para mayor información sobre la ecuación ver apéndice):

$$E \text{ (eV)} = E_{\text{bulk}} + C/a^2. \quad (4.4)$$

El mejoramiento en la intensidad de la FL se debe a un aumento en la densidad y al mejor estado de pasivación de la superficie de los nc-Si por los átomos de Cl, N y H en forma de enlaces Si-Cl, Si-N y Si-H. Una de las diferencias que se puede destacar es que nuestros nc-Si tienen mayor eficiencia en todo el rango visible (Intensidades de FL muy altas comparada con lo que se reporto en la literatura) lo que refleja la importancia del uso del sistema de depósito RPECVD y el SiCl_4 como precursor fuente de silicio.

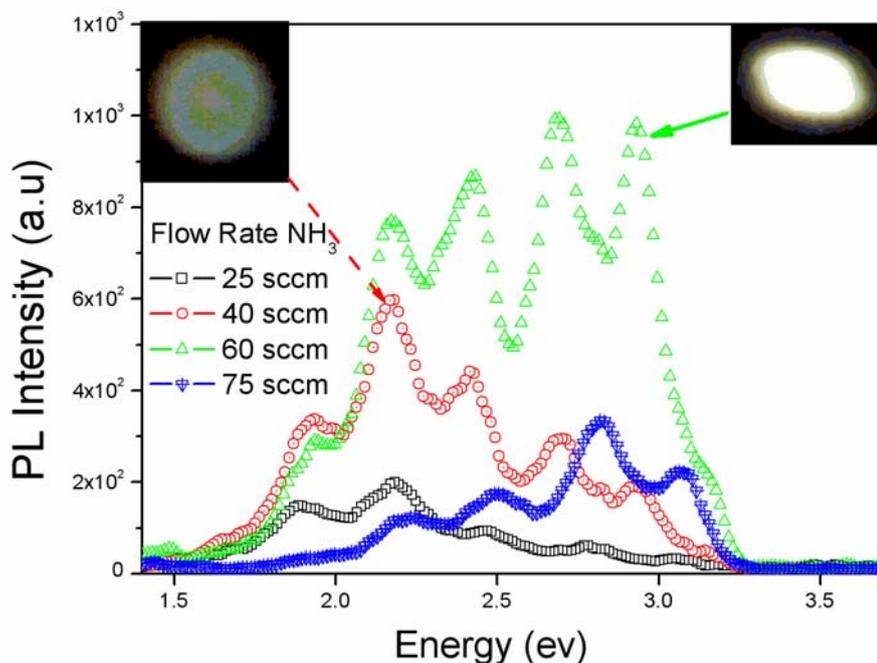


Figura 4.10 Evolución de la FL en función de NH_3

7- Efecto de la temperatura de recocido sobre la FL y la densidad de nc-Si.

7.1- La FL en función de tratamiento térmico (TT).

La muestra M70 fue recocida a diferentes temperaturas en un intervalo de 500 a 1000 °C por una hora bajo un flujo de nitrógeno de alta pureza, para inducir cambios estructurales y de composición en la película. Todas las muestras recocidas en el intervalo mencionado arriba muestran los mismos espectros de FTIR, la desaparición de la banda N-H por la salida del H en forma de HCl y H₂ de las películas. La figura 4.11 muestra la variación de la FL en función de temperatura de recocido, se ve que tanto la estructura como el color de la FL de muestras recocidas hasta 750°C no cambia tanto, sin embargo la intensidad aumento al aumentar la temperatura de recocido. En el caso de la muestra recocida a 1000°C, se observa que la intensidad de FL aumenta por un orden de magnitud comparada con la muestra sin TT, y hay un corrimiento hacia el azul, la imagen insertada muestra el color de emisión. El aumento en la intensidad de FL se debe a tres factores: el primero es la mejor pasivación de los nc-Si por átomos en su mayoría de Cl y N, el segundo es la densidad de los nc-Si y el tercero es la aniquilación de los defectos no radiativos en la interfaz de nc-Si y la matriz SiN_x.

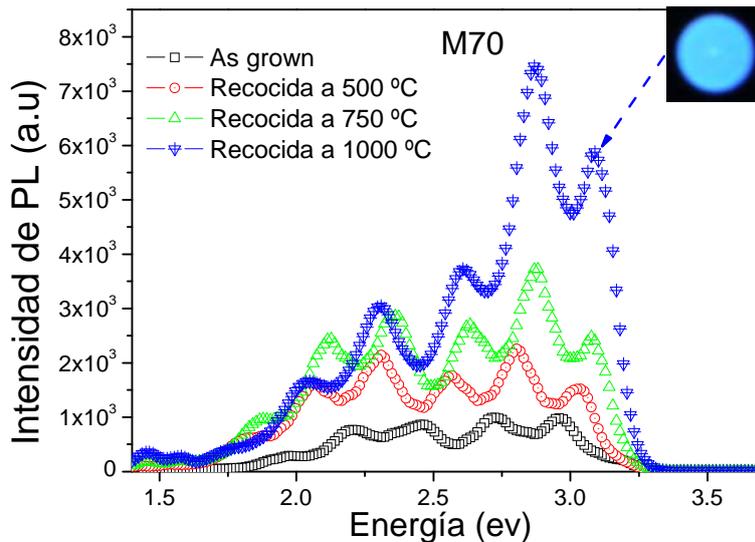


Figura 4.11- Espectros de FL a temperatura ambiente en función de tratamiento térmico.

El origen de la estructura de múltiples picos que se ven en los espectros de FL no es comprendido hasta hoy, pero creemos que se deben a la interferencia de la misma luz emitida por los nc-Si. Para darle soporte a nuestra hipótesis, se calculó el espesor d de las películas usando la ecuación $d = \lambda_1 * \lambda_2 / 2n * (\lambda_1 - \lambda_2)$, y se encontró que es comparable con el espesor determinado por elipsometría y perfilometría, ver el ejemplo de la muestra M70 en la tabla 4.4. Cabe mencionar que el grupo de Yuzhen Liu et al descartó la hipótesis de interferencia y explicó que los múltiples picos se deben a los defectos presentes (ver capítulo anterior defectos en SiN_x), en específico estados en el gap, en nitruro de silicio pero nunca mostraron ninguna imagen de TEM o HRTEM como prueba de que sus películas no contienen nanocúmulos [Liu, 2004].

Muestra	d1 (nm)	d2 (nm)	d3 (nm)	d4 (nm)	d _m (nm)	d (nm)	n
M70	1487.7	1046.2	954.3	1117.3	1151.3	1149.3	1.815

Tabla 4.4 Espesores de M70 calculados a partir de picos de FL, d_m espesor promedio calculado de picos de FL y d es el espesor obtenido por elipsometría.

8- discusión de resultados

Como era de esperar el NH_3 ha tenido un efecto notable sobre la FL, la formación de nc-Si y las propiedades estructurales y ópticas de las películas. La ausencia de la FL en la muestra preparada con una tasa de flujo de $\text{NH}_3 \leq 10$ sccm, según los resultados de FTIR y XPS se puede explicar, suponiendo que el tamaño de nc-Si formados es mayor al radio de Bohr del silicio (≈ 5 nm), en este caso no se puede hablar del efecto del confinamiento cuántico.

Los espectros de FL de las muestras frescas preparadas con una tasa de flujo de NH_3 entre 25 y 75 sccm muestran un corrimiento hacia mayores energías. Con el propósito de resaltar ese corrimiento, los espectros (figura 4.10) fueron suavizados y ajustados por una función Gaussiana “Fit Gaussian” para poder eliminar el efecto de interferencia (múltiples picos) y así, obtener el valor de la energía centrada de cada pico. En la figura 4.12 (a) se ve claramente el corrimiento hacia mayores energías de 2.13 a 2.77 eV (hacia el azul) de la FL, el mismo corrimiento que fue observado en la figura 4.10, cuando la tasa de flujo de NH_3 aumentó. La variación del máximo del pico de FL en función de NH_3 es representado en la figura 4.12 (b) donde se muestra un aumento lineal cuando NH_3 varía entre 25 y 75 sccm, eso confirma los resultados obtenidos por UV-vis, ver figura 4.5.

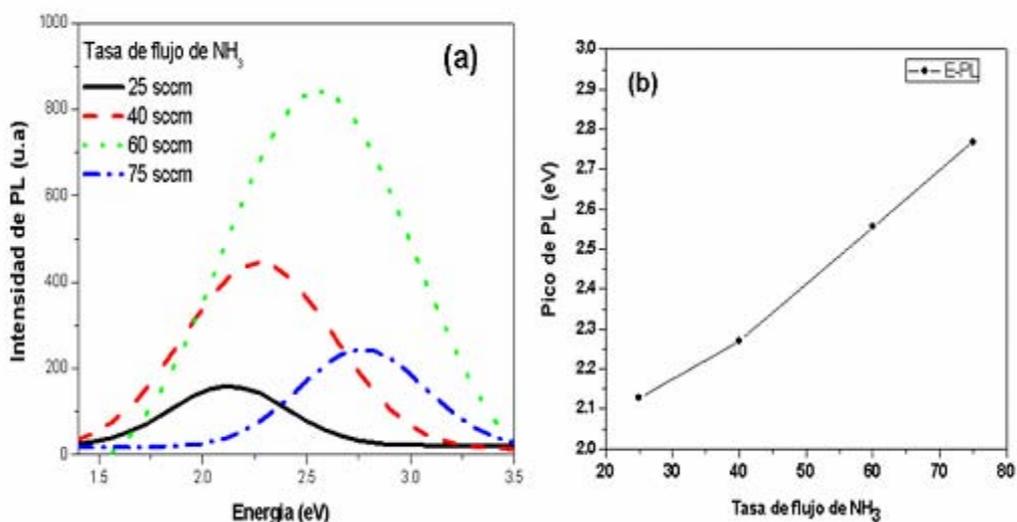


Figura 4.12 (a) Espectros de FL ajustados por una Gaussiana y (b) evolución del pico de energía de FL en función de NH_3 .

El valor de la energía del máximo de la FL y el tamaño promedio de los nc-Si en la muestra M70 son 2.56 eV y 2.65 nm respectivamente. Suponiendo que el gap del bulto es de 1.12 eV, el valor de la constante de confinamiento cuántico C (después de despejarla de la ecuación (4.4)) para la muestra M70 es igual a 10.1 eV nm².

De la suposición anterior y los datos de la muestra M70, se calcularon los tamaños promedios de los nc-Si autoformados a partir de las energías de los máximos de la FL (figura 4.12) usando la ecuación $E \text{ (eV)} = 1.12 + 10.1/a^2$. Luego se graficó la energía del pico de FL en función del tamaño promedio de nc-Si como se muestra en la figura 4.13. Se ve que la energía aumenta conforme disminuye el tamaño promedio de los nc-Si eso concuerda con el comportamiento observado en los espectros de FL de la figura 4.10, que muestran un corrimiento hacia el azul al aumentar la tasa de flujo de NH₃.

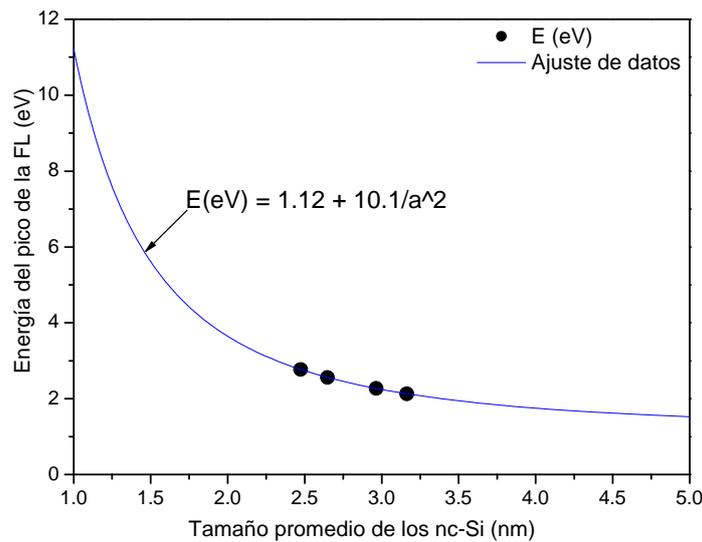


Figura 4.13- - Variación del pico de la FL en función del tamaño promedio de nc-Si.

