



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

**INFLUENCIA DE LA RAZÓN $R[\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3]$ EN LA INTENSIDAD
Y POSICIÓN DE LOS PICOS DE FOTOLUMINISCENCIA DE
PELÍCULAS DE NITRURO DE SILICIO RICAS EN SILICIO
OBTENIDAS POR PECVD.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERIA
DE MATERIALES

P R E S E N T A:

Fís. FÉLIX SANTIAGO CRUZ

DIRECTOR DE TESIS:
DR. GUILLERMO SANTANA RODRÍGUEZ





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedicatorias

A mis padres
Angelina Cruz García
Félix Santiago Luz

A mis hermanos

Saúl
Joel
Inés
Martin
Óscar
Iván

A mí cuñado y cuñadas

Rubén
Beatriz
Elixama
Marcela
Olivia

A mis sobrinos

Agradecimientos

Primeramente quiero agradecer profundamente a mi universidad, una de las mejores del mundo, la UNAM, la cual me ha dado la oportunidad de lograr unos de mis sueños, estudiar física, así como también por haberme dado la oportunidad de estudiar un postgrado.

También quiero agradecer al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca para realizar mis estudios de maestría.

Quiero agradecer profundamente a la Dra. Betsabée Marel Monroy, por su gran paciencia en enseñarme a utilizar todos los aparatos para realizar los depósitos y caracterizaciones, y siempre estar dispuesta y de gran manera ayudarme cuando lo requería.

También quiero agradecer a Luís Andes Gómez y Alfonso Álvarez, por su gran ayuda para realizar todos los depósitos y caracterizaciones de los mismos.

Agradezco Al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, por haber aceptado ser uno de mis tutores y haberme permitido utilizar sus equipos para realizar mi proyecto en su laboratorio.

Igualmente agradezco al Dr. José Manuel Saniger Blesa. Por formar parte de mi comité tutorial.

Un agradecimiento muy especial para Dr. Guillermo Santana Rodríguez no solo por permitir ser mi tutor principal y por la asesoría para la realización de este trabajo, sino también por su amistad.

Quisiera hacer extensivo mi agradecimiento a los sinodales a quienes les fue asignada la revisión de esta tesis, por su contribución al mejoramiento de este documento, a los Doctores: Alicia María Oliver Gutiérrez, Armando Ortiz Rebollo, Aarón Sánchez Juárez, Doroteo Mendoza López.

A todos mis compañeros del instituto por haber compartido todo o parte de estos dos años en el posgrado, Omar Anguiano, Luís Andrés, Alfonso Alvares, Marel Monroy, Octavio Rico, Montserrat Bizarro, Efrén Ramírez, Mario García, Jesús Fandiño, Ismael, Abdellah Benami, Mónica Díaz, Luís Hernández, Apolinar Martínez, Bernardo.

A mis alumnos de la Facultad de Ciencias en especial a Lizeth, Julio y Edgar

A dos grandes amigos Guillermo García Román por su amistad. Y a mi querida y gran amiga Ivón Robles Chavarría por todos esos momentos agradables en la universidad.

Y un agradecimiento especial a Elia Lizeth Morales por su amistad.

A todos mis amigos de la Facultad de Ciencias

A Griselda ayudante del posgrado, por su ayuda en todos los tramites que tuve que realizar y por su amistad

Al Instituto de Investigación en Materiales y todo su personal.

RESUMEN

Diferentes tasas de flujo de gases $\text{NH}_3/\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ fueron utilizados para el crecimiento de películas de nitruro de silicio, que sirvieron como matriz para embeber nanopartículas de silicio (nc-Si), usando la técnica de depósito de vapores químicos asistido por plasma directo PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), con platos paralelos de 150 cm^2 de área, a una temperatura del sustrato de 300° C y a una potencia de 10 watts. Variando la razón de $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$, se depositaron películas de nitruro de silicio sobre sustratos de silicio y cuarzo, buscando condiciones para obtener una emisión alta de fotoluminiscencia de las nanopartículas en el rango del visible, cercano al azul, ya que esto puede ser utilizado para la fabricación de dispositivos ópticos basados en silicio para su integración en la microelectrónica y optoelectrónica, tales como: diodos, guías de onda y láseres.

Se analizó como es que influían los parámetros de depósito sobre la estructura, composición, estabilidad y propiedades de las películas, para esto se realizaron diferentes caracterizaciones, tales como: espectroscopia infrarroja por transformada de fourier (FTIR); para conocer los enlaces químicos presentes en la muestra, elipsometría; para conocer el índice de refracción y espesor de la película, perfilometría; para corroborar el espesor de las películas crecidas, espectroscopia UV-Visible; para obtener el ancho de banda prohibida (gap óptico) de las películas y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM); para conocer el tamaño y cristalinidad de la nanopartícula de silicio. Además se realizaron tratamientos térmicos en atmósfera de nitrógeno a 1000° C en las muestras y estudios de fotoluminiscencia (PL); para conocer la emisión de fotoluminiscencia de las nanopartículas de silicio embebidas en las películas de nitruro de silicio. Estas caracterizaciones se hicieron inmediatamente después del depósito de la película delgada en los sustratos.

La Fotoluminiscencia se pudo observar a simple vista en el laboratorio oscurecido al ser puesta la muestra bajo una lámpara de luz ultravioleta. Los resultados de PL muestran que se obtuvo una emisión alta en fotoluminiscencia, en el rango del visible para todas las muestras, con el pico principal en diferentes posiciones del espectro visible; como resultado de cambiar las tasas de flujo de amoniaco. Teniendo la intensidad máxima de PL con una

tasa de flujo de 25 sccm de NH_3 , ubicándose su pico principal a 497 nm. Así los picos principales de PL se ubicaron en diferentes posiciones, variando desde la posición de 439 nm hasta 649 nm.

Los enlaces Si-H, N-H localizados en $\sim 2190 \text{ cm}^{-1}$ y 3370 cm^{-1} respectivamente, encontrados por medio de espectroscopia infrarroja FTIR, muestran que al incrementarse la tasa de flujo de amoníaco, la concentración de los enlaces de N-H variaron en un rango de 5.0×10^{21} hasta $2.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, para los enlaces de Si-H la concentración varió de 6.2×10^{21} hasta $1.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Al realizarse tratamiento térmico a 1000°C , se encontró que los enlaces de N-H y Si-H desaparecen y la emisión de PL disminuye para aquéllas muestras con tasas de flujos de amoníaco bajos y el pico principal de emisión se ubica en el rojo respecto a la muestra sin tratamiento. Para tasas de flujo de amoníaco altas, el pico principal de PL aumenta y se ubica en el violeta respecto a la muestra sin tratamiento.

También se hicieron caracterizaciones después de 2 meses las cuales fueron FTIR, y fotoluminiscencia. Mostraron que las películas con tasas de flujo de amoníaco bajas tienden a oxidarse y su PL tiende a aumentar y ubicarse en el azul, aquéllas que tuvieron cantidades mayores de amoníaco fueron más estables, queriendo decir con esto que los espectros de FTIR variaron poco y su PL disminuyó pero no desapareció.

Utilizando los mismos parámetros de la muestra que presentó una mayor intensidad, se repitió el depósito, variando solamente la presión.

Los índices de refracción (n) encontrados fueron menores a las películas de nitruro de silicio estequiométrico, variando entre 1.6 y 1.8, teniendo películas ricas en nitrógeno. La tasa de depósito fue alta arriba de 22 nm/min. De acuerdo al modelo de confinamiento cuántico, el tamaño de los nanocristales debería ser del orden de nanómetros, y en la imagen obtenida por HRTEM, se observa que el tamaño de los nanocristales fue de este orden.

Nuestros resultados muestran que la intensidad de PL no depende solamente del tamaño y densidad de los nanocristales, sino también de su pasivación superficial, teniendo que el amoníaco influye en la intensidad y posición de los picos de fotoluminiscencia.

Índice

	Pág.
RESUMEN.....	i
INDICE.....	1
INTRODUCCIÓN	3
Antecedentes.....	3
Optoelectrónica del Silicio.....	4
Nanoestructuras de Silicio.....	6
Referencias.....	9
Objetivo del trabajo de Tesis.....	11
CAPITULO 1: PELÍCULAS DELGADAS DE SILICIO.....	12
1.1 El Silicio.....	12
1.2 Gases Precursores.....	13
1.3 Propiedades del Nitruro de Silicio.....	16
Referencias.....	20
CAPITULO 2: NANOESTRUCUTRAS DE SILICIO.....	23
2.1 Técnicas para la obtención de nanoestructuras de silicio.....	23
2.2 Sistema PECVD utilizado en la obtención de nanoestructuras de silicio.....	23
2.3 Confinamiento Cuántico en nanoestructuras de silicio.....	24
2.4 Revisión del Modelo de Masa Efectiva.....	24
Referencias.....	25
CAPITULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	26
3.1 El Sistema de Depósito.....	26
3.2 Sustratos y Limpieza.....	28
3.3 Método de Depósito.....	29
3.4 Técnicas de Caracterización.....	30

3.4.1 Perfilometría.....	30
3.4.2 Elipsometría.....	31
3.4.3 FTIR.....	31
3.4.4 UV-Visible.....	32
3.4.5 Fotoluminiscencia.....	32
3.4.6 HRTEM.....	32
Referencias.....	33
CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
4.1 Resultados de Fotoluminiscencia	34
4.2 Resultados por Perfilometría y Elipsometría	42
4.3 Resultados por FTIR	43
4.4 Resultados por UV-Visible	46
4.5 Resultados por HRTEM.....	48
4.6 Resultados de FTIR y PL de las muestras tratadas Térmicamente.....	49
4.7 Resultados sobre la estabilidad química.....	52
4.8 Resultados al variar la Presión de Trabajo.....	54
Referencias.....	56
CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	59

INTRODUCCION

Antecedentes

El silicio y sus componentes aislantes son los materiales más utilizados en la microelectrónica, constituyendo el material con el cual se fabrican más del 95 por ciento de los dispositivos electrónicos existentes en el mercado de la microelectrónica: celulares, laptop, calculadoras, computadoras etc., se hacen con silicio monocristalino y películas delgadas de dióxido y nitruro de silicio de alta calidad [1].

La utilización del silicio por la industria microelectrónica se basa en varios factores, entre ellos, su amplia disponibilidad y abundancia, su fácil manejo y fabricación, así como sus buenas propiedades térmicas y mecánicas, también por sus excelentes propiedades de aislamiento eléctrico, que lo hacen ideal para preparar películas delgadas de silicio tales como óxidos y nitruros de silicio, y la efectividad de estas películas para pasivar la superficie del silicio [2].

Las películas de óxido y nitruro de silicio se han vuelto muy importantes en la microelectrónica. Algunas de las aplicaciones de las películas de óxido de silicio en microelectrónica son: para pasivación secundaria, aisladores multicapa de conexiones multinivel [3], etc. Por otro lado las películas de nitruro de silicio son usadas como: capa antirreflejante en celdas solares, pasivadoras de superficie en circuitos integrados [4], aisladores eléctricos [5], barreras contra iones y difusión de agua, dopaje selectivo, [6, 7, 8] etc.

El avance en la tecnología del silicio, ha dado la posibilidad de una integración mayor de dispositivos electrónicos, tales como transistores, con dimensiones cada vez más pequeñas en obleas de silicio cada vez más grandes; por ejemplo, en el procesador Pentium 4 hay aproximadamente 55 000 000 de transistores y el tamaño del transistor tiene una longitud de compuerta de 180 nm. En 1965 Gordon Moore, un cofundador de la ya famosa Intel, decía que las innovaciones en la tecnología harían posible duplicar el número de transistores en un circuito y aumentar la rapidez de dichos circuitos cada determinado tiempo, conocida como la famosa ley Moore [9, 10]. Dicha evolución en la industria ha llevado a la llamada nanotecnología [11], en donde los dispositivos han alcanzado longitudes de compuerta menores de 100 nm [12]. Sin embargo al reducir los dispositivos

han surgido algunos inconvenientes, un ejemplo de esto son los retrasos RL y señales cross-talk, otro ejemplo es la limitación en la velocidad de operación de los dispositivos microelectrónicos, debido a las interconexiones, es decir las líneas de interconexión se vuelven muy largas y quedan muy cercas entre sí, podríamos decir que hay casi 5 km por cm^2 , pero a este ritmo en diez años habrá 20 km de líneas por cm^2 . Otro problema es la complejidad de los dispositivos, hoy hay 6 capas de metal por nivel, mientras que en 10 años habrá 12 capas de metal por nivel, esto ha dado lugar a resistencias y capacitancias parásitas relativamente grandes, que introducen tiempos de retraso RC mayores que los tiempos de encendido y/o apagado de los dispositivos electrónicos, así como un sobre calentamiento por el efecto Joule en los microprocesadores, todo debido a la reducción de los dispositivos e incrementos en la densidad de las líneas de interconexión de metal [13], esto produciría el retraso en la tecnología, porque llegaría al límite el tamaño de los dispositivos, para su buen funcionamiento.

Optoelectrónica del silicio

Desde hace algún tiempo se ha propuesto el uso de interconexiones ópticas (emisores, detectores y guías) en sustitución de las conexiones electrónicas, es decir, emigrar del electrón al fotón, para seguir aumentando la velocidad de propagación y procesamiento de señales y datos en los dispositivos electrónicos y superar el cuello de botella debido a las líneas de interconexión metálicas. Hoy en día, ya se ha logrado cierto avance en lo que se llama la optoelectrónica o microfotónica del silicio, cuyo objetivo es la integración de dispositivos electrónicos y ópticos en obleas de silicio, tales sistemas híbridos dentro de un chip sería excelente. Algunos de los dispositivos optoelectrónicos que se han logrado fabricar son los fotodetectores a base de silicio, en ellos la señal óptica es convertida en señal eléctrica; moduladores y ruteadores ópticos, y uno de los componentes esenciales son las guías de onda que son el medio a través del cual la luz se transporta (waveguide) [14], éstas se han logrado fabricar usando películas delgadas de óxidos, nitruros y oxinitruros de silicio [13].

Como se vio, la microelectrónica está fuertemente dominada por la tecnología del silicio, sin embargo, la tecnología del silicio no ha permitido la integración de componentes ópticos y electrónicos de manera fácil y total. Aunque ya hay un avance en esta integración,

faltan componentes activos primordiales, como fuentes de luz basadas en silicio, tales como diodos emisores de luz (LED) a base de silicio, y fuentes coherentes, es decir láseres a base de silicio. La razón de este atraso en la integración híbrida es que el silicio en bulto (bulk) es un pobre emisor de luz. El silicio es un material de gap indirecto, por lo que los procesos de recombinación radiativa se convierten en procesos de segundo orden y prevalecen en el material los procesos de recombinación no radiativa, además su brecha de energía prohibida (gap óptico) es muy pequeña ~ 1.1 eV y su emisión cae en el infrarrojo cercano [15].

Los dispositivos emisores de luz actuales, son hechos a partir de elementos semiconductores de compuestos de los grupos III-V y II-VI de la tabla periódica los cuales tienen transiciones de banda directa [16], por ejemplo GaAs; lamentablemente estos láseres aún son demasiado grandes para poder ser integrados dentro de un chip de silicio [17]. En un semiconductor de banda directa ocurre lo siguiente, en el espacio de momentos, el máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de la banda de conducción, entonces se puede promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción sin cambiar el momento del electrón, cuando el electrón excitado regresa a la banda de valencia disminuyendo su energía como consecuencia de esta disminución emite un fotón con energía equivalente a la transición ocurrida, a esto se conoce como recombinación radiativa; pero en semiconductores de banda indirecta, ocurre que en el espacio de momentos el mínimo de la banda de conducción no coincide con el máximo de la banda de valencia, como se puede ver en la figura 1, los electrones no pueden ser promovidos a la banda de valencia sin un cambio de momento, produciendo un fonón (vibración de red), para conservar el cambio de momento del excitón (par de electrón-hueco), y el calor producido se disipa dentro del material, lo anterior se conoce como recombinación no radiativa [18,2].

En el silicio en bulto las recombinaciones no radiativas son más altas que las recombinaciones radiativas, así su eficiencia cuántica, que es la razón de probabilidad de que un par e-h se recombine radiativamente entre la probabilidad de que se recombinen no radiativamente, es muy baja del orden de $\sim 10^{-6}$. Sin embargo debido a la relevancia del desarrollo de la optoelectrónica basada completamente en silicio, en los últimos años se han investigado diferentes estrategias para superar las limitaciones de este material, es decir, lo

que se busca es lograr que el silicio pueda emitir luz de manera eficiente. Algunos de los caminos son: a partir de silicio volumétrico ultra puro, silicio nanoestructurado, silicio dopado con erbio y cascadas cuánticas de silicio-germanio.

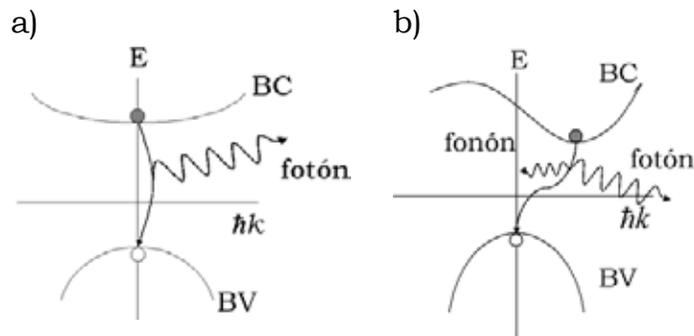


Fig. 1 Estructura de bandas a) directa, b) indirecta

La forma de lograr una emisión de luz eficiente en el silicio ultra puro es reduciendo al máximo el número de impurezas que constituyen centros de recombinación no radiativos, es decir, obtener sustratos de silicio de alta calidad, también pasivando su superficie con óxido de silicio, y limitando las áreas de dopaje a las áreas de contacto para reducir las recombinaciones en la región de unión. Otra forma de lograr emisión de luz en el silicio es doparlo con erbio (Er), cuando en una matriz de óxido de silicio (SiO_2) o nitruro de silicio[19], se han logrado formar nanocristales de silicio, éstos actúan como sensibilizadores para los iones de erbio cuando son depositados en esta matriz, esto produce un ensanchamiento en la banda prohibida del silicio y reduce la concentración de cargas libres, la luminiscencia surge cuando la energía de los nanocristales de silicio es transferida a los iones de erbio[20,21].

Nanoestructuras de silicio

Cuando en 1990 Canhan realizó parcialmente con una solución de ácido fluorhídrico un ataque electroquímico a un sustrato de silicio, la estructura resultante quedó formada por pequeños “nanocristales” y “nanoalambres”, estas estructura mostraron luminiscencia roja a temperatura ambiente, obteniendo así fotoluminiscencia eficiente del

silicio poroso (PS)[22] figura 2; el confinamiento cuántico fue la explicación que se dio para la alta luminiscencia en el silicio poroso, ocurre que hay un incremento de la brecha prohibida (Gap), además de que se convierte en una brecha directa, y una mayor probabilidad de recombinación radiativa, también el confinamiento espacial de las cargas evitan alcanzar los centros de recombinación no radiativa, y la reducción del índice de refracción del material incrementa la eficiencia de extracción de la luz a través del material. Lamentablemente una cuestión del silicio poroso es su estabilidad, debido a su textura similar a una esponja, lo cual causa una alta reactividad, hace que la intensidad de luz emitida por una muestra fresca se degrade después de cierto tiempo, disminuyendo su intensidad e incluso se llegaba a extinguir. Una alternativa para evitar esta disminución en la intensidad de la luz emitida en el silicio poroso, fue producir nanocristales de silicio (nc - Si) embebidos en una matriz ya sea en óxido o nitruro de silicio, figura 3 [23,24].

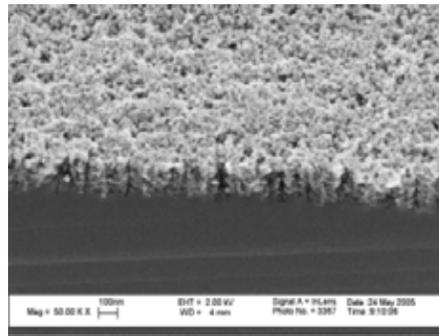


Fig. 2 Silicio poroso

Las propiedades de luminiscencia de los nanocristales es muy similar a las del PS, una banda de emisión amplia, cuyo posición del espectro depende del tamaño de los nanocristales, de acuerdo al modelo de masa efectiva, asumiendo una barrera de potencial infinita, la energía de la nanopartícula E para un confinamiento tridimensional está dada por $E(eV)=E_{bulk}+C/d^2$, donde E_{bulk} es la energía de brecha prohibida del silicio en bulto, d es el tamaño del nanocristal y C es una constante de confinamiento, que depende de la masa efectiva de los electrones y huecos en el nanocristal [25]. Es decir reduciendo el tamaño de los nanocristales sería posible obtener fotoluminiscencia en el visible. Otras propuestas para explicar esta luminiscencia, son las transiciones en los estados superficiales [26], superficies híbridas, defectos en el óxido, e incluso especies químicas específicas tales como siloxenos [27], aunque aún no está muy claro el origen de la luminiscencia, y estas teorías siguen aun en discusión.

Una de las técnicas para obtener estos nanocristales de silicio embebidos dentro de matrices aislantes, es la de vapores químicos asistidos por plasma directo (PECVD por sus siglas en inglés), la cual es compatible con la microelectrónica del silicio. La eficiencia de la emisión luminiscente de los nc-Si depende de la técnica de crecimiento y tratamientos térmicos posteriores, también de la pasivación de la superficie por O, H o N. El gas más comúnmente usado como fuente de silicio para crecer estas nanoestructuras es el silano (SiH_4), lamentablemente éste incorpora demasiado hidrógeno en las películas, causando inestabilidad en las propiedades luminiscentes, de absorción óptica y conducción electrónica. Una alternativa para tratar de reducir el hidrógeno presente en las películas es el uso de halogenuros tales como Si-Cl y Si-F que son más estables que los enlaces Si-H. Así, se ha producido un gran interés en el uso de fuentes halogenadas de silicio como, el diclorosilano (SiH_2Cl_2) y el tetracloruro de silicio (SiCl_4); para el depósito por PECVD de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio, para aumentar la luminiscencia del silicio.

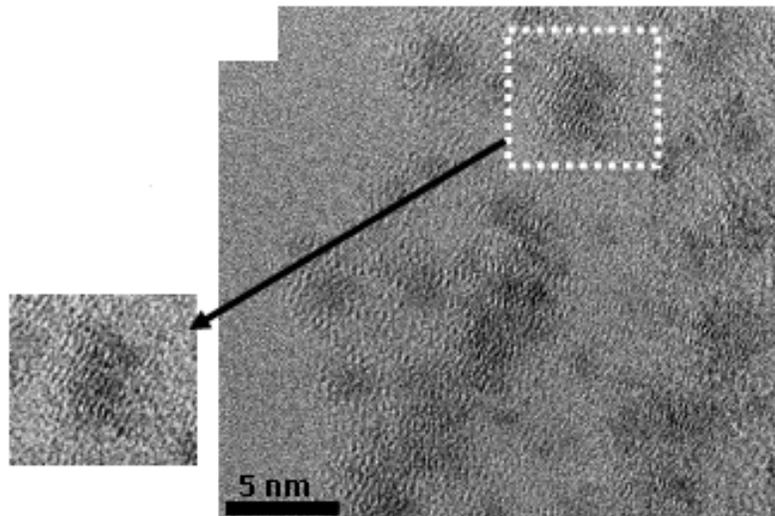


Fig. 3 Nanocúmulos de silicio cristalino embebidos en una matriz de nitruro de silicio

Introducción

REFERENCIAS

- [1] Juan Carlos Alonso Huitron, *Materiales Avanzados*. Núm 4, 7-12. (2005).
- [2] G. Santana, J. C. Alonso, *Materiales Avanzados*. Núm 8, 21-28, (2007).
- [3] J.C. Alonso, R. Vázquez, A. Ortiz, V. Pankov, E. Andarde, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16 (6), 3211, (1998).
- [4] A. Zerga, M. Carrada, M. Amann, A. Slaoui, *Physica E*. 38, 21-26 (2007)
- [5] R.B. Becka, M. Giedz, A. Wojtkiewicz, A. Kudla, A. Jakubowski, *Vacuum*. 70, 323–329, (2003).
- [6] G. Santana, J. Fandió, A. Ortiz, J. C. Alonso, *J. Non-Crystall. Solids*. 351, 922-928. (2005).
- [7] Sanghoon Bae, David G. Farber, Stephen J. Fonash,. *Solid-State Electronics*. 44, 1355-1360, (2000).
- [8] X.J. Liu, J.J Zhang, X.W Sun, Y.B. Pan, L.P. Huang, C.Y. Jin, *Thin Solid Films*. 460, 72-77. (2004).
- [9] *International Technology Roadmap for Semiconductors*, Update, Interconnect (<http://public.itrs.net>) (2000)
- [10] Radhakrishna Hiremane, From Moore’s Law to Intel Innovation — Prediction to Reality, *Technology@Intel Magazine*. (2005).
- [11] Dawn A. Bonnell, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21(5), (2003)
- [12] www.intel.com/technology/silicon_brochure_05.pdf
- [13] L. Pavesi , *J. Phys: Condens. Matter* 15 R1169-R1196. (2003).
- [14] L.T. Canham , T.I. Cox, A. Loni, A.J. Simons, *Applied Surface Science* 102 436-441, (1996).
- [15] A.M. Ali, *Opt. Mater.*, 30, 238-243 (2007).
- [16] Woon-Jo Cho, *Journal of the Korean Physical Society*. Vol. 42, pp. S629-S632, February (2003).
- [17] Liang-Yih Chen, Wen-Hua Chen, and Franklin Chau-Nan Hong, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 193506, (2005).