En la tabla 4.5 se presentan los tamaños promedios de los nc-Si (a) calculados. Se ve que el tamaño disminuye al aumentar la tasa de flujo de NH₃, lo que es consistente con la variación observada en la emisión de FL y su corrimiento hacia el azul. Así se confirma lo que se ha especulado y/o explicado de que los nc-Si autoformados

disminuyen al aumentar la tasa de flujos de NH₃ debido al agotamiento del precursor del silicio.

Muestra	Tasa de flujo de NH ₃ (sccm)	Energía del pico de PL (eV)	a (nm)
M63	25	2.13	3.16
M64	40	2.27	2.96
M70	60	2.56	2.65
M71	75	2.77	2.47

Tabla 4.5 Energía del pico de FL obtenido al ajustar los espectros con una función Gaussiana, y el tamaño promedio de los nc-Si calculado.

La disminución en el tamaño de nc-Si, calculado a partir del modelo y/o la suposición que se propuso (ver valores de a en tabla 4.5), al aumentar el flujo de NH₃ es consistente con la disminución de la concentración de Si en las películas, observada en los resultados obtenidos mediante de FTIR y XPS, donde se ve la disminución de enlaces Si-H y la aparición de enlaces N-H en función de la tasa de flujo de NH₃ lo que hace que la concentración de Si disminuye y aumenta la de N en las películas.

El aumento en la intensidad de la FL se puede explicar en términos de la mejor pasivación de nc-Si con átomos de N y Cl y a un aumento en la intensidad densidad. El comportamiento de la FL en función del tratamiento térmico de la M70, mostrada en la figura X, se puede explicar de la manera siguiente. Dependiendo de la composición de la matriz, el tratamiento térmico tiene dos efectos. El primero es proporcionar una mejor pasivación a los nc-Si mediante la saturación y/o aniquilación de los defectos creados por la efusión de H y parte de Cl. El segundo efecto es inducir la nucleación entre los enlaces sueltos de silicio, es decir la formación de nuevos nc-Si. Una de las ventajas de la matriz de SiN_x es que proporciona una buena pasivación a los nc-Si mediante enlaces Si-Si, Si-N, Si-H y Si-Cl. Entonces la variación de la FL en función de temperatura de

recocido se debe a la mejor pasivación aún de la superficie de nc-Si en su mayoría por enlaces Si-N, y Si-Cl.

La evidencia de la existencia de nc-Si y de la formación de nuevos nc-Si de menor tamaño después del tratamiento térmico, fue confirmada por la técnica HRTEM, y según sus resultados el aumento en la intensidad de la FL, por más de un orden de magnitud, y el corrimiento hacia el azul de la muestra recocida a 1000 °C se debe a la densidad de los nc-Si que es de $8.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, o sea mucho mayor a la de la muestra sin recocer que es de $6.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, y al tamaño de los nc-Si que se forman durante el tratamiento térmico. El tamaño promedio de nc-Si que se formaron es de 1.4 nm lo que explica la emisión del color azul de la muestra recocida. Como era de esperar, el HRTEM reveló que los nc-Si son cristalinos eso fue uno de los objetivos a alcanzar al utilizar el SiCl_4 como precursor fuente de silicio. Cabe mencionar que los espectros de FTIR de las muestras recocidas no mostraron un grado de oxidación importante, es decir no aparece la banda de Si-O, eso confirma la estabilidad de los nitruros de silicio obtenido bajo estas condiciones usando el sistema RPECVD.

El comportamiento de los espectros de FTIR (aparición de enlaces N-H, y desaparición de enlaces Si-H), y de la tasa de depósito se puede explicar en términos de la incorporación de mucho N en la matriz, por ejemplo vea la reacción química $\text{SiCl} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{SiNH} + \text{HCl} \uparrow$ y también a que la alta tasa de flujo de NH_3 impide la formación de enlaces Si-H que ayudan mucho a que la película siga creciendo. También se puede explicar usando el mecanismo de Rideal-Ely donde las moléculas de SiCl_4 difunden hacia la superficie del sustrato y luego reaccionan con NH_3 adsorbido tal vez bajo la ecuación $\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{SiNCl} + 3\text{HCl} \uparrow$. La saturación en la tasa de depósito se puede explicar por el agotamiento de uno de los precursores en especial SiCl_4 que es fijo a 5 sccm.

El aumento en el gap óptico, de 2.23 hasta 4.74 eV se pueden explicar en términos de la concentración del nitrógeno en la matriz y a la disminución de los defectos que son en su mayoría enlaces sueltos de silicio. Estos datos junto con el índice de refracción que oscila entre 1.81 y 1.94, indican que las películas son de nitruro de silicio con incorporación de Cl y H, estos últimos hacen que el gap de las películas no alcanza el de Si_3N_4 que es de 5 eV.

9- Conclusiones

Mediante la variación de la tasa de flujo de NH_3 , se pudo controlar el tamaño de nc-Si auto-formados y por lo tanto la emisión de FL, blanca, azul y verde. Las muestras estudiadas en este capítulo resultaron con una concentración baja de hidrogeno en forma de enlaces Si-H o N-H, eso garantizó que los nc-Si quedaran pasivados por átomos de N y Cl. El origen y mejoramiento en la FL, aumento en la intensidad, cambio hacia el azul en función de NH_3 y el tratamiento térmico de las muestras, se debe al efecto del confinamiento cuántico en nc-Si, al mejor estado de pasivación por la reducción de los defectos y a la densidad de los nc-Si, eso fue confirmado por estudios de HRTEM, XPS y FTIR.

Por último el uso de SiCl_4 como fuente de silicio y NH_3 como fuente de nitrógeno en combinación con el proceso RPECVD favorece la formación de nanocúmulos de silicio cristalinos (nc-Si) embebidas en una matriz de SiN_x la cual es resistente a la oxidación proporcionando una mejor pasivación de nc-Si por N y Cl.

10- Referencias.

- (Alonso, 1998) Alonso, J. C., R. Vazquez, Ortiz, A. Pankov, V. Andrade, E. (1998). "Effect of hydrogen dilution on the remote plasma enhanced chemical vapor deposition of chlorinated SiO₂ films." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **16**(6): 3211-3217.
- (Bedjaoui, 2006) Bedjaoui. M, D. B, Caumont. M, and Bonafos. C. (2006). "Post-annealed silicon nanocrystal formation on substoichiometric SiO_x N_y (x < 2, y < 1) layers deposited in SiH₄-N₂O radiofrequency discharges" *The European Physical Journal Applied Physics* **34**.
- (Benami, 2007) Benami, A., G. Santana, et al. (2007). "Strong white and blue photoluminescence from silicon nanocrystals in SiN_x grown by remote PECVD using SiCl₄/NH₃." *Nanotechnology* **18**(15): 155704.
- (Claassen, 1983) Claassen, W. A. P., W. G. J. N. Valkenburg, et al. (1983). "Characterization of Plasma Silicon Nitride Layers." *Journal of The Electrochemical Society* **130**(12): 2419-2423.
- (Gritsenko, 1999) Gritsenko, V. A., K. S. Zhuravlev, et al. (1999). "Silicon dots/clusters in silicon nitride: photoluminescence and electron spin resonance." *Thin solid films* **353**(1-2): 20-24.
- (Kim, 2006) Kim, T.-W., C.-H. Cho, et al. (2006). "Quantum confinement effect in crystalline silicon quantum dots in silicon nitride grown using SiH₄ and NH₃." *Applied Physics Letters* **88**(12): 123102-3.
- (Kim, 2005) Kim, B.-H., C.-H. Cho, et al. (2005). "Photoluminescence of silicon quantum dots in silicon nitride grown by NH₃ and SiH₄." *Applied Physics Letters* **86**(9): 091908-3.
- (Liao, 1994) Liao, W.-S., C.-H. Lin, et al. (1994). "Oxidation of silicon nitride prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature." *Applied Physics Letters* **65**(17): 2229-2231.
- (Liu, 2004) Liu, Y., Y. Zhou, et al. (2004). "Study of photoluminescence spectra of Si-rich SiN_x films." *Materials Letters* **58**(19): 2397-2400.
- (Liu, X. J, 2004) Liu, X.-J., J.-J. Zhang, et al. (2004). "Growth and properties of silicon nitride films prepared by low pressure chemical vapor deposition using trichlorosilane and ammonia." *Thin solid films* **460**(1-2): 72-77.
- (Ma, 2006) Ma, K., J. Y. Feng, et al. (2006). "Improved photoluminescence of silicon nanocrystals in silicon nitride prepared by ammonia

- sputtering." *Nanotechnology* **17**(18): 4650-4653.
- (Makino, 1983) Makino, T. (1983). "Composition and Structure Control by Source Gas Ratio in LPCVD SiN_x" *Journal of The Electrochemical Society* **130**(2): 450-455.
- (Park, 2001) Park, N.-M., C.-J. Choi, et al. (2001). "Quantum Confinement in Amorphous Silicon Quantum Dots Embedded in Silicon Nitride." *Physical Review Letters* **86**(7): 1355.
- (Ponce, 2007) Ponce. A , A. Benami G. Santana J. C. Alonso J. Aguilar-Hernández G. Contreras-Puente A. Ortiz J. Fandiño D. Romeu (2007). "Structural evolution of nanocrystalline silicon studied by high resolution transmission electron microscopy." *physica status solidi (c)* **4**(4): 1458-1461.
- (Roenigk, 1987) Roenigk, K. F. and K. F. Jensen (1987). "Low Pressure CVD of Silicon Nitride." *Journal of The Electrochemical Society* **134**(7): 1777-1785.
- (Santana, 2005) Santana G., O. de Melo, J. Aguilar-Hernández, B. M. Monroy, J. Fandiño, F. Cruz, A. Ortiz, G. Contreras-Puentes, J. C. Alonso (2005) " Optical and morphological properties of SiN_x/Si amorphous multilayer structures grown by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition" *physica status solidi (c)* **2**(10): 3698-3701.
- (Santana, 2006) Santana, G., B. M. Monroy, Ortiz, A. Huerta, L. Alonso, J. C. Fandino, J. Aguilar-Hernandez, J. Hoyos, E. Cruz-Gandarilla, F. Contreras-Puentes, G. (2006). "Influence of the surrounding host in obtaining tunable and strong visible photoluminescence from silicon nanoparticles." *Applied Physics Letters* **88**(4): 041916-3.
- (Schulz, 2001) Schulz, A., K. M. Baumgärtner, et al. (2001). "Surface passivation of silicon with the Plasmodul®." *Surface and Coatings Technology* **142-144**: 771-775.
- (Swanepoel, 1983) Swanepoel, R. (1983). "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon." *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **16**(12): 1214-1222.
- (Tesis de Jesus Fandiño) Tesis de Doctorado de Jesús Fandiño Armas (2005) "Estudio de películas delgadas de nitruros de silicio fluorados depositadas por IC-RPECVD" Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Investigaciones en Materiales.
- (Tsai, 2007) Tsai, T.-C., L.-Z. Yu, et al. (2007). "Electroluminescence emission of crystalline silicon nanoclusters grown at a low temperature." *Nanotechnology* **18**(27): 275707.

- (Tsu, 1986) Tsu, D. V., G. Lucovsky, et al. (1986). "Local atomic structure in thin films of silicon nitride and silicon diimide produced by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition." *PHYSICAL REVIEW B* **33**(10): 7069.
- (Wang, 2003) Wang, Y. Q., Y. G. Wang, et al. (2003). "High-efficiency visible photoluminescence from amorphous silicon nanoparticles embedded in silicon nitride." *Applied Physics Letters* **83**(17): 3474-3476.
- (Xin, 2008) Xin, Y., Y. Shi, et al. (2008). "Effect of NH₃ flow rate on growth, structure and luminescence of amorphous silicon nitride films by electron cyclotron resonance plasma." *Thin solid films* **516**(6): 1130-1136.