- [18] D. R. Askeland, P.P. Phulé, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 4 Edición. Ed Thomson. pp 821. (2005).
- [19] Liu Fang Bian, C.G. Zhang, W.D. Chen, C.C. Hsu, L.B. Ma, R. Song, Z.X. Cao, *Optical Materials*. 29, 1071-1074, (2007)
- [20] L. Dal negro, J. H. Yi, M. Hiltunen, J. Michel, L. C. Kimerling, S. Hamel, A. J. Williamson, G. Galli, T.W. F. Chang, V. Sukhovatkin and E. H. Sargent, *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol. 1, No. 1, 29–50, March (2006).
- [21] E. Borsella, M. Falconieri, F. Gourbilleau, R. Rizk, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 041120 (2006)
- [22] Canham L. T. *Appl. Phys. Lett.* 57, 1046, (1990)
- [23] T.V. Torchynska, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 352, 2484–2487, (2006)
- [24] I.O. Parm, Junsin Yi, *Materials Science and Engineering*. B 134, 130–132, (2006)
- [25] T.Y. Kim, N.M. Park, K. H. Kim, G. Y. Sung, Y.W. Ok, T.Y. Seong, and C. J. Choi, *Appl. Phys. Lett.* 85, (2004).
- [26] M. H. Nayfeh, Nikolaos Rigakis, and Zain Yamani *Phys. Rev. B*, 56, 4 2079, (1997)
- [27] H. Chen and W. Z. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 121921 (2006)

OBJETIVO DEL TRABAJO DE TESIS

OBJETIVOS GENERALES

El objetivo general que se persigue en este trabajo de tesis consiste en estudiar el comportamiento de la intensidad y posición de los picos de fotoluminiscencia en función de la razón Diclorosilano/amoniaco ($\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$), para nanoestructuras de silicio inmersas en películas de nitruro de silicio depositadas por PECVD. Estos resultados permitirán resaltar defectos y virtudes que sirvan en el futuro para definir su potencial aplicación con fines prácticos en dispositivos electroluminiscentes.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Establecer los regímenes de trabajo en el sistema de plasma, que permitan la obtención de películas homogéneas y que los procesos sean altamente reproducibles.
2. Obtener una emisión alta en la fotoluminiscencia de las películas crecidas bajo diferentes regímenes.
3. Investigar la influencia que tiene la razón de los flujos de amoniaco - diclorosilano en la intensidad y posición de los picos de fotoluminiscencia.
4. Realizar estudios de fotoluminiscencia en muestras de silicio tratadas térmicamente a 1000°C .
5. Investigar la estabilidad química de las muestras en función del tiempo.
6. Explorar el comportamiento de la muestra con mayor fotoluminiscencia, variando la presión de trabajo.

CAPITULO 1: PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE SILICIO

1.1 El Silicio

El Silicio es uno de los principales elementos utilizados en las películas delgadas de nitruro u óxido de silicio. Pertenece al grupo IV-A en la tabla periódica, tiene la siguiente estructura electrónica $\text{Si}^{(14)} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, de los 14 electrones, los primeros 10 se encuentran fuertemente ligados al núcleo, mientras que los 4 exteriores, denominados electrones de valencia se encuentran menos fuertemente ligados al núcleo, como tiene valencia 4 y debe llenar su capa externa con 8 electrones, entonces tiene que compartir sus 4 electrones con átomos cercanos, así cada átomo de silicio está enlazado a cuatro átomos vecinos por cuatro enlaces covalentes. En la figura 1-1 podemos ver la celda unitaria del silicio donde los enlaces covalente son direccionales, en el silicio se forma una estructura tetraédrica con ángulos de 109.5° que se requieren entre cada enlace covalente. Este cubo grande posee ocho cubos menores del tamaño del cubo tetraédrico, sin embargo sólo cuatro de esos cubos contiene tetraedros, así el cubo grande es la celda unitaria, el cual presenta una estructura cúbica centrada en las caras (FCC).

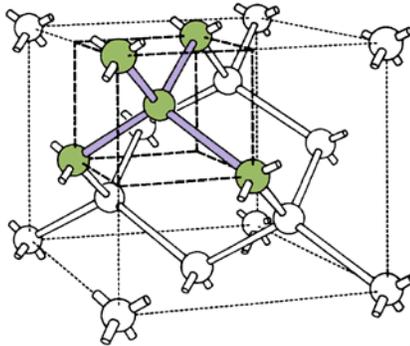


Fig. 1-1 Celda fundamental de silicio

Algunas de las propiedades más importantes del silicio a 300 K son: tiene un peso atómico de 28.09 uma, un punto de fusión de 1410°C , una entalpía de fusión de 11.1 kcal/mol, una densidad de 2.33 g/cm^3 , un ancho de banda prohibida para el silicio cristalino (E_g) de 1.1242 eV, una conductividad eléctrica de $5 \times 10^{-6} \text{ 1}/\Omega\text{cm}$. El silicio puede ser monocristalino (sc-Si), multicristalino (mc-Si), policristalino (pc-Si), o amorfo (a-Si). En el silicio amorfo, los tetraedros no están unidos entre sí, como ocurre en el arreglo periódico

que tiene en el silicio cristalino, en el amorfo algunos enlaces también están incompletos o abiertos y no tienen orden de largo alcance como se muestra en la figura 1-2, [1,2], presenta una energía de ancho de banda E_g de 1.5-1.6 eV [3].

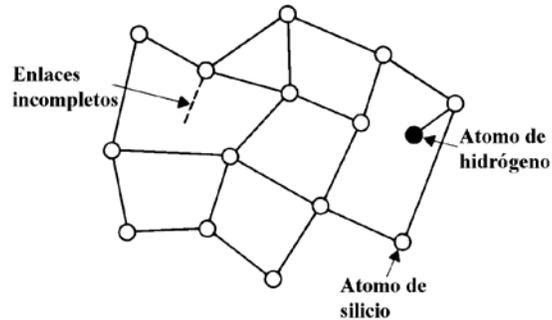


Fig. 1-2 Silicio amorfo

1.2 Gases Precursores

Es un hecho que la mezcla de gases influye en las propiedades de las películas de nitruro de silicio obtenidas. Algunos investigadores han usado diferentes mezclas de gases, así como diferentes métodos para obtener películas de nitruro de silicio, entre algunas podemos citar : $\text{SiH}_4/\text{N}_2/\text{NH}_3$ (PECVD) [4,5], $\text{SiH}_4/\text{N}_2/\text{Ar}$ (ECR-PECVD) (PECVD) [6,7], $\text{SiH}_4/\text{N}_2/\text{H}_2$ (PECVD), (ECR-PECVD) [8,9], $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{Ar}$ (PECVD) [10], SiH_4/N_2 (PECVD) [11,12], $\text{SiH}_4/\text{N}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2$ (RPECVD) [13], SiH_4/NH_3 (LFPECVD) [14].

Como se puede apreciar, el silano (SiH_4) es extensamente usado como fuente de silicio. Algunas de las causas por la cual se usa el silano, es que es relativamente barato, ya que es generado como subproducto en la fabricación de lingotes de silicio, se descompone a energías bajas y requiere menor temperatura para su descomposición, y da lugar a radicales químicamente activos que favorecen tasas altas de depósito. Por otro lado el principal inconveniente de usar silano aparte de ser una sustancia peligrosa y altamente tóxica, y que arde espontáneamente con el aire [15], es que el hidrógeno presente en el silano, favorece la incorporación de grandes cantidades de hidrógeno, hasta un 20%, en la forma de enlaces de Si-OH, Si-H y N-H, en las películas depositadas, las cuales son generalmente llamadas nitruro de silicio amorfo hidrogenado ($\text{a-SiN}_x\text{:H}$). En gran número de aplicaciones, el hidrógeno incorporado a la matriz es indeseable. El hidrógeno en el enlace de Si-H causa severos problemas de desempeño en dispositivos electrónicos debido a que queda

débilmente enlazado causando inestabilidad química, eléctrica y térmica. Éste puede difundirse fácilmente dentro del material e incluso salir del mismo, dejando enlaces sueltos que pueden actuar como estados electrónicamente activos para la conducción o bien generar la formación de nuevos enlaces (oxidación, hidrolización, etc.) que da lugar a cambios estructurales y de composición [16]. Los enlaces N-H son responsables de problemas de absorción en las capas del silicio amorfo hidrogenado que dificultan su aplicación en dispositivos ópticos basados en silicio [17]. Otro problemas con los silanos, es que las películas crecidas con éste precursor a bajas temperaturas poseen estructura porosa y se pueden oxidar cuando son expuestas al ambiente [18].

Recientemente se ha propuesto y se empieza a explorar el uso de precursores de silicio halogenados en sistemas de plasma, tales como tetracloruro de silicio (SiCl_4) y diclorosilano (SiH_2Cl_2) figura 1-3, los cuales son menos peligrosos y más baratos que el tradicional Silano SiH_4 . El tetracloruro no arde al aire y el diclorosilano arde solamente a temperaturas elevadas, pero sobre todo el diclorosilano contiene menos átomos de Hidrógeno por átomo de silicio que del silano SiH_4 , lo cual es una alternativa para reducir la incorporación de hidrógeno en las películas [19].

El SiH_2Cl_2 es ampliamente usado como una fuente de gas para crecimientos epitaxiales de silicio cristalino por el método CVD térmico a temperaturas superiores a los 900 °C. También es usado como monómero para el crecimiento de varios tipos de polisilanos; sin embargo, ha sido poco estudiado para el depósito de películas de silicio usando bajas temperaturas (<300°C) por el método de PECVD [20].

El uso de diclorosilano a altas presiones ~ 1- 2 Torr y bajas temperaturas 100° -300° favorece una mejor cristalinidad del silicio, bajo contenido de hidrógeno y aumenta la brecha prohibida de la película [21]. Además bajos flujos de SiH_2Cl_2 mezclado con flujos relativamente altos de hidrógeno en el sistema de PECVD favorecen la formación de partículas de tamaños nanométricos dentro de la película. La formación de estas nanopartículas de silicio (nc-Si) [20] resultan de una combinación entre los esfuerzos inducidos y la reactividad química de la relación SiH_2Cl_2 creada por el choque con átomos de hidrógeno [22] lo cual promueve una transición de fase amorfa a fase cristalina bajo condiciones adecuadas [23].

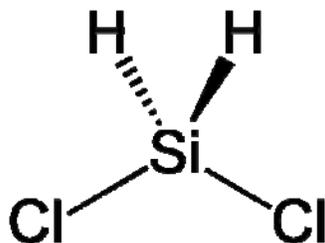
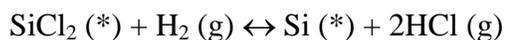
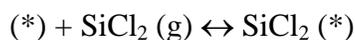
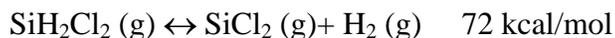


Fig. 1-3 Molécula de diclorosilano

El diclorosilano se descompone fácilmente para formar silicio atómico y HCl gaseoso. Algunas posibles reacciones son las siguientes:



Donde (*) denota un sitio libre del enlace de silicio [24, 25, 26].

Como se pudo ver también en la lista de gases usados, el amoníaco y el nitrógeno son utilizados como fuentes de nitrógeno. El nitrógeno tiene una configuración $1s^2 2s^2 2p^3$ con 5 electrones de valencia, y generalmente se presenta como una molécula diatómica, la energía de disociación del nitrógeno molecular (N_2) es 225.9 Kcal/mol [2]. Para poder disociar completamente el amoníaco (NH_3) figura 1-4, se requieren varios pasos, primero para disociar el $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$ se requieren 110 Kcal/mol, para disociar el $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H}$ se requieren 90 Kcal/mol y finalmente para disociar el $\text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}$ se requieren 79 Kcal/mol, que en total la energía requerida para disociar el amoníaco es más grande que aquella que se necesita para disociar el nitrógeno, pero la energía entre cada paso es menor y puede llegar a ser más favorable.

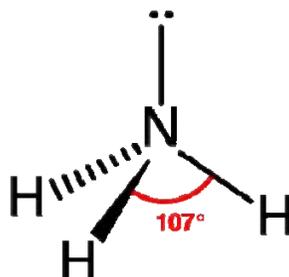


Fig. 1-4 Molécula de amoníaco

Para formar la molécula de amoníaco se necesitan un átomo de nitrógeno que posee cinco electrones de valencia ($2s^2 2p^3$) el cual ocupa tres para enlazarse con átomos de hidrógeno y sus otros dos electrones de valencia restantes forman un par sin compartir.

El Argón es utilizado como diluyente y generador de plasma, ya que no es químicamente activo, su calor de fusión es de 0.27 kcal/mol y su calor de vaporización es 1.50 kcal/mol. El hidrógeno sirve como diluyente al ser mezclado con el amoníaco y el diclorosilano, el flujo de H_2 influye fuertemente en la cristalinidad de las películas de silicio al mezclarse con el diclorosilano y puede promover una transición de la fase amorfa a cristalina [19], el hidrógeno ordinariamente se encuentra como gas diatómico H_2 , su calor de fusión y vaporización son 28 kcal/mol y 216 kcal/mol respectivamente, la energía de enlace de esta molécula diatómica es de 103 kcal/mol [27].

1.3 Propiedades del Nitruro de Silicio

En los últimos años ha sido estudiada la fotoluminiscencia en el silicio nanoestructurado, esta se logra embebiendo nanopartículas de silicio en matrices de óxido de silicio y nitruro de silicio. Originalmente el óxido de silicio fue usado para embeber las nanopartículas de silicio, pero se ha empezado a usar el nitruro de silicio para embeber las nanopartículas, esto ha tenido varios motivos, aunque ambas matrices, óxidos y nitruros, son capaces de pasivar eficientemente la superficie de las nanopartículas, el nitruro de silicio tiene algunas características que lo harían mejor matriz, comparadas con los óxidos. El gap del nitruro de silicio estequiométrico Si_3N_4 (4.6 - 5.3 eV) permite el confinamiento de cargas en las nanopartículas de silicio y la barrera de tunelaje del nitruro de silicio (1.5-2.0 eV) es más baja que la del óxido de silicio (3.1-3.8 eV) [28,29], lo cual es mejor para inyectar cargas en dispositivos electroluminiscentes, además posee una densidad de 3.1 g/cm³ y un índice de refracción de 2.05 (medido a una longitud de onda de 632.8 nm) y tiene un punto de fusión de 1900°C.

Para obtener nitruros de silicio estequiométrico Si_3N_4 de alta calidad, el silicio se tiene que calentar en atmósfera inerte de nitrógeno o amoníaco a temperaturas entre 1000° y 1300° C. La unidad estructural del Si_3N_4 es como la que se muestra en la figura 1.5 a), consiste de un átomo de silicio en el centro de un tetraedro unido a cuatro átomos de

nitrógeno en el vértice. En el nitruro figura 1.5 b) cada átomo de nitrógeno se comparte con tres tetraedros, así tenemos que a cada átomo de silicio le corresponde $4/3$ de átomos de nitrógeno lo que da origen a la composición estequiométrica del $\text{SiN}_{4/3}$ o Si_3N_4 .

El enlace Si-N tiene una energía de amarre de 112.3kcal/mol, una longitud de 0.187 nm y un grado de enlace de ionicidad de 30.2 por ciento iónico, así la energía de amarre de los electrones de valencia en el Si_3N_4 es menor que en el SiO_2 , esto explica porqué la brecha de energías prohibidas del nitruro es menor que la del óxido de silicio que es aproximadamente de 8 eV, y al igual que su resistividad eléctrica $\sim 10^{14} \Omega\text{cm}$, además su campo de ruptura dieléctrica de $0.5 - 1.0 \times 10^7 \text{ V/cm}$, así como también porqué su constante dieléctrica de 7.5 (estática), tienen un valor mayor [30].

La estructura ideal mostrada en la figura 1-5 del nitruro de silicio estequiométrico, solamente existen enlaces Si-N, precisamente en un espectro de FTIR solamente aparecerán dos bandas de absorción, una aproximadamente centrada en el intervalo de $850\text{-}890 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al modo de vibración de estiramiento de Si-N (Si-N stretching vibration mode) y la otra alrededor de $480\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al modo de vibración de respiración de Si-N (Si-N breathing vibration mode) [31].

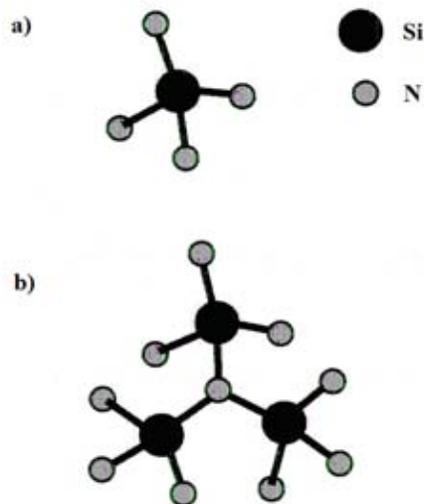


Fig. 1-5 a) Tetraedro SiN_4 formado por un átomo de silicio en el centro rodeado de átomos de nitrógeno, b) unión de tetraedros para formar la estructura del Si_3N_4 ideal. Cada átomo de nitrógeno debe quedar enlazado a tres átomos de silicio

Las películas de nitruro de silicio son típicamente crecidas usando los métodos de depósito de vapores químicos térmico (CVD) y por (PECVD). La principal ventaja del

sistema de PECVD es la baja temperatura de depósito, menor de 400 °C. Una de las posibles reacciones en el plasma para crecer películas de nitruro de silicio es

$$3\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{HCl} + 6\text{H}_2.$$

Una de las formas en que los nitruros de silicio obtenidos por el método de PECVD se apartan de la composición ideal es por la incorporación de distintos elementos en su estructura tales como oxígeno, hidrógeno, cloro, flúor etc. como se puede ver en la figura 1.6, y la forma en que algunos de estos elementos afectan la configuración de enlaces de los nitruros de silicio se muestran en los incisos B, C y D de la misma figura.

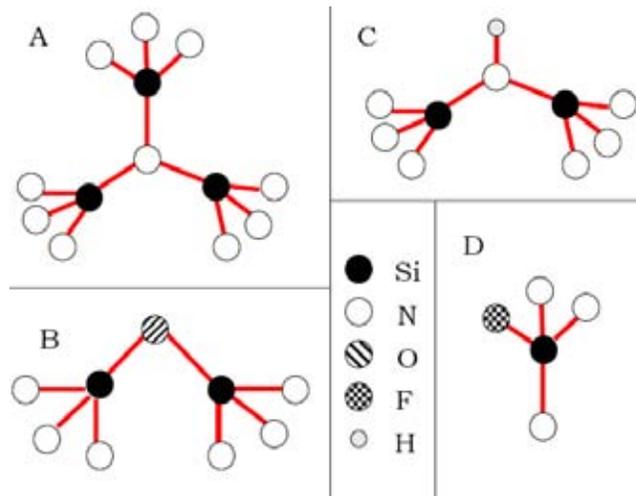


Fig. 1-6.A) Disposición de enlaces para el nitruro de silicio estequiométrico, así como la deformación de la estructura al incorporar distintos elementos, B) oxígeno C) Hidrógeno, D) Flúor.

El oxígeno puede sustituir al nitrógeno, (figura 1.6 B), esto da lugar a la formación de enlaces de Si-O que son muy estables químicamente pues tienen una energía de enlace de 193 kcal/mol, su banda de absorción en el infrarrojo se encuentra en 1071 cm^{-1} aproximadamente que puede quedar oculta dentro de la banda de vibración del enlace de Si-N. Existe una diferencia en el estado de oxidación del oxígeno y el nitrógeno que son 2 y 3 respectivamente, esto hace que se modifiquen las estructuras de enlace, de modo que los 3 tetraedros unidos por medio del átomo de N, ahora solo se unirán 2 por medio del átomo de O. Esto trae una reducción de la densidad del material a pesar de la mayor masa del O respecto al N, existiendo un cambio en el ángulo de enlace, que era para el Si-N-Si de 120° y ahora para el Si-O-Si varía entre 144° - 152° . El oxígeno es más electronegativo que el

nitrógeno por lo que la redistribución de la densidad de carga en los enlaces afectará tanto a la constante de fuerza así como a la polarizabilidad de los enlaces, produciendo una reducción en el índice de refracción de las películas que contienen oxígeno respecto de aquéllas que no lo tienen. Cuando todos los átomos de nitrógeno son sustituidos por oxígeno, se tiene la estructura de SiO_2 el cual tiene una densidad de 2.2 g/cm^3 e índice de refracción de 1.46 que son menores que los correspondientes a los nitruros de silicio.

La incorporación del hidrógeno en las películas de nitruro de silicio se da en forma de enlaces N-H y Si-H, la configuración del enlace N-H se puede ver en la figura 1-6 C) y la configuración del enlace Si-H, que tiene la misma configuración de los enlaces Si-F, se puede ver en la figura 1-6 D). Si un sólido se formara por la repetición de la estructura 1-6 C) tendría una composición química representada por la fórmula $\text{Si}(\text{NH})_2$ este compuesto se le conoce como polisilano, éste tiene un ángulo de 128° en su enlace de Si-N-Si [32].

Los espectros de FTIR del nitruro de silicio al tener enlaces de Hidrógeno en la forma de N-H con una energía de enlace de 85.9 kcal/mol , muestran además de las bandas de absorción típicas para Si_3N_4 estequiométrico antes mencionadas, dos bandas más de absorción, una ubicada en $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al modo de vibración de estiramiento de N-H (N-H stretching vibration mode) y la otra en $\sim 1175 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al modo de vibración de doblamiento de N-H (N-H bending vibration mode) [16], existiendo un desplazamiento de las bandas de los enlaces de Si-N el cual se debe a un aumento de la constante de fuerza causada por la reducción de la longitud de los enlaces Si-N cercanos al grupo de NH [32].

Los enlace de Si-H son terminales debido a la valencia del hidrógeno que es 1, esto trae como consecuencia que cuando cada átomo de H se une o permanece unido al formarse el sólido, impide la formación de los tetraedros, esto puede reducir la densidad del material, este enlace tiene una energía de 74.7 kcal/mol . En los espectros de FTIR para estos enlaces de Si-H aparecerán las bandas de absorción en 2150 cm^{-1} , que corresponde al modo de vibración de estiramiento (Si-H stretching vibration mode), esta banda puede desplazarse a mayores o menores frecuencias dependiendo de los enlaces cercanos, como por ejemplo para el óxido de silicio esta banda se encontraría en 2270 cm^{-1} y para el silicio amorfo hidrogenado en 2000 cm^{-1} .

Los nitruros de silicio que contiene enlaces de hidrógeno al ser calentados por encima de 600° C y someterlos a campos eléctricos superiores a 1MV·cm, los enlaces de H pueden comenzar a romperse haciendo inestable el comportamiento de este dieléctrico.

Los nitruros de silicio se pueden obtener de diferentes formas, una es como un material amorfo. También se pueden tener de forma cristalina hexagonal, en forma de dos fases alfa y beta [33], ésta última se obtiene a altas temperaturas, ocurriendo una transformación irreversible cuando la fase alfa es sometida a temperaturas mayores de 1600° C.