Otros resultados relevantes adicionales

El origen de la estructura de múltiples picos que se ven en los espectros de FL, del capítulo anterior, no es comprendido hasta hoy, pero se cree que se deben a la interferencia de la misma luz emitida por los nc-Si. Para darle soporte a esta hipótesis, se calculó el espesor d de las películas usando la ecuación $d = \lambda_1 * \lambda_2 / 2n * (\lambda_1 - \lambda_2)$, y se encontró que es comparable con el espesor determinado por elipsometría y perfilometría, y en un experimento en función de tiempo de depósito se encontró que el número de los picos depende del espesor de la película (los múltiples pico aparecen a partir de un espesor de 400 nm). También como vera en este apartado, la estructura de la FL no cambia al bajar la temperatura de medición.

En este apartado se estudió la variación de FL de la muestra M70T1 a temperaturas bajas en un rango de 10 a 300 K, para comprobar que la estructura de múltiples picos no es producto de defecto como se explicó arriba. También se estudió la FL de la misma muestra a 300 K bajo diferentes potencias de láser, de longitud continua, en un intervalo de 1 a 10 mW. Como hacen falta otros experimentos y/o caracterizaciones se presentan los resultados sin interpretación o discusión.

1- FL en función de la T

La figura 5.1 muestra la variación de los espectros de FL de M70T1 en función de la temperatura. Se ve claramente que la intensidad de la FL disminuye al aumentar la temperatura de medición de 10 K a 300 K la ambiente, los picos principales de la estructura a $\sim 2.28, 2.57, 2.86$ y 3.08 aparecen en todos los espectros confirmando que los múltiples picos son propiedad de nc-Si embebidos en películas delgadas de SiN_x .

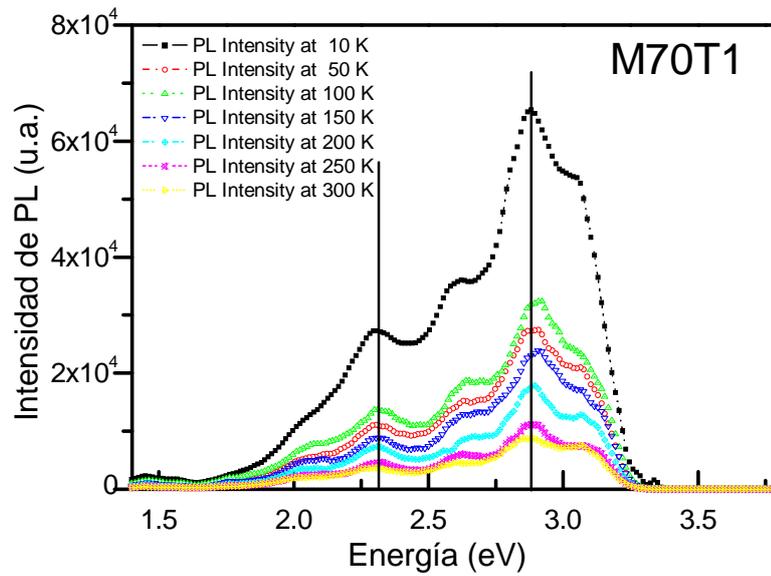


Figura 5.1: Variación de la FL de M70T1 en función de la temperatura de medición.

En la figura 5.2 se presenta la evolución de la intensidad integrada de la FL de la figura 5.1. Si no se toma en cuenta el dato obtenido a 50 k, que se supone que esta anomalía es producto a lo mejor del equipo de medición, la intensidad integrada de la FL disminuye exponencialmente y es el comportamiento que se esperaba al aumentar la temperatura ya que se activan los centros no radiativos que son fonones y enlaces sueltos.

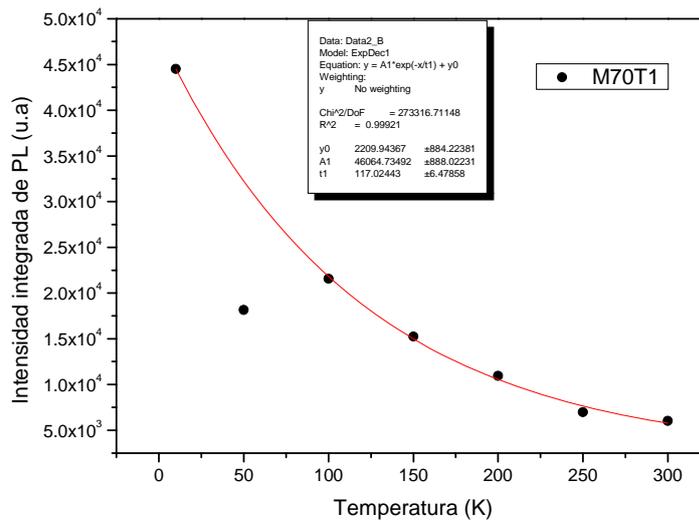


Figura 5.2: Intensidad integrada de FL en función de la temperatura de medición

2- FL en función de Potencia de láser. Posible evidencia de emisión estimulada en los nc-Si embebidos en SiN_x

Aunque no contamos con un láser más potente, para poder hablar de la inversión de población, se pudo hacer la medición de la FL en función de la potencia del láser. La figura 5.3 muestra la variación de la FL en función de la potencia del láser de la M71T1 a 300 k, se ve que la intensidad aumenta al aumentar la potencia.

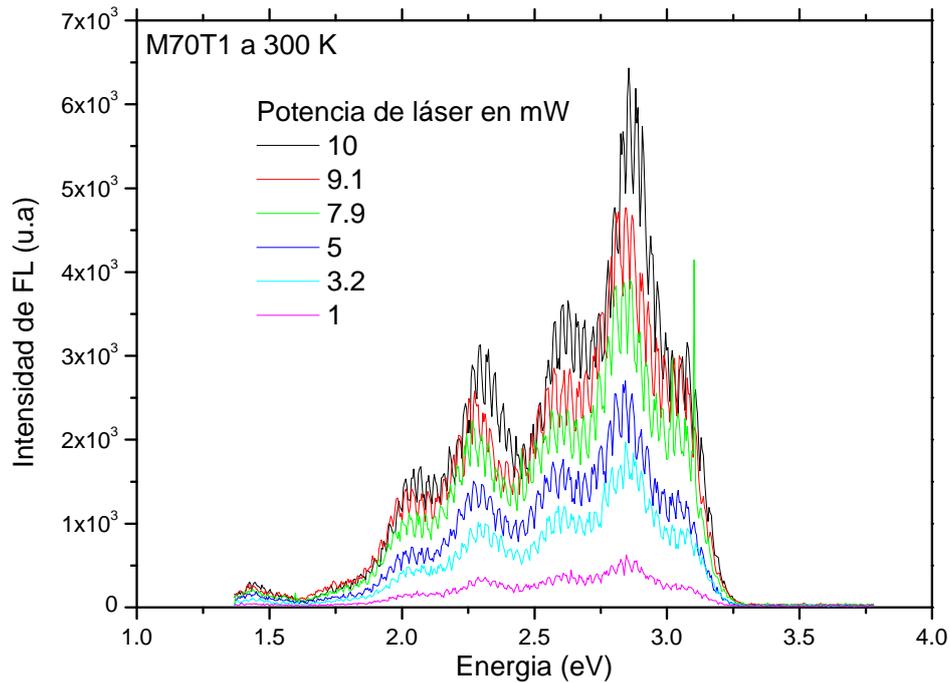


Figura 5.3: FL a temperatura ambiente de la muestra M70T1 en función de la potencia de láser.

En la figura 5.4 se muestra la intensidad integrada de FL de los espectros de la figura 5.3. Se ve que los datos se ajustan bien a una función exponencial creciente, ese comportamiento no lineal da indicios de que podría ver el fenómeno de la emisión estimulada en los nc-Si embebidos en la matriz de nitruro de silicio aunque se necesitan potencias muy grandes hasta 100 MW para llevar a cabo el trabajo necesario para la emisión estimulada y ganancia óptica en nuestros nc-Si..

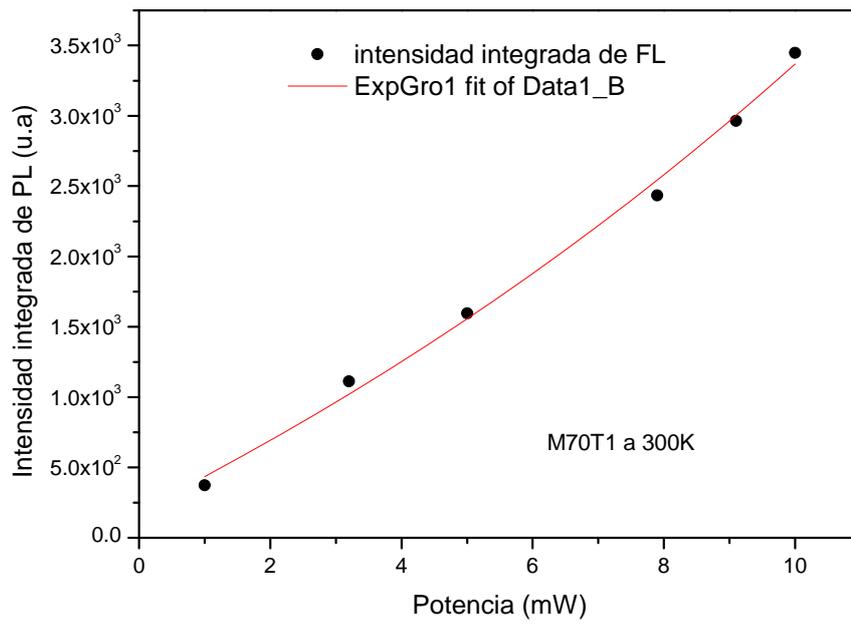


Figura 5.4- Intensidad integrada de FL en función de la potencia de láser.

Confinamiento cuántico en nanocúmulos de silicio

1- Confinamiento en una dimensión.

El ejemplo simple del confinamiento cuántico, es una partícula en una caja de potencial unidimensional de longitud a .

La energía potencial $U(x)$ para resolver este problema es expresada matemáticamente así:

$$U(x) = \begin{cases} \infty & \text{si } x < 0 \\ 0 & \text{si } 0 \leq x \leq a \\ \infty & \text{si } x > a \end{cases} \quad (1)$$

La función de onda solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es la superposición de ondas planas que viajan en sentidos opuestos oscilando entre $x = 0$ y $x = a$:

$$\Psi(x, t) = Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \sqrt{2mE}x)} + Be^{-\frac{i}{\hbar}(Et + \sqrt{2mE}x)} \quad (2)$$

Las condiciones de contorno requieren que $\psi(x, t) = 0$ en $x = 0$ y $x = a$

$$\Psi(x = 0, t) = Ae^{-\frac{iE}{\hbar}t} + Be^{-\frac{iE}{\hbar}t} = 0 \quad (3)$$

$$\Psi(x = a, t) = e^{-\frac{iE}{\hbar}t} \left(Ae^{i\sqrt{2mE}a/\hbar} + Be^{-i\sqrt{2mE}a/\hbar} \right) = 0 \quad (4)$$

De la ecuación (3) $B = -A$ y sustituyendo en la ecuación (4) tendremos

$$Ae^{-\frac{iE}{\hbar}} \left(e^{i\sqrt{2mE} a / \hbar} - e^{-i\sqrt{2mE} a / \hbar} \right) = 0 \quad (5)$$

Es decir que

$$2iA \operatorname{sen}(\sqrt{2mE} a / \hbar) = C \operatorname{sen}(ka) = 0 \quad (6)$$

Donde $C=2iA$ y $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, como C no puede ser cero entonces $\operatorname{sen}(ka)=0$ o $ka=n\pi$

donde n es un número entero. Despejando k tenemos

$$k = n\pi/a \quad (7)$$

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1,2,3,4,5,6 \quad (8)$$

Despejando E de la ecuación (8).