Capítulo 1

REFERENCIAS

- [1] D. R. Askeland, P.P. Phulé, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 4 Edición. Ed Thomson. pp 821. (2005).
- [2] Gregory R. Choppin, Bernard Jaffe, Lee Summerlin, Lynn Jackson, *Química*, Editorial cultura (1977).
- [3] Tae-Youb Kim, Nae-Man Park, Kyung-Hyun Kim, and Gun Yong Sung, Young-Woo Ok and Tae-Yeon Seong, Cheol-Jong Choi, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 22, 29 (2004)
- [4] Baek-Hyun Kim, Chang-Hee Cho, Tae-Wook Kim, Nae-Man Park, Gun Yong Sung, and Seong-Ju Park, *Applied physics letters* **86**, 091908 (2005)
- [5] Atilla Aydmh, Ali Serpengfazel and Didem Vardar, *Solid State Communications*. Vol. 98, No. 4, pp. 273-277, (1996).
- [6] Sanghoon Bae, David G. Farber, Stephen J. Fonash, *Solid-State Electronics*. 44, 1355-1360, (2000).
- [7] A. Canillas, A. Pinyol, J. Sancho-Parramon, J. Ferré-Borrull, E. Bertran, *Thin Solid Films* 455 –456 167–171. (2004).
- [8] Liu Fang Bian, C.G. Zhang, W.D. Chen, C.C. Hsu, L.B. Ma, R. Song, Z.X. Cao, *Optical Materials*. 29, 1071-1074, (2006).
- [9] A.J. Flewitt, A.P. Dyson, J. Robertson, W.I. Milne, *Thin Solid Films* 383.172_177, (2001)
- [10] Kwan Sik Cho, Nae-Man Park, Tae-Youb Kim, Kyung-Hyun Kim, and Gun Yong Sung, Jung H. Shin, *Appl. Phys. Lett* **86**, 071909 (2005)
- [11] L. Dal Negro, J. H. Yi, M. Hiltunen, J. Michel, L. C. Kimerling, S. Hamel, A. J. Williamson, G. Galli, T. W. F. Chang, V. Sukhovatkin and E. H. Sargent, *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol. 1, No. 1, , 29–50 March (2006)
- [12] L. Dal Negro, J. H. Yi, and L. C. Kimerling, S. Hamel, A. Williamson, and G. Galli, *Applied physics letters*. **88**, 183103 (2006)
- [13] F. Duerinckx, J. Szlufcik, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 72, 231–246. (2002).

- [14] J.-F. Lelievre, J. De la Torre, A. Kaminski, G. Bremond, M. Lemiti, Rachid El Bouayadi, Daniel Araujo, Thierry Epicier, R. Monna, M. Pirot, P.-J. Ribeyron, C. Jaussaud, *Thin Solid Films*. 511 – 512, 103 – 107. (2006).
- [15] W. Beyer, R. Carius, M. Lejeune, J. Müller, B. Rech, U. Zastrow, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 338–340, 147–150 (2004).
- [16] Xue-Jian Liu, Jun-Ji Zhang, Xing-Wei Sun, Yu-Bai Pan, Li-Ping Huang, Cheng-Yu Jin, *Thin Solid Films*. 460, 72–77, (2004).
- [17] G.Santana, J. Fandiño, A. Ortiz, J. C. Alonso, *J. Non-Crystall. Solids*. 351, 922-928. (2005).
- [18] Wen-Shiang Liao, Chi-Huei Lin, Si-Chen Lee, *Appl. Phys. Lett.* **65** (17), 24 October (1994).
- [19] H. Liu, S. Jung, Y. Fujimura, Y. Toyoshima, H. Shirai, *Jpn J. Appl. Phys.* 40, L215-L218, (2001)
- [20] Hajime Shirai , Chisato Fukai, Yoshikazu Sakuma, Yoshimizu Moriya, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 266-269, 131-135. (2000).
- [21] H. Liu, S. Jung Y. Fujimura, C. Fukai, H. Shirai, Y. Toyoshima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 44-48. (2001).
- [22] G. Santana, B. M. Monroy, A. Ortiz, L. Huerta, J. C. Alonso, J. Fandiño, J. Aguilar-Hernández, E. Hoyos, F. Cruz-Gandarilla, G. Contreras-Puente, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006)
- [23] Tetsuji ITO, Koji HASHIMOTO and Hajime SHIRAI, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 42 pp. L 1119–L 1122. (2003).
- [24] N.S. Lloyd, J.M. Bonar, *Materials Science and Engineering*. B89, 310–313. (2002).
- [25] Joanne M. Wittbrodt, H. Bernhard Schlegel, *Chemical Physics Letters*, 265, 527-531. (1997).
- [26] A.A. Bagaturyants, K.P. Novoselov, A.A. Safonov, L.L. Savchenko, J.V. Cole, A.A. Korkin, *Materials Science in Semiconductor Processing* 3 23-29. (2000).
- [27] James E. Huheey, Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter, *Química inorgánica*, Principios de estructura y reactividad, Harla México (1997).
- [28] Ying Wang, Dezhen Shen, Yichun Liu, Jiying Zhang, Zhenzhong Zhang, Yinglin Liu, Youming Lu, Xiwu Fan, *Physica E*. 27, 284–289. (2005).

- [29] V.A. Gritsenko, K.S. Zhuravlev, A.D. Milov, Hei Wong, R.W.M. Kwok, J.B. Xu, *Thin Solid Films*. 353, 20-24. (1999).
- [30] Juan Carlos Alonso Huitron, *Materiales Avanzados*, Núm. 4, 7-12. (2005).
- [31] G. Lucovsky and D. V. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (4), (1987).
- [32] Jesús Eduardo Fandiño Armas, Tesis de doctorado, *Estudio de películas delgadas de nitruro de silicio fluorados depositados por IC-RPECVD*.UNAM (2005).
- [33] A. A. Bagaturyants, K. P. Novoselov, A. A. Safonov, J. V. Cole, M. Stoker, A. A. Korkin, *Surface Science* 486 213-225. (2001).

CAPITULO 2: NANOESTRUCUTRAS DE SILICIO

2.1 Técnicas para la obtención de nanoestructuras de silicio

Existen varios métodos para la preparación y obtención de nanoestructuras de silicio, entre las cuáles podemos señalar: implantación iónica [1], pulverización iónica (sputtering) [2], ablación láser [3], ablación iónica (IBE) [4], sol-gel [5], pirolisis láser [6], molecular beam epitaxy (MBE) [7], arco eléctrico (spark processing) [8] y depósito de vapores químicos (CVD) [9], esta última técnica es la que se utilizó en este trabajo de tesis.

2.2 Sistema PECVD utilizado en la obtención de las nanoestructuras de silicio.

Entre las técnicas de depósito de vapores químicos, existe una que es la asistida por plasma directo, conocida por PECVD del inglés “Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition” Algunos autores definen el proceso directo como aquel en el que todos los gases reaccionantes se excitan directamente por el plasma, y el sustrato, sobre el cual se realiza el depósito, está inmerso en la zona donde se genera el plasma. En la figura 2.1 podemos ver una representación esquemática de los reactores típicos empleados en los depósitos de películas delgadas por plasma directo.

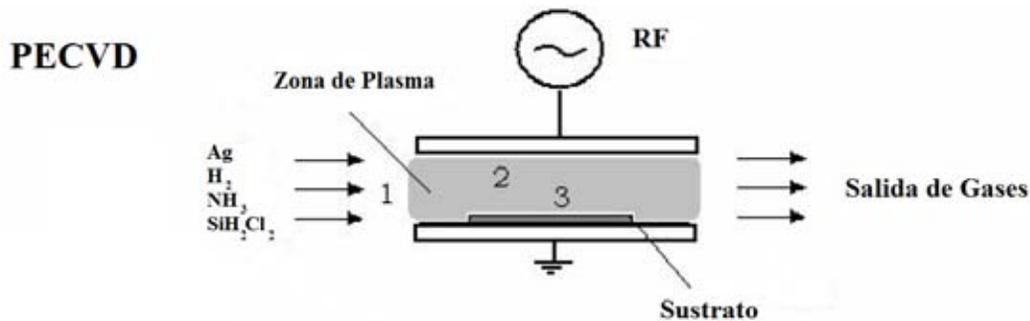


Fig. 2.1. Representación esquemática del reactor de PECVD

Los procesos que tienen lugar en el caso de la figura 2.1 pueden separarse en tres pasos [10]: en primer lugar la introducción de los gases en la cámara, que ocurre por la zona marcada con el número 1, seguido de la excitación por plasma de todos los gases

precursores (zona 2) y el depósito de una película sobre un sustrato caliente inmerso en el plasma (zona 3).

2.3 Confinamiento Cuántico en nanoestructuras de silicio.

Cuando los electrones en un material se encuentran restringidos a moverse en una región muy pequeña del espacio se dice que están confinados, cuando esta región es tan pequeña que es comparable a la longitud de onda asociada al electrón, es cuando comienza a observarse lo que se denomina comportamiento cuántico.

El confinamiento cuántico es una teoría utilizada para tratar de explicar la fotoluminiscencia observada en las nanoestructuras de silicio. Existen diferentes confinamientos cuánticos dependiendo de la simetría de confinamiento, así existen pozos cuánticos, alambres cuánticos y puntos cuánticos [11].

2.4 Revisión del Modelo de Masa Efectiva

El modelo de masa efectiva es un método para aproximar la estructura de bandas de un sólido. La relación del vector de onda de energía del electrón libre está dada por 2-1, asumiendo que se trata un semiconductor de banda prohibida directa los eigenvalores de energía de la ecuación de Schrodinger son [12,13,14]:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mR^2} \quad n=1,2,3\dots \quad (2-1)$$

Los niveles de absorción del excitón dependen de la energía del enlace y del ancho de banda prohibida en la nanopartícula (band gap). En un sólido, la estructura de banda describe una relación continua de $E-k$. En nanopartículas la cuantización de k se vuelve importante, tomando el estado más bajo permitido, entonces el valor de k esta dado por:

$$k^2 = \frac{\pi^2}{R^2} \quad (2-2)$$

Así entonces tenemos que la energía de brecha de la nanopartícula es [14,15]

$$E_{op} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (2-3)$$

Donde m_e y m_h son las masas efectivas del electrón y el hueco respectivamente, E_g es el ancho de banda prohibida del silicio cristalino en bulto, \hbar es la constante de Planck y R es el radio promedio de la nanopartícula.

Capítulo 2

REFERENCIAS

- [1] Garrido-Fernández B., López M., García C., Pérez-Rodríguez A., Morantes J.R., Bonafos C., Carrada M., Claverie A., *J. Appl Phys.*, 91, 2, 798. (2002)
- [2] Khomemkova L., Korsunska N., Yukhimchuk V., Jumayev B., Torchynska T., Vivas-Hernández A., Many A., Goldstein Y., Savir E., Jedrzewski J., *J Lumin.*, 705, 102-103. (2003)
- [3] Inada M., Nakagawa H., Umezu I., Sugimura A., *Mat. Sci. Eng. B*, 101, 283, (2003)
- [4] Zhu X.P., Yukawa T., Hirai M., Suzuki T., Suematsu H., Jiang W., Yatsui K., *Appl Surf. Sci.*, 242, 256-260, (2005).
- [5] Araujo-Andrade C., Espinoza-Bertrán F.J., Jiménez-Sandoval S., González-Hernández J., *Scripta Materialia*. 49, 773, (2003)
- [6] Huisken F., Kohn B., Paillard V., *Appl. Phys. Lett.* 74 3776, (1999).
- [7] Ishikawa Y., Shibata N., Fukasu S., *Appl. Phys. Lett.* 68, 2249, (1996).
- [8] Hummel R. E., Chang S.S., *Appl. Phys. Lett.*, 61, 1965, (1992).
- [9] Park N.M., Kim T.S., Park S.J., *Appl Phys. Lett.* 78, 17 2575, (2001).
- [10] G. Lukovsky and D. V. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5 (4), 2231, (1987).
- [11] C.F. Klingshirn, *Semiconductor Optics* Editorial Springer-Verlag (1995)
- [12] S. Gasiorowicz, *Quantum Physics*, 2nd ed. Wiley, New York, (1996).
- [13] V. A. Belyakov, V. A. Burdov, D. M. Gaponova, A. N. Mikhaylov, D. I. Tetelbaum, and S. A. Trushin, *Physics of the Solid State*, Vol. 46, No. 1, , pp. 27–31, (2004).
- [14] P.F. Trwoga, A.J. Kenyon, and C.W. Pitt, *Journal of Applied Physics*, 83, 7, 3789-3794, (1998).
- [15] R. Rölver, M. Först, O. Winkler, B. Spangenberg, and H. Kurz, *J. Vac. Sci. Technol. A* 24(1), Jan/Feb (2006)

CAPITULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Sistema de Depósito

La preparación de películas delgadas de nitruro de silicio con nanopartículas de silicio embebidas en ella, se realizó mediante la técnica de Depósito de Vapores Químicos Asistido por Plasma Directo (PECVD). La figura 3-1 y 3-2 muestra fotografías del sistema de PECVD utilizado, el cual se encuentra en el laboratorio del Departamento de Materia Condensada y Criogenia del IIM, UNAM. En la figura 3-3 se muestra un esquema del sistema.