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad n = 1,2,3,4,5,6... \quad (8)$$

En el caso de pozos cuántico o nanocúmulos de Si/SiO₂ y según la teoría de masa efectiva asumiendo que el potencial de barrera es infinito, la energía del gap E de silicio confinado en una dimensión varia así [Lockwood, 1998]:

$$E = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2a^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (9)$$

Donde m_e^* y m_h^* son masa efectiva del electrón y el hueco, y E_g es el gap del silicio en bulto (bula). Esta ecuación explica el ensanchamiento en el gap de los nanocúmulos confinados.

2- Confinamiento en tres dimensiones.

En el caso de confinamiento en tres dimensiones la ecuación (8) se escribe de la manera

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (10)$$

y el nivel de energía mínima ($n_x = n_y = n_z = 1$) es.

$$E_n = 3 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \quad (11)$$

Por lo tanto la ecuación (9) se escribiría:

$$E = E_g + 3 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2a^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) = E_g + \frac{C}{a^2} \quad (12)$$

$$E(eV) = E_{bulk} + \frac{C}{a^2} \quad (13)$$

Donde $C = 3 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$ es la constante de confinamiento, y $E_g = E_{bulk}$ es el gap del bulto.

Referencias

[Lockwood, 1998]	David J. Lockwood “ Light Emissions in Silicon: Light Emissions in Silicon: From Physics to Devices ” Academic Press 1998
------------------	--

Visible photoluminescence from silicon nanoclusters embedded in silicon nitride films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition

A. Benami^a, G. Santana^{a,*}, B.M. Monroy^a, A. Ortiz^a, J.C. Alonso^a, J. Fandiño^b,
J. Aguilar-Hernández^c, G. Contreras-Puente^c

^a*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, 70-360, Coyoacán 04510, DF México*

^b*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 20-364, Coyoacán 01000, DF México*

^c*Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN; Ed. 9, UPALM 07738, DF México*

Available online 31 December 2006

Abstract

The photoluminescence (PL) of silicon nanoclusters embedded in silicon nitride films grown by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition at 200 °C, using mixtures of SiCl₄/H₂/Ar/NH₃ is investigated. It was found that the color and the intensity of the PL of the as-grown samples depend on the H₂ flow rate, and there is an optimum flow for which a maximum luminescence is obtained. A strong improvement of the PL intensity and change in color was obtained with annealing treatments in the range of 500–1000 °C. The changes in the composition, structure and optical properties of the films, as a function of H₂ flow rate and thermal treatments, were studied by means of Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, ellipsometry and ultraviolet–visible transmission measurements. We conclude that the PL can be attributed to quantum confinement effect in silicon nanoclusters embedded in silicon nitride matrix, which is improved when a better passivation of the nanoclusters surface is obtained.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.72.Ww; 78.55.–m; 81.15.Gh; 61.72.Tt

Keywords: Nanoclusters; Photoluminescence; RPECVD; Silicon

1. Introduction

There is much interest in obtaining Si-based luminescent materials, compatible with the present silicon technology, to be used in the development of integrated optoelectronic devices. In principle, due to its indirect band gap, bulk silicon is a less suitable material for the fabrication of light-emitting devices than the direct band gap semiconductors. However, nanometer-sized silicon particles show unique changes in their electronic structure and optical properties, which convert them into better light emitters. Photoluminescent silicon nanocrystals and/or silicon nanoclusters embedded in insulating silicon-based thin films have been

produced by several techniques, such as, plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) [1–3], PECVD and thermal annealing [4], electron gun evaporation [5], Si/Er ion implantation [6]. In particular, the formation of silicon nanocrystals embedded in silicon-rich-silicon nitride (SiN_x) films prepared by PECVD techniques has proved to be advantageous for obtaining strong tunable and/or multi-color emission in the visible region, which can be controlled by varying the growth conditions [1–3].

In this work, we report the photoluminescence (PL) from silicon nanoclusters embedded in SiN_x films prepared by the remote plasma-enhanced chemical vapor deposition (RPECVD) technique from SiCl₄/NH₃/H₂ mixtures. We also investigate the influence of hydrogen dilution on the structure, optical and luminescent properties of the films, and discuss the PL characteristics in terms of the quantum confinement model.

*Corresponding author. Tel.: +52 55 56 22 46 06;
fax: +52 55 56 16 12 51.

E-mail address: gsantana@iim.unam.mx (G. Santana).

2. Experimental details

The films were deposited on high-resistivity monocrystalline silicon n-type (100), using the RPECVD system described elsewhere [7]. Before deposition, the silicon substrates were cleaned by a standard procedure for removing contaminants and the surface native oxide [8], and finally rinsed in deionized water and blown dry with ultrapure nitrogen gas. High-purity SiCl_4 , NH_3 and H_2 were used as precursor gases. The flow rate ratio of $[\text{SiCl}_4]/[\text{NH}_3]$ was kept constant at 0.2 sccm, while the hydrogen flow rate was varied from 0 to 60 sccm. For each flow rate of H_2 , a flow rate of Ar was added to adjust the working pressure to 40 Pa. The RF power, and substrate temperature were kept constant at 200 Watt and 200 °C, respectively. Films with different deposition rates were obtained, depending on the H_2 flow rate (see Table 1). The deposition time was adjusted for obtaining films with thickness about ~1000 nm. After deposition, pieces of each sample were annealed in nitrogen atmosphere for 1 h in the range from 500 to 1000 °C. The refractive index and thickness of the films were measured by ellipsometry using a Gaertner L117 Ellipsometer equipped with a He–Ne laser ($\lambda = 632.8$ nm) and an incidence angle of 70°. The chemical bonding behavior was analyzed by means of a Fourier-Transform Infrared (FTIR) spectrophotometer (Nicolet-210). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of the composition was performed with the aid of a VG Microtech Multilab ESCA 2000 system. PL studies were carried out at room temperature in a conventional PL system described in detail elsewhere [9]. A 10 mW He–Cd laser (325 nm) was used as excitation source. All the spectra were corrected taking into account the spectral response of the system.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the room-temperature PL spectra of the as-grown samples as a function of H_2 flow rate. It can be seen that the PL of all the samples is in the visible range. The PL intensity increases strongly as the H_2 flow rate increases from 0 to 20 sccm, and then decreases for further increase of the H_2 flow rate. Although the structure of the spectra

Table 1
Flow rate of H_2 , growth rate, refractive index and relative composition of as-grown and annealed silicon nitride films deposited by RPECVD

Sample	Flow rate H_2	Growth rate (nm/min)	N/Si	O/Si	Cl/Si	Refractive index
M56	10	31.2	0.55	0.52	0.14	1.93
M56T1	10	—	0.57	0.64	0.1	—
M63	20	34	0.54	0.19	0.21	1.836
M63T1	20	—	0.56	0.53	0.11	—
M53	40	30.7	0.57	0.19	0.20	1.936
M53T1	40	—	0.61	0.32	0.14	—
M54	60	29.2	0.62	0.20	0.16	1.929
M54T1	60	—	0.65	0.55	0.11	—

Sample names ending with T1 refer to samples after annealing at 1000 °C.

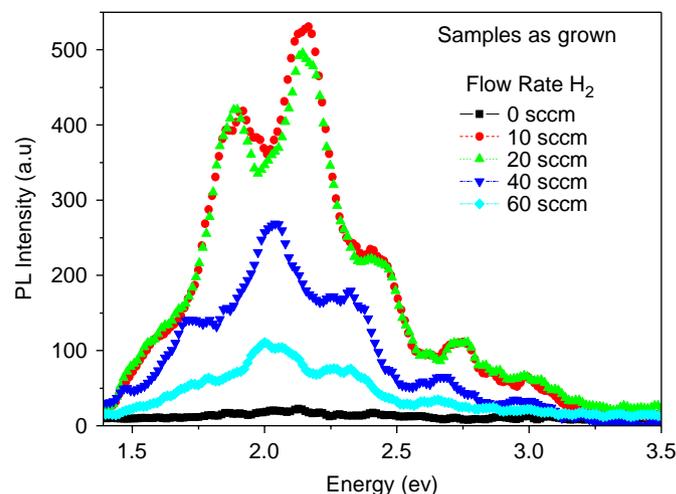


Fig. 1. Room-temperature PL spectra of silicon nanocluster for as-grown samples deposited at different H_2 flow rates.

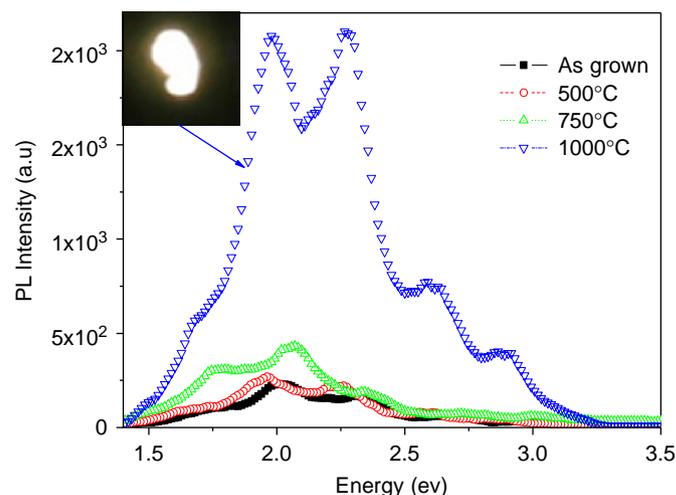


Fig. 2. Room-temperature PL spectra of the sample grown with 40 sccm of H_2 , and annealed at different temperatures. The inset in the figure shows the PL spot with the corresponding emission color, as seen with the naked eye in a bright room.

depends on the H_2 flow rate, the color of the emission does not change significantly with the hydrogen dilution used during deposition. Fig. 2 shows the PL behavior of the sample deposited with a H_2 flow rate of 40 sccm, as a function of the annealing temperature. It can be seen that there are no significant changes in the PL intensity and color for annealing temperatures up to 750 °C. However, an improvement by almost one order of magnitude in the PL intensity and a transformation of color, from greenish to white, occur when the annealing temperature is 1000 °C. The inset in Fig. 2 shows the white PL spot, as seen with the naked eye in a bright room.

Fig. 3 shows the FTIR of the as-grown silicon nitride films deposited under different H_2 flow rates. All the spectra show a main absorption band located at ~ 864 cm^{-1} which is assigned to the stretching vibration mode of Si–N

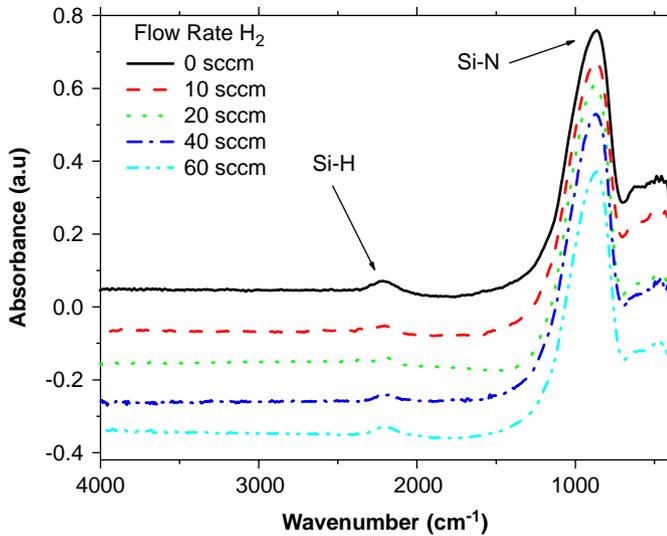


Fig. 3. FTIR spectra of as-grown samples as a function of H_2 flow rate.

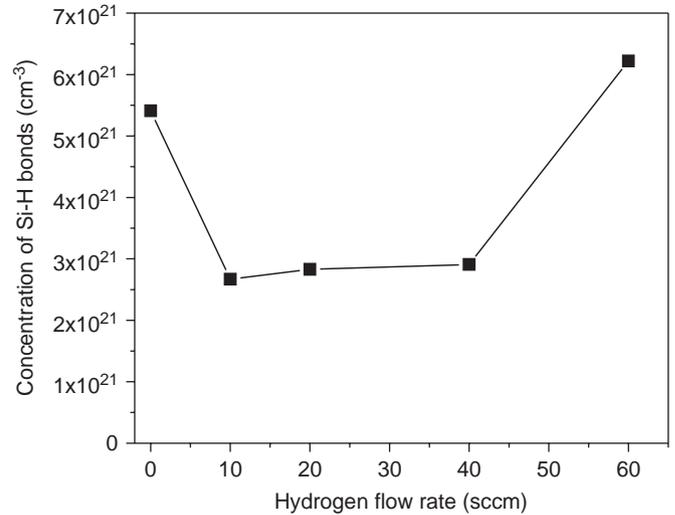


Fig. 4. Calculated concentration of Si–H bonds in the films as a function of hydrogen flow rate.

bonds, and two other small peaks positioned at ~ 2209 and $\sim 462\text{ cm}^{-1}$, which can be associated to Si–H stretching mode vibrations and Si atom breathing vibrations in silicon nitride, respectively [11]. There is no evidence for any absorption associated with N–H vibrations, which would be located at $\sim 3335\text{ cm}^{-1}$ (stretching mode) and 1175 cm^{-1} (bending mode) [11]. The presence of Si–Cl bonds was also difficult to observe from the FTIR spectra.

Although there is no significant change in the position of the absorption band assigned to Si–N and Si–H bonds, as a function of H_2 flow rate, the area under these peaks, which is proportional to the concentration of the corresponding bonds, does suffer some small changes with the changes in the hydrogen flow rate.

The concentration of Si–H bonds in the films was calculated from the area of the FTIR Si–H absorption band using the formula:

$$[\text{Si-H}] = \frac{2.303}{d} K \int A(\omega) d\omega, \quad (1)$$

where $[\text{Si-H}]$ is the concentration of Si–H bonds, $A(\omega)$ is the absorbance produced by the corresponding band as a function of the wave number ω , d is the thickness of the film, and $K = 7.1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-1}$ [10–12]. As Fig. 4 shows the concentration of Si–H bonds in the as-grown films is below $7 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$, and it decreases with the increase of H_2 flow rate from 0 to 10 sccm, and becomes approximately constant in the interval from 10 to 40 sccm. Over 40 sccm, the concentration of Si–H bonds increases with increments in the H_2 flow rate. The behavior of the amount of Si–H bonds and the trends in the XPS composition of the films as a function of H_2 flow rate shown in Table 1, can be explained in terms of the deposition chemistry and stability of the films [7,10]. Films deposited without hydrogen result with many chlorine atoms incorporated and they hydrolyze easily when exposed to the ambient atmosphere [7,10]. This hydrolyzation process can remove Cl atoms from the film

and favors the incorporation of oxygen and hydrogen in its network. On the other hand, the main effect of adding hydrogen (10–40 sccm) during deposition is the reduction of Cl incorporated in the films through the formation of HCl, which improves the stability of the as-grown films. At higher H_2 flow rates, the excess of H atoms will favor the incorporation of Si–H bonds in the films. From UV–visible measurement for the films grown on silica fused substrates, the optical band gap (E_g) was calculated using the Tauc formula, $(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g)$, and it was between 2.4 and 3.0 eV, which is characteristic of silicon-rich silicon nitride [13]. The refractive indices of these films, which were between 1.83 and 1.93, are consistent with these compositions [3].

The origin of the PL from silicon nanostructures is often associated to quantum confinement effects [1–3]. According to this model, the position of the PL energy peak is inversely proportional to the square of the average size of the silicon nanoclusters (nc-Si). Meanwhile, the PL intensity increases with the density of nc-Si and with a better passivation. According to the IR spectra in Fig. 1, and the data of XPS composition (Table 1), the silicon nitride films contain important amounts of oxygen, chlorine and hydrogen (in fact, they could be called silicon-rich silicon oxynitride). Therefore, the nc-Si with intense luminescence embedded in the insulating matrix can be passivated with nitrogen, chlorine, oxygen and hydrogen atoms, in amounts that depend on the H_2 flow rate. Our results indicate that the best passivation is obtained for H_2 flow rates in the range from 10 to 40 sccm. Since in this range of H_2 dilution the incorporation of Si–H bonds in the films (see Fig. 5) is minimal, we can conclude that in these cases the passivation is mostly provided by N, O and Cl atoms (see Table 1). The fact that the PL color does not change significantly with the H_2 flow rate indicates that the average size of nc-Si is not sensitive to H_2 dilution. As can be seen in Fig. 5, after the thermal

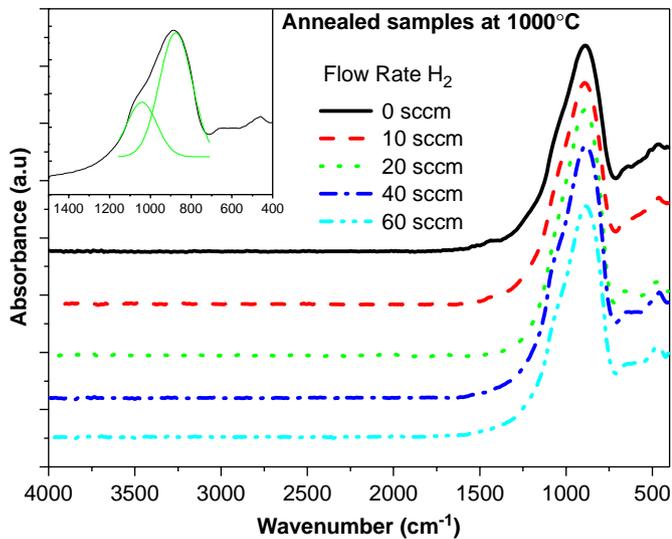


Fig. 5. FTIR spectra of annealed samples at 1000 °C deposited at different H_2 flow rate. The inset shows the evidence of the Si–O shoulder.

annealing process the amount of Si–H bond in all these films is reduced to undetectable limits, and a weak shoulder appears at $\sim 1075\text{ cm}^{-1}$, which is associated with Si–O stretching mode (see inset in Fig. 5), indicating that the annealed films suffered some oxidation. The XPS composition data shown in Table 1 show that, in addition to the oxidation of the films, they also lose certain amount of chlorine atoms after annealing.

Thus, the improvement in the PL intensity of the sample prepared with 40 sccm of H_2 after annealing at 1000 °C, shown in Fig. 2, means that the rupture of Si–H and Si–Cl bonds and the effusion of H and Cl atoms from the film leaves silicon dangling bonds, which are then saturated by N and O atoms from the matrix, and also promote the formation of new and smaller silicon nanoclusters [3,4].

4. Conclusions

We conclude that the color and the intensity of the PL of the as-grown samples depend strongly on the H_2 flow rate

and the PL intensity can be attributed to quantum confinement effect in silicon nanoclusters embedded in silicon nitride matrixes. The blueshift and improvement in the PL intensity occur when new nanoclusters are formed and a better passivation surface is obtained with the annealing treatment.

Acknowledgements

We acknowledge the technical assistance of L. Huerta, M.A. Canseco, C. Flores J. Camacho, S. Jimenez, and partial financial support for this work from CONACyT-México, under project 47303-F, PAPIIT-UNAM under project IN-109803 and PAPIIT-UNAM under project IN-114406-2. Abellah Benami is thankful to DGEP-UNAM for the Scholarship.

References

- [1] Z. Pei, H.L. Hwang, *Appl. Surf. Sci.* 212 (2003) 760.
- [2] B.H. Kim, C.H. Cho, T.W. Kim, N.M. Park, G.Y. Sung, S.J. Park, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 011908.
- [3] G. Santana, B.M. Monroy, A. Ortiz, L. Huerta, J.C. Alonso, J. Fandiño, L. Aguilar-Hernández, E. Hoyos, F. Cruz-Gandarilla, G. Contreras-Puentes, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 041916.
- [4] F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 3723.
- [5] L.Y. Chen, W.H. Chen, F.C.N. Hong, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 193506.
- [6] X.Q. Cheng, J.M. Sun, R. Kogler, W. Skorupa, W. Moller, S. Prucnal, *Vacuum* 78 (2005) 667.
- [7] J.C. Alonso, R. Vazquez, A. Ortiz, V. Pankov, E. Andrade, *J. Vac. Sci. Technol.* A16 (1998) 3211.
- [8] J. Fandiño, G. Santana, L. Rodríguez-Fernández, J.C. Cheang-Wong, A. Ortiz, J.C. Alonso, *J. Vac. Sci. Technol. A* 23 (2005) 248.
- [9] J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, J.M. Figueroa-Estrada, O. Zelaya-Angel, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 37.
- [10] G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz, J.C. Alonso, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 922.
- [11] D.V. Tsu, G. Lucovsky, M.J. Mantini, *Phys. Rev. B* (1986) 7069.
- [12] W.A. Lanford, M.J. Rand, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 2473.
- [13] A. Shih, S.H. Yeh, S.C. Lee, T.R. Yang, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5355.

Strong white and blue photoluminescence from silicon nanocrystals in SiN_x grown by remote PECVD using SiCl₄/NH₃

A Benami¹, G Santana¹, A Ortiz¹, A Ponce², D Romeu²,
J Aguilar-Hernández³, G Contreras-Puente³ and J C Alonso^{1,4}

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, AP 70-360, Coyoacán 04510, México DF, Mexico

² Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, AP 20-364, Coyoacán 04510, México DF, Mexico

³ Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, Edificio 9, UPALM, 07738 México DF, Mexico

E-mail: alonso@servidor.unam.mx

Received 16 November 2006, in final form 13 February 2007

Published 9 March 2007

Online at stacks.iop.org/Nano/18/155704

Abstract

Strong white and blue photoluminescence (PL) from as-grown silicon nanocrystals (nc-Si) in SiN_x films prepared by remote plasma enhanced chemical vapour deposition using SiCl₄/NH₃ mixtures is reported. The colour and intensity of the PL could be controlled by adjusting the NH₃ flow rate. Samples with white emission were annealed at 1000 °C, obtaining a strong improvement of the PL intensity with a blue colour. The PL can be attributed to quantum confinement effect in nc-Si embedded in SiN_x matrix, which is improved when a better passivation of nc-Si surface with chlorine and nitrogen atoms is obtained. The size, density and structure of the nc-Si in the as-grown and annealed films were confirmed and measured by high-resolution transmission electron microscopy.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

Since the observation of strong room-temperature visible photoluminescence (PL) from porous silicon [1], significant activity has been devoted to preparing and investigating a wide range of nanostructured and/or low-dimensional silicon-based light emitting systems, such as Si/SiN_x [2–4] and Si/SiO₂ [3, 5–7] superlattices or multi-quantum wells (MQWs), and silicon nanoclusters (Si-nc) or quantum dots (Si-QDs), embedded in thin films of silicon oxides (SiO₂ or SiO_x) [8–12], silicon nitrides (Si₃N₄ or SiN_x) and silicon oxynitrides (SiO_xN_y) [13–21]. Among the investigated silicon nanostructured systems and methods used for their preparation, owing to practical reasons and compatibility with the existing silicon processing technology, Si-QDs embedded in SiO_x, SiN_x and SiN_xO_y films, prepared by direct plasma enhanced

chemical vapour deposition (PECVD) have attracted a great deal of interest [13–21]. The experimental work accumulated in this field shows that the PL characteristics (colour, intensity, stability) of these silicon nanostructured systems are influenced not only by the structure (amorphous or crystalline), average size, size dispersion and density of Si-nc, but also by their passivation state and chemical stability provided by the host matrix, although at present the origin of the PL from these silicon nanostructured systems is still under debate. Based on the experimental results and theoretical studies [22–24], it is widely accepted that the PL characteristics are determined by both the quantum confinement effect and passivation state of the Si-nc surface. Due to the generalized use of SiH₄ as a silicon precursor, in most of the cases the investigated nc-Si are passivated with H, through Si–H bonds. However the use of hydrogen-passivated nc-Si embedded in SiN_x matrices for fabrication of silicon integrated optoelectronic devices can face the problem of degradation of their PL characteristics and/or

⁴ Author to whom any correspondence should be addressed.

significant changes in the matrix composition due to desorption of hydrogen [18]. On the other hand, some theoretical works have shown that the passivation of Si-nc with other elements, such as Cl and F, produces the same effect on their electronic and PL characteristics that passivating with H atoms [23] does, with the advantage that the Si-F and Si-Cl bonds are stronger than the Si-H bonds.