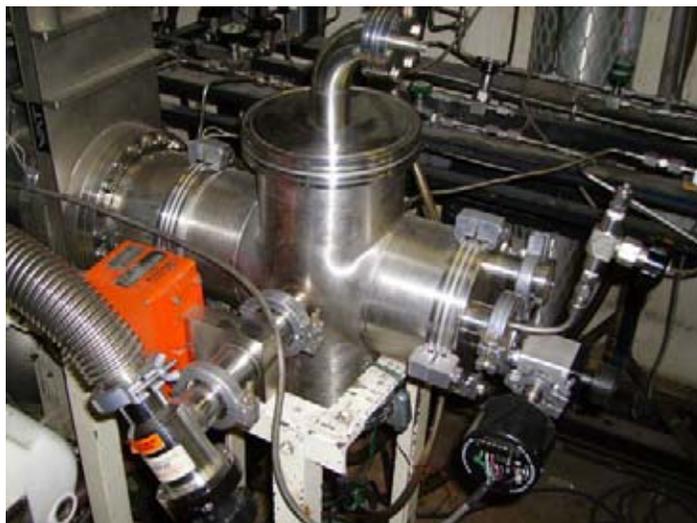


Fig. 3-1 Sistema PECVD

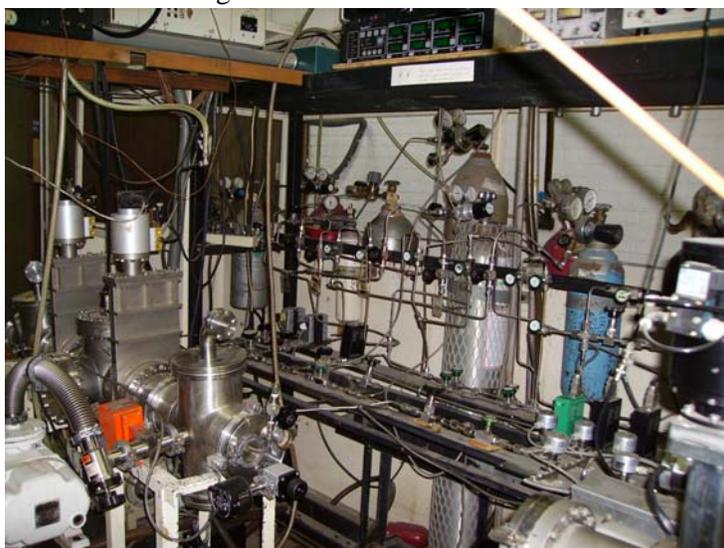


Fig. 3-2 Líneas de gases hacia la cámara PECVD

El sistema lo constituyen una cámara de depósito que se encuentra unida a un sistema de bombas de vacío, este sistema de vacío consta de una bomba mecánica acoplada a otra bomba tipo root, la cuál está conectada a un costado de la cámara a través de una válvula de garganta que permite el control de presiones relativamente altas; otra dos bombas acopladas, una mecánica que sirve de soporte a una bomba turbo molecular, están unidas a la cámara a través de una compuerta neumática, la bomba turbo molecular es capaz de lograr un vacío del orden de 10^{-7} Torr. Estas bombas conforman el sistema de extracción de gases, que generarán el vacío necesario dentro de la cámara de depósito.

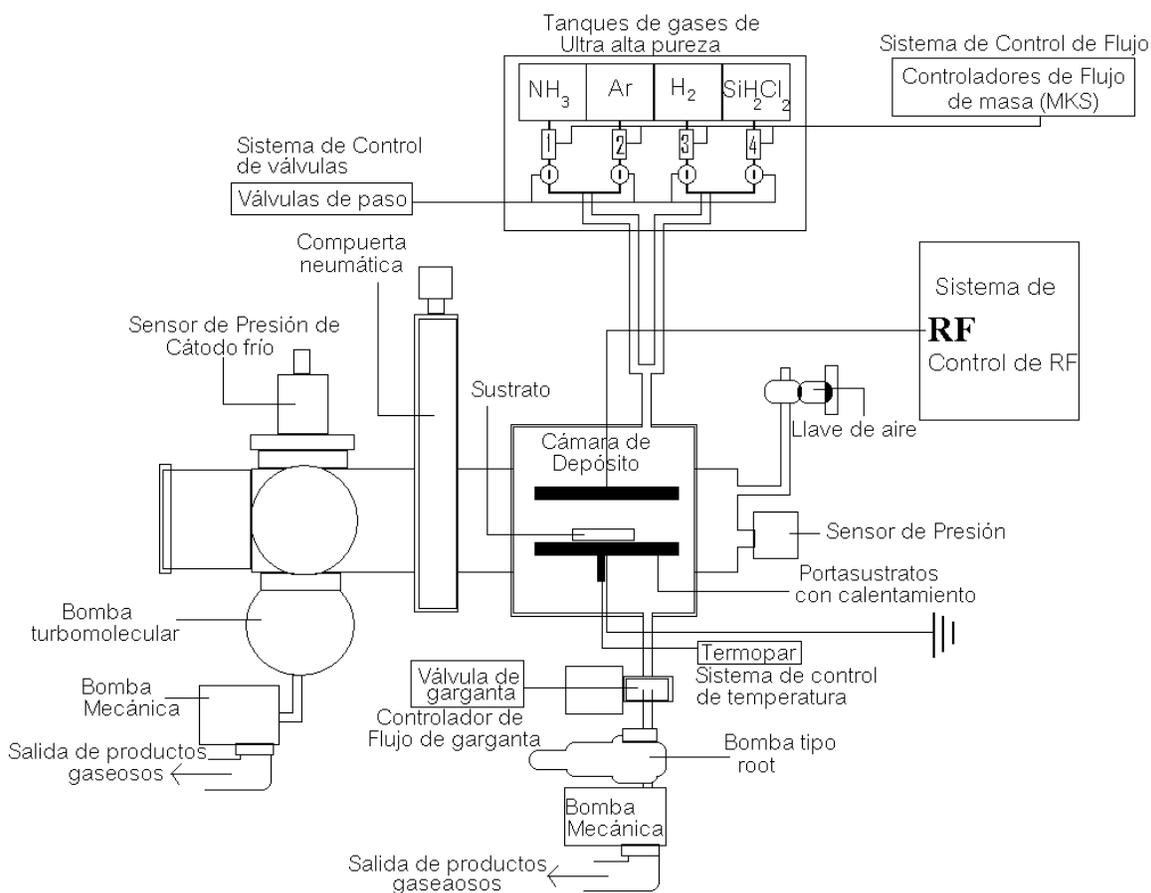


Fig. 3-3 Esquema del sistema de depósito de PECVD

La cámara de depósito en donde son colocados los sustratos está formada por platos paralelos circulares de 150 cm^2 de área que sirven como electrodos y porta sustratos, con una separación entre platos de 1.5 cm. Una fuente de radiofrecuencia (RF) permite la creación del plasma entre los electrodos en la cámara, que son activados por una señal RF de 13.56 MHz., que proviene de una fuente ENI modelo OEM-6AM-1B-21251, que puede

desarrollar una potencia máxima de 700 watts. Además, el sistema cuenta con una resistencia acoplada a un controlador de temperaturas que permite el calentamiento del sustrato hasta la temperatura elegida.

El resto del montaje está conformado por 4 controles electrónicos de flujos de masa MKS, 1 de 0-200 sccm (standard-cubic-centimeter-minute), 2 de 0-100 sccm y 1 de 0-10 sccm, conectadas a una unidad de control, que brindan una alta precisión en el control de las tasas de flujo de gases. Los gases utilizados son introducidos por un costado de la cámara, paralela a los electrodos, por dos líneas diferentes, una para Diclorosilano e Hidrógeno y otra para Amoniacó y Argón. Además medidores de presión absoluta MKS BARATRON y de cátodo frío.

3.2 Sustratos y Limpieza

Las películas delgadas de nitruro de silicio con nanopartículas de silicio embebidas en ellas se depositaron sobre sustratos de cuarzo y silicio (para su caracterización óptica y estructural respectivamente) tipo n (100) con resistividad de 200 ohms-cm (Ωcm), ambos sustratos fueron cortados aproximadamente de un tamaño de 1.5 cm. x 1.5 cm.

Su limpieza estándar se realizó con reactivos químicos de alta pureza, y se utilizaron recipientes únicos para cada reactivo químico, inclusive para el agua; se procuraba lo más posible evitar contaminar los sustratos. Para esto también fue necesario utilizar batas limpias, guates de látex, pinzas y demás aditamentos que evitaran tocar directamente los sustratos.

Pasos seguidos para la limpieza de los sustratos [1,2,3].

- Colocación de ambos sustratos (Silicio y cuarzo) a temperatura ambiente en solución de tricloroetileno y agitado con ultrasonido por 1 minuto.
- Secado por sopladó de nitrógeno seco ultrapuro.
- Colocación de los sustratos en acetona y agitado con ultrasonidos por 1 minuto.
- Nuevamente, Secado por sopladó de nitrógeno seco ultrapuro.
- El cuarzo es depositado en un envase con alcohol izopropílico.

- Y el silicio es sumergido en solución P (300 partes de H₂O y 10 partes de HF) por espacio de 2 minutos para remover el óxido presente en la superficie del silicio.
- Enjuague del silicio con abundante agua desionizada y soplado con nitrógeno.
- Colocación del silicio junto con el cuarzo en el envase con alcohol izopropílico antes de su introducción en la cámara de depósito.
- Soplado con nitrógeno inmediatamente antes de su introducción en la cámara de depósito

3.3 Método de Depósito

Antes de cualquier depósito, se limpiaron los platos paralelos que sirven como electrodos y porta sustratos, sumergiéndolos en ácido fluorhídrico, para remover cualquier contaminante y residuo que pudieran tener, para después ser enjuagados en abundante agua desionizada, hasta eliminar totalmente el ácido y finalmente rociadas con acetona. También fueron limpiadas las paredes de la cámara de depósito con acetona para remover cualquier posible contaminante. Después de este procedimiento de limpieza, se introducían los sustratos, se calentaban a 300° C y efectuaba un vacío en la cámara del orden de 10⁻⁷ torr para evacuar cualquier posible contaminante. Una vez logrado este vacío eran introducidos al interior de la cámara los gases de trabajo hasta alcanzar la presión de depósito que era de 1 o 0.5 torr.

Se emplearon los siguientes gases para la realización de este trabajo, los cuales son de ultra alta pureza y vienen almacenados de fábrica a alta presión:

- Hidrógeno 5.0 (H₂ Linde) -Como diluyente.
- Argón 5.0 (Ar Linde) -Como diluyente y generador de plasma.
- Diclorosilano 5.0 (SiH₂Cl₂ Praxair) -Como fuente de silicio.
- Amoniaco 5.0 (NH₃ Praxair) -Como fuente de nitrógeno.

Se crecieron nanocristales de silicio embebidos en una matriz de nitruro de silicio, con alta eficiencia en fotoluminiscencia. A continuación se enlistan los parámetros experimentales utilizados en todos los depósitos, los cuales se mantuvieron constantes,

utilizando como variables, la tasa de flujo de amoniaco NH_3 , el cual se varió de una tasa de flujo inicial de 5 sccm, aumentando cada 5 sccm hasta una tasa de flujo de 30 sccm, para después aumentar cada 10 sccm hasta una tasa de flujo final de 60 sccm.

- Presión de Cámara igual a 1 Torr y/ó 0.5 Torr (variable)
- Temperatura de sustrato igual a 300°C .
- Potencia de RF de 10 Watts.
- Tiempo de depósito igual a 30 minutos.
- Tasa de Flujo de Argón igual a 50 sccm.
- Tasa de Flujo de Hidrógeno igual a 40 sccm.
- Tasa de Flujo de Diclorosilano 5 sccm.
- Tasa de Flujo de Amoniaco igual a 5 sccm hasta 60 sccm (variable).

También se realizó tratamiento térmico a 3 muestras crecidas sobre sustrato de silicio a 1000°C durante una hora en atmósfera de nitrógeno inmediatamente después del crecimiento de las películas [4] para conocer la respuesta de PL de éstas muestras y se caracterizó con infrarrojo para saber los enlaces presentes después del horneado.

Así mismo se caracterizó a las muestras con FTIR y PL después de 2 meses para conocer su estabilidad química.

3.4 Técnicas de caracterización utilizadas

3.4.1. Perfilometría

La perfilometría es una técnica que se usa para hacer mediciones muy precisas de los espesores de películas delgadas, usualmente a un nivel micrométrico y nanométrico de estas películas.

Para las mediciones se utilizó un instrumento Sloan Dektak IIA, éste aparato puede hacer mediciones verticales desde 10 hasta 65000 nanómetros, y tiene una fuerza de arrastre de la aguja de 10 a 50 mg que es aproximadamente 500 mN. Además cuenta con una cámara montada que permite facilitar la colocación de las muestras [5].

3.4.2. Elipsometría

La Elipsometría es una técnica óptica no destructiva y de no contacto que se utiliza para determinar las propiedades ópticas del material, tal como su propiedad dieléctrica, así como el índice de refracción y grosor de películas delgadas, es usada en una gran variedad de superficies y tiene aplicaciones en diferentes campos como en la microelectrónica, celdas solares, capas biológicas, en superconductividad etc.

Se usó un Elipsómetro de nulidad manual Gaertner L117, equipado con un láser de He-Ne, con una longitud de onda de 632.8 nm, a un ángulo de incidencia de 50°, para medir el grosor y el índice de refracción de las películas delgadas.

3.4.3 FTIR

La técnica espectroscópica de absorción Infrarroja de Transformada de Fourier FTIR, se utiliza para investigar una gran variedad de moléculas, es usada como una técnica no destructiva para obtener información acerca de estructura y propiedades de composición de las películas delgadas, los tipos de enlaces químicos, el contenido de impurezas en las muestras, la densidad o concentración de enlaces químicos en las películas, en especial de los enlaces de hidrógeno [6].

Algunos de los tipos de vibración que puede detectar esta técnica son [6,7,8,9]:

Stretching vibration mode: Modo de vibración de estiramiento

Rocking vibration mode: Modo de vibración oscilante o Balanceo

Breathing vibration mode: Modo de vibración respiratorio

Bending vibration mode: Modo de vibración de torcimiento o Doblamiento

Wagging vibration mode: Modo de vibración de sacudir

Para este tipo de análisis de absorción infrarroja se utilizó el siguiente equipo, un espectrómetro Nicolet 210 operando en un rango de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} con resoluciones de 4 cm^{-1} .

3.4.4 UV-Visible

Mediante la técnica espectroscópica de adsorción UV-Visible, se pueden determinar las propiedades ópticas de las películas delgadas, tales como el índice de refracción, coeficiente de absorción y espesores de las películas delgadas. Los semiconductores tienen una propiedad que es el ancho de banda prohibida o gap (E_g), que se puede determinar por medio de espectros de absorción óptico UV-Vis.

Las mediciones de transmitancia de Ultravioleta-visible (UV-Vis) se realizaron en un rango de 190 a 1100 nm utilizando un espectrofotómetro de doble haz Unicam modelo UV-300, los espectros obtenidos son de transmitancia o absorbancia versus la longitud de onda.

3.4.5 Fotoluminiscencia

Mediante la técnica espectrofotométrica, se pueden hacer los estudios de la eficiencia en la emisión de luz visible, en materiales que se busca que emitan luz, tales como las estructuras de silicio. También los estudios de fotoluminiscencia PL sirven para determinar el rendimiento, las bandas existentes y la naturaleza de las mismas.

Los estudios de Fotoluminiscencia se realizaron con un espectrofluorómetro SPEX FluoroMax, la fuente de excitación empleada por este espectrofluorómetro fue una lámpara de Xe a una longitud de onda $\lambda = 325$ nm. El tipo de análisis fue obtener espectros de emisión de PL. La anchura a media altura de las emisiones (FWHM, full width at half maximum) se utiliza en la literatura como descripción de los espectros.

3.4.6 HRTEM

La microscopía de alta resolución (HRTEM), es una técnica que determina la cristalinidad y defectos estructurales de las muestras analizadas, amorfas y nanocristalinas, además se puede obtener la estructura y el tamaño promedio del nanocristal, la información obtenida es por medio de imágenes. HRTEM es una técnica intrusiva, ya que las muestras se tienen que adelgazar para que los haces de electrones puedan atravesar dicha muestra.

Las mediciones de microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRTEM) se realizaron utilizando un microscopio con un cañón de emisión de campo (JEM-2010 F), el cual opera a 200 kV, con una aberración esférica de 0.5 mm y una resolución punto a punto de 1.9 Å. Las muestras para HRTEM fueron adelgazadas mecánicamente. Posteriormente la transparencia fue obtenida mediante un haz de iones de argón en un equipo tipo “ion milling” a 4.5 kV. Las imágenes de HRTEM fueron grabadas en situ con una cámara CCD y tratadas digitalmente con ayuda del programa “Digital micrograph”.

Capítulo 3

REFERENCIAS

- [1] G. Santana et. al. *Phys. stat. sol. (c)* 2, No. 10,3698-3701 (2005)
- [2] Jesús Eduardo Fandiño Armas, Tesis de doctorado, *Estudio de películas delgadas de nitruro de silicio fluorados depositados por IC-RPECVD*.UNAM (2005).
- [3] Ernesto Pichardo Pedrero, Tesis de maestría, *Películas delgadas de SiO₂ impurificadas con fluor depositadas por plasma para aplicaciones en microelectrónica*. UNAM (2001)
- [4] A. Benami et al. *Nanotechnology*. 18, 155704 (5pp) (2007)
- [5] Perfilometro Sloan Dektak IIA, Manual.
- [6] F. Ay, A. Aydinli, *Optical Materials*. 26, 33–46, (2004)
- [7] G. Lucovsky and D.V. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 5, 2233,(1987).
- [8] H. Liu, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 40 pp 44-48. (2001)
- [9] T. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 42 (2003) pp. L 1119–L 1122.

CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Resultados de Fotoluminiscencia

En todas las muestras, se observó a simple vista una fotoluminiscencia intensa. En la figura 4-1 se puede observar con un color verde amarillo la emisión de fotoluminiscencia de nanopartículas de silicio embebidas en una película de nitruro de silicio depositada sobre cuarzo.



Fig. 4-1. Fotografía que muestra la emisión de fotoluminiscencia de nanopartículas de silicio embebidas en nitruro de silicio depositada sobre un sustrato de cuarzo.

En la figura 4-2 y 4-3 se pueden observar los espectros de fotoluminiscencia y sus deconvoluciones, para muestras que variaron la tasa de flujo de amoniac, de 5 sccm hasta una tasa de flujo de 25 sccm y de 30 sccm hasta 60 sccm respectivamente. Los espectros se encuentran en un rango entre 360 a 800 nm. Como se puede observar, dichos espectros muestran varias bandas de emisión en diferentes zonas, todos ellas ubicadas en la región del visible. Para el análisis y descripción de la variación de la fotoluminiscencia con la relación de diclorosilano-amoniaco se asumió como emisión principal al pico más intenso [1, 2,3,4].

Para la muestra con una tasa de flujo de 5 sccm de amoniaco, se observan dos bandas de emisión. La banda en el rojo (banda R) que tiene un máximo y está ubicado a 649 nm, con una energía equivalente de 1.9 eV. Este espectro tiene una FWHM de 0.48 eV, y una banda más pequeña ubicado en la región verde (banda V). La intensidad relativa de fotoluminiscencia de esta muestra fue la más baja.

En la muestra que tiene una tasa de flujo de amoniaco de 10 sccm se puede ver cuatro bandas, una banda en el naranja (banda N) apreciablemente intensa, también surgió otro pico y un hombro más pequeño, que se ubican en la región violeta (banda Vi) y azul (banda A) respectivamente. El pico principal (pico más intenso) alcanza un máximo que cae en la región verde del espectro y se ubica a 539 nm con energía de 2.3 eV, éste espectro tiene una FWHM de 0.62 eV.

Para una tasa de flujo de 15 sccm de amoniaco, se pueden observar nuevamente cuatro bandas. La banda naranja disminuye de intensidad, ubicándose casi en la misma posición, la banda verde tiene un máximo en 2.24 eV, siendo el pico más intenso y corriéndose ligeramente a 552 nm, manteniendo casi la misma intensidad. La banda azul aumenta de intensidad notablemente. Se mantuvo la banda que cae en la región violeta (banda Vi) y el FWHM de este espectro fue de 0.7 eV.

Con una tasa de flujo de 20 sccm de amoniaco, reaparece la banda roja en este espectro de fotoluminiscencia, con la banda verde, la banda Vi y la banda azul, que alcanza la máxima intensidad ubicándose en 482 nm y con una energía de 2.5 eV. La FWHM fue de 0.65 eV. Solo se puede apreciar un cambio en las intensidades de las bandas azul y verdes. En la muestra anterior el pico verde era más intenso, ahora en esta muestra el pico azul es el más intenso, también se observa que hay una ligera separación de estos picos.

Para la muestra con una tasa de flujo de 25 sccm de amoniaco, se puede observar que aparecen 5 bandas de emisión: una banda naranja, dos bandas que caen en el verde, (verde I y verde II), banda azul y una banda violeta. Las bandas verde I, verde II y azul aumentaron de intensidad. El pico principal tiene un máximo a 2.49 eV que corresponde a la banda verde II. También se observa que los picos ubicados en las bandas azul y verde I tienen casi la misma intensidad, ubicados simplemente a lados opuestos del pico principal. Su FWHM es de 0.73 eV.

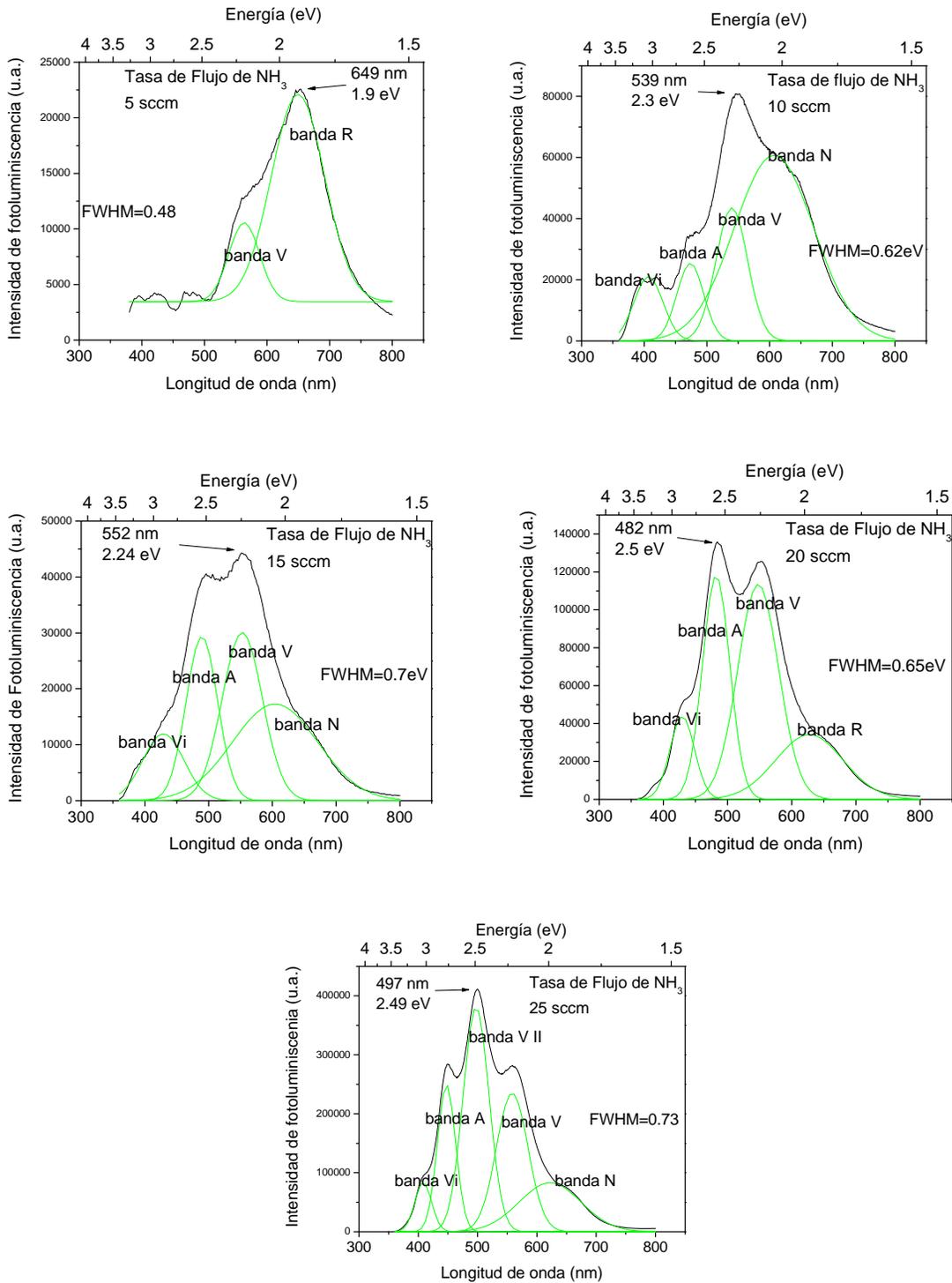


Fig. 4-2 Espectros de fotoluminiscencias y sus deconvoluciones encontradas en función de la tasa de flujo de amoniaco de 5 sccm hasta 25 sccm.