In this work we report intense white and blue PL from Cl and N passivated silicon nanocrystals (nc-Si) embedded in silicon nitride thin films, prepared at 200 °C by remote plasma enhanced chemical vapour deposition (RPECVD) using $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{Ar}$.

2. Experimental details

The films were deposited on high-resistivity n-type, (100), monocrystalline silicon substrates (1.5 cm × 1 cm slices) using an RPECVD system whose characteristics are described elsewhere, which allows us to obtain uniform films on 2 inch silicon wafers under a wide range of deposition conditions [25]. Before deposition, the silicon substrates were dipped in 'P etch solution' for removing the surface native oxide [26]. High-purity SiCl_4 , H_2 , NH_3 and Ar were used as precursor gases, and plasma activating gas, respectively. The plasma rf power, working pressure and substrate temperature were kept constant at 200 W, 39.9 Pa and 200 °C, respectively. The flow rate ratio of $[\text{SiCl}_4]/[\text{H}_2]$ was kept constant at 0.25, while the NH_3 flow rate was varied from 0 to 75 sccm. The deposition time was adjusted for obtaining films with thickness of $\sim 1 \mu\text{m}$. After deposition, pieces of the sample with the highest as-grown luminescence were annealed in nitrogen atmosphere for 1 h at 1000 °C. A Gaertner L117 Ellipsometer equipped with a He-Ne laser ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) was used to measure the thickness and refractive index of the films. The thickness of the films was also measured by means of a Sloan Dektak IIA profilometer. The chemical bonding behaviour was analysed by means of a Fourier transform infrared (FTIR) spectrophotometer (Nicolet-210). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of the composition was performed with the aid of a VG Microtech Multilab ESCA 2000 system. The high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) studies were carried out in a field emission gun microscope (JEM-2010 F), which operates at 200 kV near the Scherzer focus, with a spherical aberration of 0.5 mm and a theoretical point to point resolution of 0.20 nm. Photoluminescence studies were carried out at room temperature in a conventional PL-system described in detail elsewhere [27]. A 10 mW He-Cd laser (325 nm) was used as the excitation source. All the spectra were corrected taking into account the spectral response of the system. Ultraviolet-visible (UV-vis) transmission measurements were carried out in the range from 190 to 1100 nm using a double-beam Unicam UV-300 spectrophotometer.

3. Results and discussion

Films deposited without NH_3 did not present any PL and those prepared with 10 sccm of NH_3 had a very weak PL. Intense PL in the visible range from as-grown films, was obtained only for those films prepared with NH_3 flow rates equal to

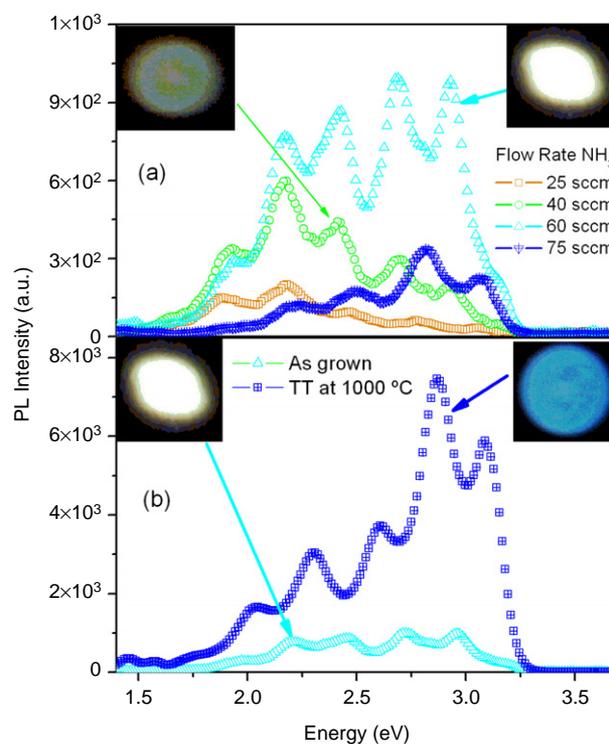


Figure 1. Room temperature PL spectra of silicon nanocrystals in: (a) as-grown samples as a function of NH_3 flow rate, and (b) sample deposited with 60 sccm of NH_3 , as-grown and annealed. The insets in the figures show the PL spot with the corresponding emission colors, as seen with the naked eye in a bright room.

or higher than 25 sccm. Figure 1(a) shows that the total PL intensity increases when the NH_3 flow rate is increased from 25 to 60 sccm and then decreases for 75 sccm. It is also clear from the position of the maximum peaks that a blueshift occurs as the NH_3 flow rate increases from 25 to 75 sccm. The emission colour is tuned from greenish to an intense white emission when the NH_3 flow rate changes from 40 to 60 sccm which is shown in the inset images in figure 1(a). The variation of the PL signal as a function of position on the sample was minimal, which was consistent with the good uniformity found for the thickness and refractive index of the films on the entire substrate. Figure 1(b) shows that the intensity of the PL for the film prepared with 60 sccm of NH_3 is increased by almost one order of magnitude after being annealed, and its white PL changes to intense blue. The PL of the films deposited with 25 and 40 sccm of ammonia were also improved after the annealing process.

Figures 2(a) and (b) show the HRTEM images of the samples with maximum PL, as-grown and annealed, respectively. These HRTEM images of the silicon nanoclusters reveal that they are essentially crystalline, in both cases. The comparison of these images shows that the annealed sample contains a higher density of nc-Si of smaller size than those embedded in the as-grown sample. In the annealed film is also observed the coalescence phenomenon among some nc-Si clusters. A statistical analysis of HRTEM images in several zones of these samples was made in order to investigate more precisely the size distribution and density of nc-Si inclusions. The results of this analysis showed that the diameters of nc-Si

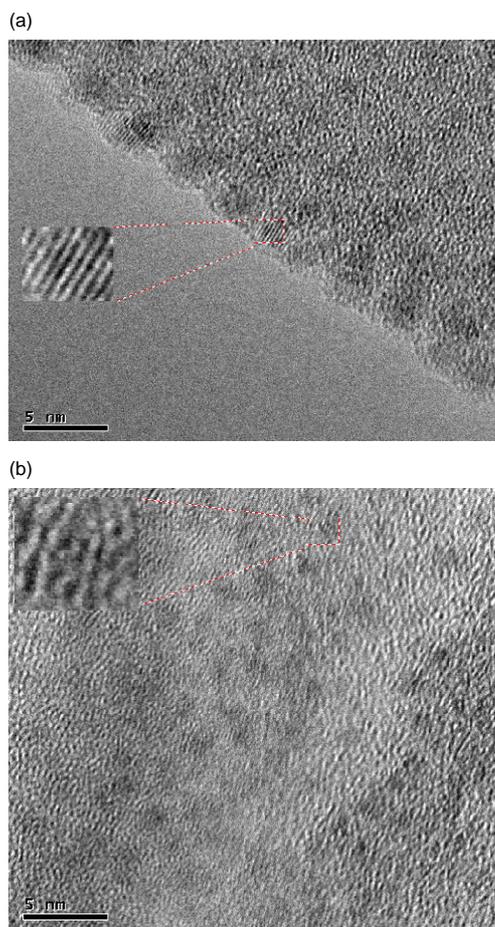


Figure 2. HRTEM images showing silicon nanocrystals for (a) as-grown and (b) annealed sample. The inset images in the figure show amplification of nanocrystals.

inclusions in the as-grown sample vary in the range from 1.3 to 3.1 nm, with a total density of approximately $6.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. In the annealed film nc-Si inclusions with diameters in the range from 0.7 to 4 nm with a total density of approximately $8.17 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ were observed. Besides this, it was found that the distribution of sizes in the annealed sample was shifted toward smaller sizes with respect to the as-grown sample.

In order to investigate the passivation state of the nc-Si provided by the matrix, the bonding configuration and composition of the films was investigated by FTIR and XPS. As figure 3 shows, the FTIR spectra of the analysed samples are characteristic of silicon nitride films with hydrogen and chlorine incorporated in their network [25, 26]. As can be seen, the absorption band assigned to the Si–N stretching mode shifts from 856 to 891 cm^{-1} , and the intensity of the N–H peaks (~ 1215 and 3360 cm^{-1}) increase, as the NH_3 flow rate increases. The absorption band associated to Si–H bonds, located at $\sim 2193 \text{ cm}^{-1}$, is very small for the sample deposited with the lowest NH_3 flow rate (25 sccm), and it is practically imperceptible for films deposited with higher NH_3 flow rates. The small absorption peak whose frequency varies between 460 and 490 cm^{-1} , can be associated to Si breathing vibrations in silicon nitride [28], and the smallest features appearing in the region between 500 and 650 cm^{-1} may be associated to Si–Cl

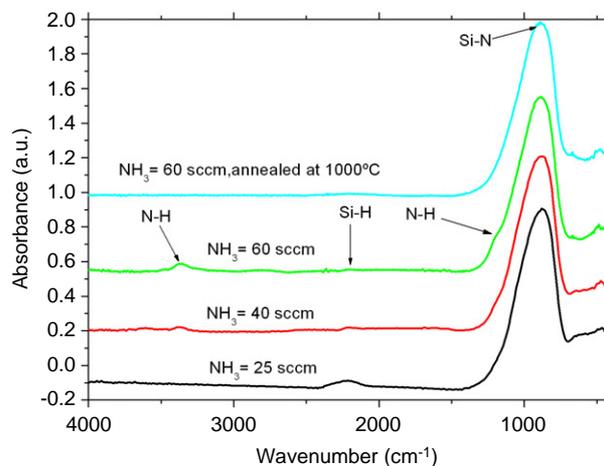


Figure 3. FTIR spectra of as-grown samples as a function of NH_3 flow rate and for a sample deposited with 60 sccm of NH_3 with annealing treatment.

bonds [25]. It is also seen from the top spectrum of figure 3 that the amount of Si–H and N–H bonds incorporated in the films is reduced to undetectable limits after the annealing process. It must be pointed out that the absorption band assigned to the Si–N stretching mode does not suffer important changes with thermal annealing. The values of refractive index of these films, measured by ellipsometry, were between 1.9 and 1.82, which are characteristics of chlorinated silicon nitride films [29]. The XPS composition results revealed the presence of Cl atoms in the films, besides Si and N. The N/Si ratio in the as-deposited films increased from 0.54 to 0.79. Meanwhile the Cl/Si ratios decreased from 0.21 to 0.13, respectively, as the NH_3 flow rate increased from 25 to 60 sccm. The N/Si and Cl/Si of the film deposited with 60 sccm of NH_3 , changed from 0.79 and 0.13, to 0.73 and 0.04, respectively, after the thermal annealing at 1000 $^\circ\text{C}$ in N_2 ambient. Oxygen was also observed in the XPS spectra of the samples. However, since the XPS analysis provides information about the surface of the films and the FTIR measurements did not confirm the presence of oxygen (oxide), it can be inferred that the density and chemical stability of the films is good enough to prevent their bulk oxidation when they are exposed to the ambient atmosphere.

The trends in the behaviour of photoluminescence as a function of the NH_3 shown in figure 1(a) can be explained in terms of quantum size effects and the passivation state of the nc-Si embedded in the SiN_x matrix. The formation of nc-Si, as well as the changes in their size, distribution and passivation state as a function of NH_3 flow rate, can be explained in terms of the different reaction pathways that occur between the SiCl_x and NH_x precursors. It is known that reactions between the silicon radicals generated from chlorinated silanes in films obtained by PECVD processes favour the formation of nc-Si [21, 30]. Since in our case, the nc-Si can be formed from reactions such as $\text{SiCl} + \text{SiCl} \rightarrow \text{Si-Si} + \text{Cl}_2$, it is well expected that some Cl atoms remain bonded to the silicon atoms of the growing nanocrystals. The increase in the N/Si ratio and the amount of N–H bonds, as well as the decrease in the Cl/Si ratio, as the NH_3 flow rate increases can be explained

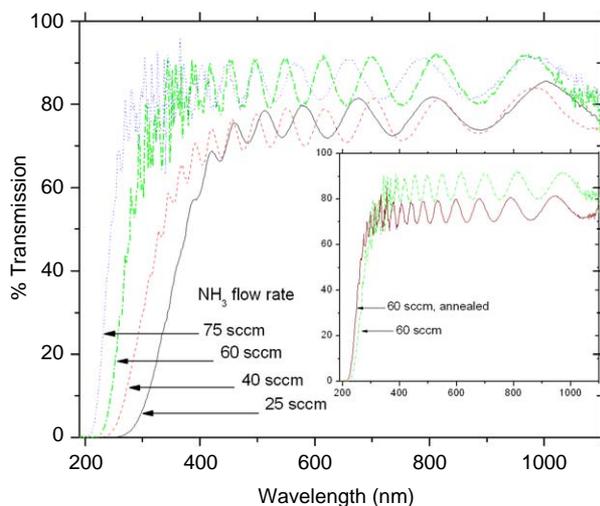


Figure 4. Optical transmission spectra for samples deposited on quartz substrates as a function of NH_3 flow rate. The inset shows the optical transmission spectra for the sample deposited with 60 sccm of NH_3 , as grown and annealed.

in terms of reactions such as: $\text{SiCl} + \text{NH} \rightarrow \text{SiN} + \text{HCl} \uparrow$ and $\text{SiCl} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{SiNH} + \text{HCl} \uparrow$, which remove Cl from the growing film through the formation of volatile $\text{HCl} \uparrow$ [21, 25, 30]. Since the increase of the NH_3 flow rate reduces the probability of formation of Si–Si bonds, it is well expected that a decrease in the size of the nc-Si with the increase in this flow rate, in a similar way occurs in other nanostructured silicon nitride films grown by PECVD from SiH_4/NH_3 mixtures [15]. Thus, the blue shift in the PL as the NH_3 flow rate increases, observed in figure 1(a), can be explained as a consequence of the broadening of the bandgap of the nc-Si by quantum confinement effect, due to the decrease in the average size of the nc-Si [8, 14, 15, 23, 31], and also to nanoscale reconstructions of the curved silicon nanosurfaces [32]. This bandgap broadening is consistent with the shift in the optical absorption edge toward lower wavelengths (or higher energies) as the NH_3 flow rate increases, observed in the optical transmission spectra shown in figure 4.

The increase in the intensity of the PL implies an increase in the nc-Si density and also a better surface passivation provided by the N and Cl atoms of the matrix.

The improvement in the PL emission, as well as the blue shift and widening of the PL spectrum produced by the annealing process (see figure 1(b)), can be attributed to the increase in the density of small nc-Si in the film (see figure 2(b)) and to the coalescence of some of them, along with a better passivation of the silicon dangling bonds at the surface of the nc-Si, provided by nitrogen and chlorine. The broadening of the PL spectra toward lower energies is supposed to be originated by the formation of larger nc-Si in the films with the annealing process, due to coalescence effects and/or Oswald ripening, as it is typical in nanostructured systems [11, 33]. The blue shift of the PL with the annealing process is consistent with the blue shift in the optical absorption edge shown in the inset of figure 4, and can be due to the formation of the new smaller nc-Si in the films after the annealing process. In several recent studies on the

structural and physicochemical properties of substoichiometric SiO_x and SiO_xN_y films deposited by PECVD using $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$, the same effect has been found, and it can be explained in terms of the formation of new silicon dangling bonds due to Cl and H desorption as a result of the high temperature annealing, followed by the nucleation process of nearby silicon dangling bonds [19, 20, 34]. Additionally, the presence of strong Si–N bonds in the annealed samples, is supposed to prevent the coalescence of smaller crystallites into larger crystallites [19]. Nitridation of the silicon nanocrystals during the thermal annealing at 1000°C in the N_2 ambient, which would consume silicon, is another possible reason of the PL blue shift [35]. The enhancement of the PL efficiency after this high temperature annealing process in N_2 is believed to primarily result from the reduction in nonradiative defect levels at the Si/Si $_x$ interface due to nitrogen passivation of interfacial silicon dangling bonds [35] and reconstruction of the nc-Si surface [32].

Although the origin of the structure of multiple peaks showed in the PL spectra of figure 1 is not well understood at present, we believe that this might come from one broad peak of light emitted by the nc-Si modulated by interference of multiple beam reflections in the thin film matrix. In order to give more support to this hypothesis we calculated the thicknesses (d) of the films by applying the interference formula, $d = \lambda_1\lambda_2/2n(\lambda_2 - \lambda_1)$, where n is the refractive index of the film, and λ_1 and λ_2 are the wavelengths of two consecutive maxima of the PL spectra, and we found that they were very close to the thicknesses determined by ellipsometry and profilometry. In order to check if the modulation in the PL spectra is due to the multiple beam interference within the film or due to closely spaced emission levels, we obtained the PL spectra for films with different thickness deposited under the same conditions but for different times. As expected, in all the photoluminescent spectra of samples with thickness higher than 400 nm, interference patterns were observed, and the magnitude of the spectral fringe spacing was inversely proportional to the film thickness in good agreement with the interference formula. It is worth mentioning that similar macroscopic coherent photoluminescent emission from an ensemble of semiconductor nanoparticles embedded in thin films has been observed for nanocomposite systems [36]. The possibility of having coherent light interference effects in our nanostructured films is supported by some previous evidence of stimulated emission and/or optical gain present in different silicon nanocrystal systems [37–39].

4. Conclusions

In conclusion, our whole results indicate that the use of SiCl_4 as a silicon source and NH_3 as a nitrogen source, in combination with the RPECVD process favours the formation of Si nanocrystals embedded in a silicon nitride matrix, which is relatively resistant to oxidation and provides a good passivation with nitrogen and chlorine atoms. Strong white and blue PL emission can be obtained by controlling the size and density of nc-Si with the NH_3 flow rate and annealing treatment.

Acknowledgments

We acknowledge the technical assistance of L Huerta, M A Canseco, C Flores, J Camacho and S Jimenez, and partial financial support for this work from CONACyT-México, under project 47303-F, PAPIIT-UNAM under project IN-109803-3 and PAPIIT-UNAM under project IN-114406-2. PhD student Abdellah Benami is grateful to DGEP-UNAM for the scholarship.

References

- [1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
- [2] Chen K, Huang X, Xu J and Feng D 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 2069
- [3] Chen K, Ma Z, Huang X, Xu J, Li W, Sui Y, Mei J and Zhu D 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **448** 338–40
- [4] Monroy B M, Santana G, Aguilar-Hernández J, Benami A, Fandiño J, Ponce A, Contreras-Puente G, Ortiz A and Alonso J C 2006 *J. Lumin.* **121** 349
- [5] Nihonyanagi S, Nishimoto K and Kanemitsu Y 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **299–302** 1095
- [6] Lockwood D J and Tsybeskov L 2004 *Encyclopedia Nanosci. Nanotechnol.* **6** 477
- [7] Kim H B, Son J H, Wang C N and Chae K H 2004 *Thin Solid Films* **467** 176
- [8] Yang M S, Cho K S, Jhe J H, Seo S Y, Shin J H, Kim K J and Moon D W 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3408
- [9] Smirani R, Martin F, Abel G, Wang Y Q, Chicoine M and Ross G G 2005 *J. Lumin.* **115** 62
- [10] Kang Z T, Arnold B, Summers C J and Wagner B K 2006 *Nanotechnology* **17** 4477
- [11] Iacona F, Bongiorno C and Spinella C 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3723
- [12] Cao Z X, Song R, Ma L B, Du Y, Ji A L and Wang Y Q 2006 *Nanotechnology* **17** 2073
- [13] Park N M, Choi C J, Seong T Y and Park S J 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1355
- [14] Kim T Y, Park N M, Kim K H, Sung G Y, Ok Y W, Seong T Y and Choi C J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5355
- [15] Kim T W, Cho C H, Kim B H and Park S J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 123102
- [16] Wang Y Q, Wang Y G, Cao L and Cao Z X 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3474
- [17] Liu C, Li C, Ji A, Ma L, Wang Y and Cao Z 2005 *Nanotechnology* **16** 940
- [18] Ma K, Feng J Y and Zhang Z J 2006 *Nanotechnology* **17** 4650
- [19] Kohli S, Theil J A, Diplo P C, Jones K M, Al-Jassim M M, Ahrenkiel R K, Rithner C D and Dorhout P K 2004 *Nanotechnology* **15** 1831
- [20] Bedjaoui M, Despax B, Caumont M and Bonafos C 2006 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **34** 147–50
- [21] Santana G, Monroy B M, Ortiz A, Huerta L, Alonso J C, Fandiño J, Aguilar-Hernández L, Hoyos E, Cruz-Gandarilla F and Contreras-Puentes G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 041916
- [22] Wolkin M V, Jorne J, Fauchet P M, Allan G and Delerue C 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 197
- [23] Puzder A, Williamson A J, Grossman J C and Galli G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 097401
- [24] Zhou Z, Brus L and Friesner R 2003 *Nano Lett.* **3** 163
- [25] Alonso J C, Vazquez R, Ortiz A, Pankov V and Andrade E 1998 *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 3211
- [26] Fandiño J, Santana G, Rodríguez-Fernández L, Cheang-Wong J C, Ortiz A and Alonso J C 2005 *J. Vac. Sci. Technol. A* **23** 248
- [27] Aguilar-Hernández J, Contreras-Puente G, Figueroa-Estrada J M and Zelaya-Angel O 1994 *Japan. J. Appl. Phys.* **33** 37
- [28] Tsu D V, Lucovsky G and Mantini M J 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7069
- [29] Santana G, Fandiño J, Ortiz A and Alonso J C 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 922
- [30] Shirai H, Fujimura Y and Jung S 2002 *Thin Solid Films* **407** 12
- [31] Chen L Y, Chen W H and Hong F C N 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 193506
- [32] Draeger E W, Grossman J C, Williamson A J and Galli G 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 10807
- [33] Jambois O, Rinnert H, Devaux X and Vergnat M 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 123504
- [34] Daldosso N et al 2003 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **770** II.3.1–6
- [35] Wilkinson A R and Elliman G 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 4018
- [36] Vasa P, Singh B P and Ayyub P 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 189
- [37] Pavesi L, Dal Negro L, Mazzoleni C, Franzó G and Priolo F 2000 *Nature* **408** 440
- [38] Chen M J, Yen J L, Li J Y, Chang J F, Tsai S C and Tsai C S 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2163
- [39] Fauchet P M, Ruan J, Chen H, Pavesi L, Dal Negro L, Cazzaneli M, Elliman R G, Smith N, Samoc M and Luther-Davies B 2005 *Opt. Mater.* **27** 745

Structural evolution of nanocrystalline silicon studied by high resolution transmission electron microscopy

A. Ponce^{*1}, A. Benami², G. Santana², J. C. Alonso², J. Aguilar-Hernández³, G. Contreras-Puente³, A. Ortiz², J. Fandiño¹, and D. Romeu¹

¹ Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado postal 20-364, México D.F. 01000, México

² Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado postal 70-360, México D.F. 04510, México

³ Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN; Edificio 9, U.P.A.L.M., México D.F. 07738, México

Received 6 June 2006, revised 11 September 2006, accepted 11 September 2006

Published online 30 March 2007

PACS 61.46.Hk, 68.37.Lp, 78.55.Hx, 81.15.Gh, 82.80.Ms

In this work, nanocrystalline silicon (nc-Si) embedded in amorphous silicon nitride (a-SiNx) films have been characterized by High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM). The films have been grown by remote plasma enhanced chemical vapour deposition (RPECVD) onto silicon substrates using a mixture of SiCl₄, NH₃ and H₂. Subsequently, the sample has been introduced to an annealed process. The nanocrystalline inclusions have been measured from the analysis of HRTEM images. The size of nc-Si inclusions is modified due to the annealing process. The diameter of nc-Si inclusions in as-grown films vary from 1.3 to 3.1 nm. In annealed films, a high density of new clusters with reduction of 1 nm of those diameters is observed, as well as the coalescence phenomenon among some nc-Si inclusions is observed too. Consequently, the diameters of annealed films nc-Si inclusions range from 0.7 to 4 nm. The thin films show an excellent photoluminescence emission. The density per unit area and size of the nc-Si inclusions are correlated with the PL emissions. The influence of the structural changes of the nc-Si on the PL emissions is discussed.

© 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction

In recent years, the technological advances in silicon used for photonic applications have increased due to the dependence of the optical properties on the silicon-cluster size at nanometric scale. The silicon nanocrystals (nc-Si) and the porous silicon can emit in a wide range of the emission spectra including the visible region. Such photonic applications have led to the fabrication of light-emitting diodes (LEDs), lasers and high-speed telecommunication devices, which are good candidates for new types of optoelectronic devices [1].

The photoluminescence (PL) obtained in nc-Si and porous silicon is associated with quantum confinement effects in which the position of the PL energy peak depends fundamentally on the nc-Si size and the surrounding host [2–5]. The nc-Si can be embedded in a dielectric amorphous thin films (SiO₂, SiN, and SiON), which are deposited onto silicon substrates. Conventional and remote plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD and RPECVD, respectively) are typical techniques for the growing of these thin films [6–11].

* Corresponding author: e-mail: arturo.ponce@itesm.mx, Phone: +52 5554832198, Fax: +52 5554832163.

Permanent address: Departamento de Ingeniería Mecánica, Tecnológico de Monterrey Campus Ciudad de México, C/Puente, 222, 14380 Tlalpan, México.

In order to understand the structural and size evolution of the nc-Si and the correlation with their optical properties, complementary characterization techniques are employed. In this way, HRTEM, X-ray diffraction and Raman spectroscopy have been used. In addition, these optical properties show significant changes due to a subsequent thermal annealing process [11–13].

2 Experimental

In the present work, nc-Si particles embedded in a dielectric silicon nitride (Si_xN_y) alloy matrix were prepared using a RPECVD system. The films were deposited on high resistivity silicon, (n type, <100>). The substrates were subjected to a standard cleaning procedure and were also etched in diluted hydrofluoric acid (5% HF) immediately before loading them into the deposition chamber. Ultra-high purity mixture of SiCl_4 , NH_3 and H_2 were used as precursor gases. The plasma rf power, working pressure and substrate temperature were kept constant at 200 W, 0.3 Torr and 200 °C, respectively. The flow rate ratio of $[\text{SiCl}_4]/[\text{H}_2]$ was kept constant at 0.25, while the NH_3 flow rate was of 60 sccm. After deposition, the sample was annealed in nitrogen for 1 hour at temperatures of 1000 °C. A Gaertner L117 Ellipsometer equipped with a He-Ne laser ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) was used to measure the refractive index and thickness of the films. Photoluminescence studies were carried out at room temperature in a conventional PL-system described in detail elsewhere [14]. A 10 mW He-Cd laser (3250 Å) was used as the excitation source. All the spectra were corrected taking into account the spectral response of the system.

For the structural characterization, the high resolution transmission electron microscope (HRTEM) technique was used in cross section and planar view (XTEM and PVTEM) samples. Mechanical grinding procedures and ion milling processes have been employed for the electron-transparency thinning specimens. The HRTEM studies were carried out in a field emission gun microscope (JEM-2010 F), which operates at 200 kV and the images have been obtained near of the Scherzer focus. The HRTEM images have been recorded with an on-line CCD camera and treated with a digital analysis program.

3 Results and discussion

The size and distribution of nc-Si inclusions were analyzed by HRTEM, as shown in Fig. 1. The diameter of nc-Si inclusions in the as-grown sample (Fig. 1(a)) vary from 1.3 to 3.1 nm, showing a crystalline structure. In annealed films, a high density of new clusters, around 1 nm in diameter as average, are observed. We believe that these new clusters are produced by nucleation of silicon dangling bonds as a consequence of hydrogen and chlorine effusion during the annealing treatment. On the other hand, coalescence among some nc-Si clusters (see Fig. 1b) is also observed. As a result of these phenomena, the distribution of the diameters of annealed films nc-Si inclusions range from 0.7 to 4 nm, as shown in Fig. 2.

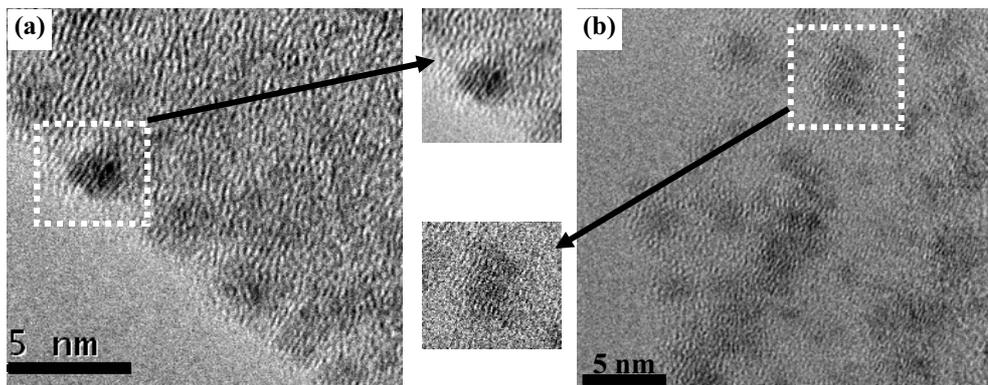


Fig. 1 HRTEM images for (a) as-grown sample (b) annealed sample. In both images, the nc-Si is shown in the enlarged area.

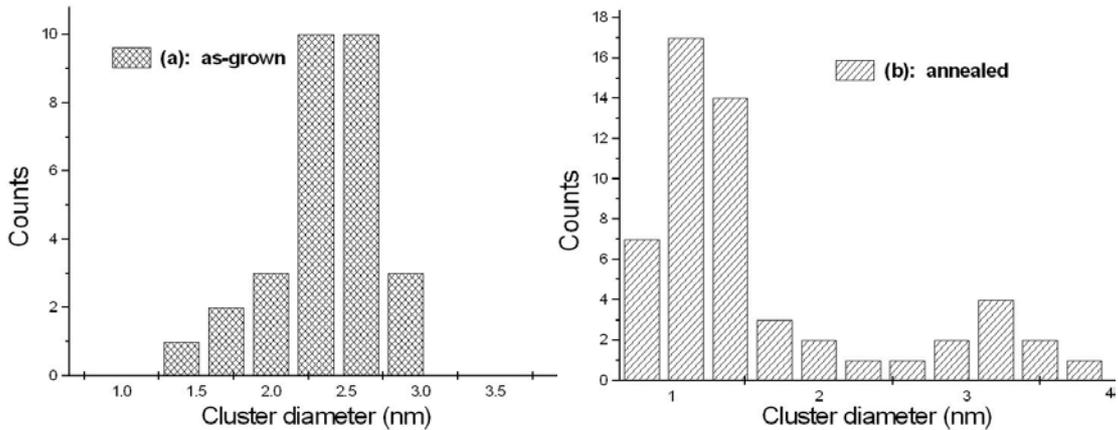


Fig. 2 Histograms of the cluster diameter of nc-Si for (a) as-grown and (b) annealed samples.

The density per unit area and cluster size of the nc-Si inclusions are measured in the HRTEM images. The density for as-grown and annealed samples is 6.5×10^{12} and $8.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, respectively. In Fig. 2, the histograms show some variations of the cluster size. The cluster sizes were measured on several HRTEM digitalized images in 400 nm^2 areas. The histogram of the annealed sample shows a reduction of the cluster sizes compared with the as-grown sample; however, the size of some clusters is increased due to the coalescence phenomenon. This coalescence occurs as the consequence of the annealing process via stress relieving of the nc-Si particles.

In Fig. 3, PL graphs for as-grown and annealed samples are shown. The intensity of the luminescence and position of the energy peaks can be related with the above histogram results. The nanoclusters density per square area is increased by a magnitude order in the annealed sample, which agrees with the increases of the intensity of the PL emission.

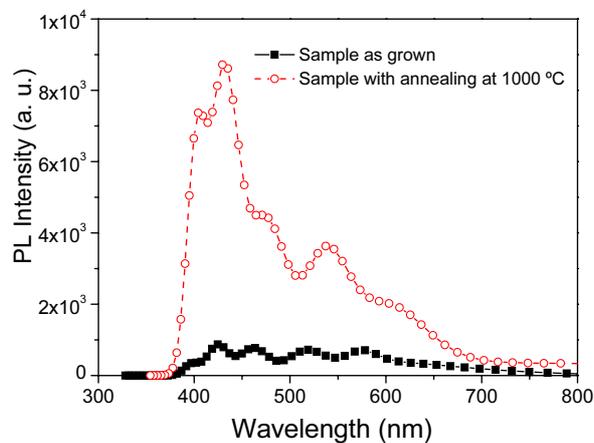


Fig. 3 Photoluminescence pictures for as-grown and annealed sample.

For the samples annealed and with a diminution in the cluster sizes a strong blueshift occur in the PL peak. This behavior observed in the PL emission process together with the HRTEM results, assert that the origin of the photoluminescence in Si_xN_y thin film obtained by RPECVD, can be explained in terms of the quantum confinement model.

In conclusion, we have study by HRTEM and PL emission nanocrystalline silicon embedded in silicon nitride matrix fabricated by remote plasma enhanced chemical vapor deposition. We have found that the density per unit area and size of the nc-Si inclusions are correlated with the PL emissions. With the annealing process, increases in the density of the nc-Si occur united to increases in the PL emission, in accord the quantum confinement effect theory.

Acknowledgements The authors wish to express their gratitude to Mr. C. Flores-Morales for assistance with the experimental work and partial financial support for this work from CONACyT-México, under project 47303-F, PAPIIT-UNAM under project IN-109803 and PAPIIT-UNAM under project IN-114406-2.

References

- [1] L. Canham, *Nature* **408**, 411 (2000).
- [2] G. Santana, B. M. Monroy, A. Ortiz, L. Huerta, J. Fandiño, J. Aguilar-Hernández, E. Hoyos, F. Cruz-Gandarilla, G. Contreras-Puentes, and J. C. Alonso, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 041916 (2006).
- [3] N. M. Park, C. J. Choi, T. Y. Seong, and S. J. Park, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1355 (2001).
- [4] N. M. Park, C. J. Choi, T. Y. Seong, and S. J. Park, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1355 (2001).
- [5] A. M. Ali, T. Inokuma, Y. Kurata, and S. Hasegawa, *Mater. Sci. Eng. C* **15**, 125 (2001).
- [6] A. Benami, G. Santana, A. Ortiz, A. Ponce, D. Romeu, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, and J. C. Alonso, *Appl. Phys. Lett.* (2006), to be published.
- [7] Y. Q. Wang, Y. G. Wang, and L. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3474 (2003).
- [8] F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, S. Boninelli, and F. Priolo, *J. Appl. Phys.* **95**, 3723 (2004).
- [9] C. H. Cho, B. H. Kim, T. W. Kim, S. J. Park, N. M. Park, and G. Y. Sung, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 143107 (2005).
- [10] B. H. Kim, C. H. Cho, T. W. Kim, N. M. Park, and G. Y. Sung, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 091905 (2005).
- [11] L. Y. Chen, W. H. Chen, and F. C. H. Hong, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 193506 (2005).
- [12] T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita, and N. Itoh, *J. Appl. Phys.* **75**, 7779 (1994).
- [13] J. G. Zhu, C. W. White, J. D. Budai, S. P. Withrow, and Y. Cen, *J. Appl. Phys.* **78**, 4386 (1995).
- [14] J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, J. M. Figueroa-Estrada, and O. Zelaya-Angel, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 37 (1994).