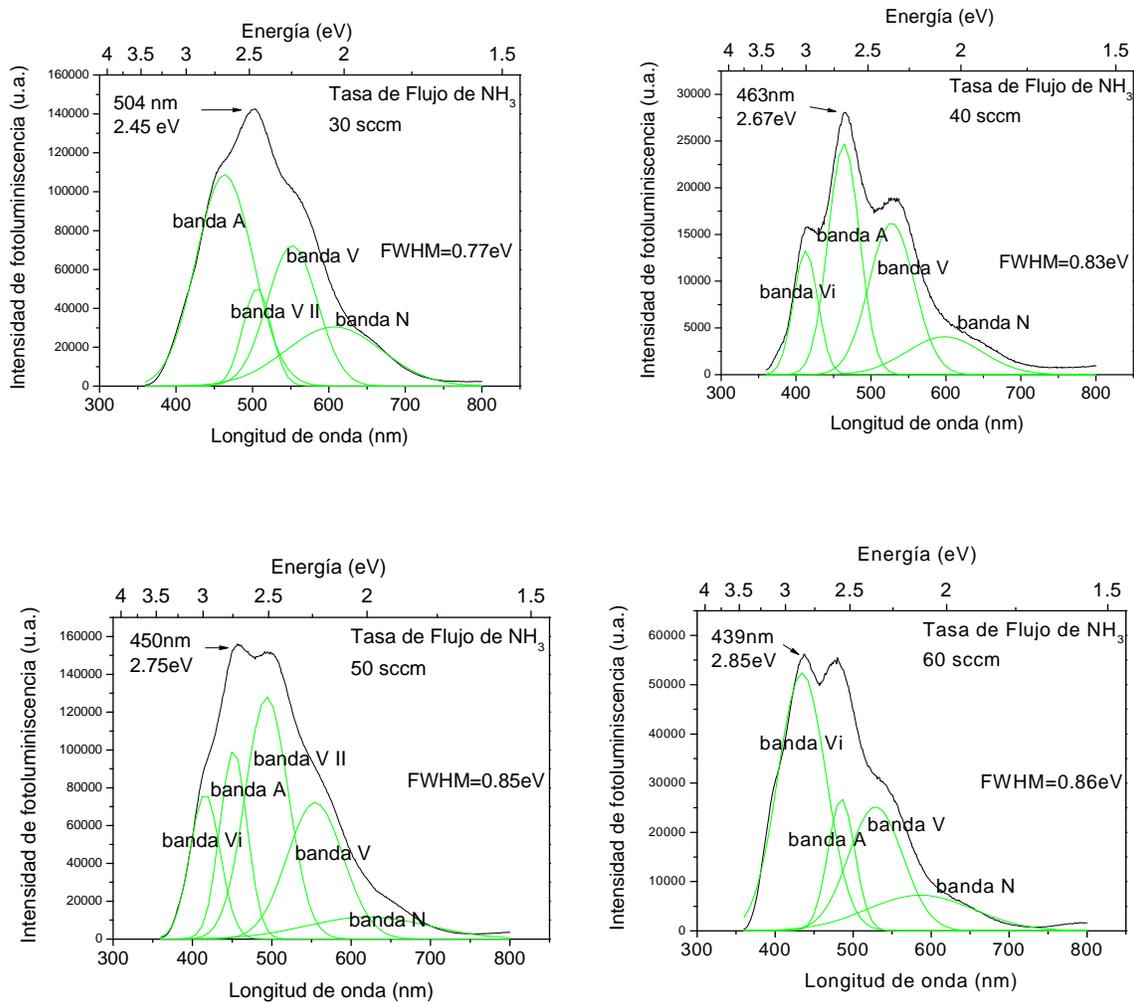


Fig. 4-3 espectros de fotoluminiscencias y sus deconvoluciones encontradas en función de la tasa de flujo de amoníaco de 30 sccm hasta 60 sccm.

La muestra crecidas con una tasa de flujo de 30 sccm de amoníaco presentan 4 bandas, desapareciendo la banda de emisión en el violeta. El pico ubicado en la banda verde II se mantiene como el más intenso, teniendo su máximo a 2.45 eV, y los dos picos ubicados en las bandas azul y verde I ahora se encuentran más cercanos al pico principal. Con la deconvolución se puede apreciar que la banda azul aumenta ligeramente de intensidad en comparación con la banda verde. La ubicación de la banda de emisión verde II fue a 504 nm y su FWHM del espectro fue de 0.77 eV.

Con una tasa de flujo de 40 sccm de amoniaco, se empieza a apreciar el cambio de ubicación del pico principal de fotoluminiscencia. Para el primer espectro, su pico principal de PL se encontraba en la banda roja, en los subsecuentes espectros de PL, los picos principales se ubican en las bandas verdes, pero en esta muestra se puede apreciar que su pico principal de fotoluminiscencia se encuentra en la banda azul a 2.67 eV, quedando el pico de la banda verde a un costado con menos intensidad. La banda azul se ubica a 463 nm, teniendo un ancho del espectro FWHM de 0.83 eV.

En las muestras crecidas con una tasa de flujos de 50 sccm de amoniaco, se observa que se mantienen las mismas bandas, apareciéndose nuevamente la banda verde II con una mayor intensidad, casi igual a la banda azul. El pico principal esta vez se ubica en la banda azul y tiene un máximo a 2.75 eV es decir en 450 nm. La anchura del espectro a media altura FWHM es de 0.85 eV.

La muestra que tuvo la mayor tasa de flujo de amoniaco, que fue de 60 sccm, muestra dos picos localizados en las bandas de emisión del violeta y el azul, además otras dos bandas en el verde y el naranja. La banda violeta surgió como la más intensa, teniendo ahora un máximo a 2.85 eV. Su anchura a la mitad de la altura FWHM fue de 0.86 eV.

Tasa de Flujo de amoniaco (sccm)	FWHM (eV)
5	0.48
10	0.62
15	0.70
20	0.65
25	0.73
30	0.77
40	0.83
50	0.85
60	0.88

La primera muestra crecida con una tasa de flujo de amoniaco igual a 5 sccm, fue la única que presentó una banda con cierta intensidad en el rojo, reapareciendo la banda roja ahora mucho menos intensa en la muestra con una tasa de flujo de 20 sccm de amoniaco y desapareciendo totalmente para las siguientes muestras. De la tasa de flujo de 20 sccm de amoniaco en adelante todas las demás muestras tuvieron bandas en el naranja, verde, azul y violeta con diferentes intensidades. Así hemos visto que el aumento de la tasa de flujo de amoniaco permite el surgimiento de diferentes tipos de bandas de emisión con diferentes intensidades, aspecto este, que representa uno de los

Tabla 1. Se muestra la anchura a media altura (FWHM) en función de la tasa de flujo de amoniaco

principales objetivos de este trabajo.

De los resultados anteriores se puede observar que las muestras que poseen una mayor intensidad en su fotoluminiscencia ocurre para tasas de flujo de 25, 30 y 50 sccm de amoniaco, así no necesariamente grandes cantidades de amoniaco pueden resultar en intensidades altas de fotoluminiscencia.

La anchura a media altura FWHM en los espectros de PL, fue aumentando de 0.48 eV para la primera muestra hasta un valor de 0.86 eV para la última, como se muestra en la tabla 1, así se aprecia que el aumento de la tasa de flujo de amoniaco influye en el ensanchamiento de los espectros. Esto de acuerdo a lo reportado en la literatura puede ser debido a una mayor distribución en los tamaños promedio de la nanopartículas de silicio embebidas en la matriz de nitruro de silicio, [5, 6, 7].

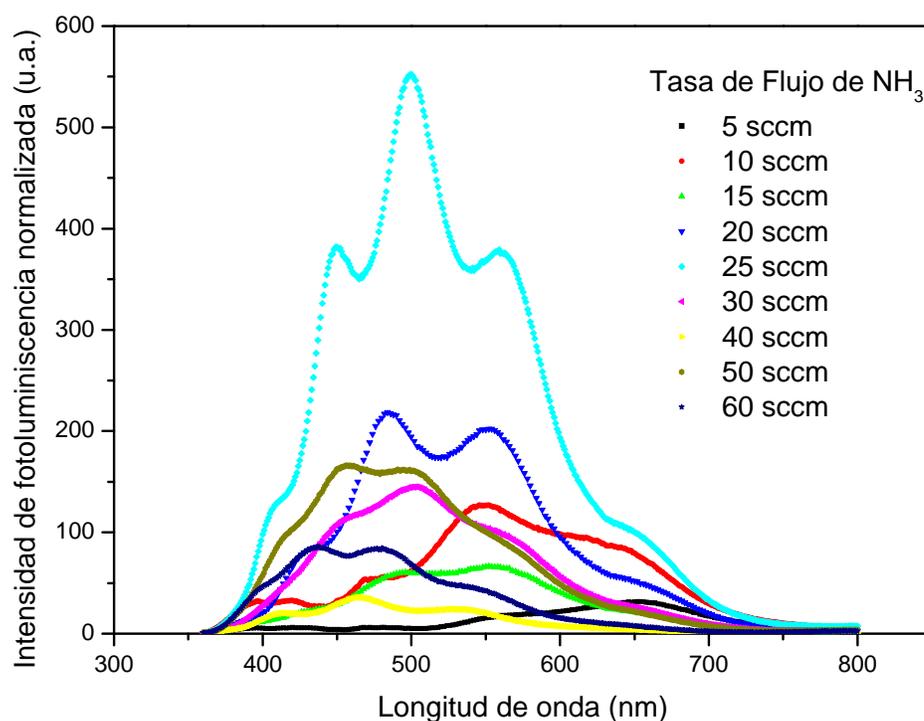


Fig. 4-4 Espectros de PL Normalizada a su espesor donde se puede apreciar la ubicación del pico principal de PL en diferentes posiciones y la variación de sus intensidades al variar la tasa de flujo de amoniaco

Se a descrito y visto en los espectros de PL, que los picos principales de PL se trasladan a longitudes de onda más cortas al aumentar la tasa de flujo de amoniaco; de acuerdo al modelo del confinamiento cuántico, esto ocurre cuando el tamaño de las nanopartículas es reducido. También los espectros tienen diferentes estructuras (variación en los semianchos, posición de los picos y diferentes intensidades de fotoluminiscencia), según Trwoga junto con otros investigadores esto ocurre cuando hay una distribución de tamaños en las nanopartículas [5, 8, 9, 10, 11].

Como la velocidad crecimiento se vio afectada producto de la variación en la tasa de flujo de amoniaco, las muestras no tuvieron crecimiento uniforme, es decir se obtuvieron diferentes espesores para igual tiempo de crecimiento, por lo cual fue necesario normalizar la intensidad de fotoluminiscencia con su espesor respectivo para cada muestra. En la figura 4.4 se puede apreciar y comparar las intensidades normalizadas, se puede notar inmediatamente que la muestra con una tasa de flujo de 25 sccm de amoniaco fue la más intensa. También se observa una variación en la posición de los picos principales en casi todo el espectro del visible. La intensidad de fotoluminiscencia entonces podría deberse a varios factores, uno de ellos sería a la densidad de nanopartículas dentro de la matriz de nitruro de silicio [5, 8, 9, 10, 11] y la otra a su estado de pasivación superficial, las cuales serían afectadas por la variación en la tasa de flujo de amoniaco [12, 13, 14, 15, 16]

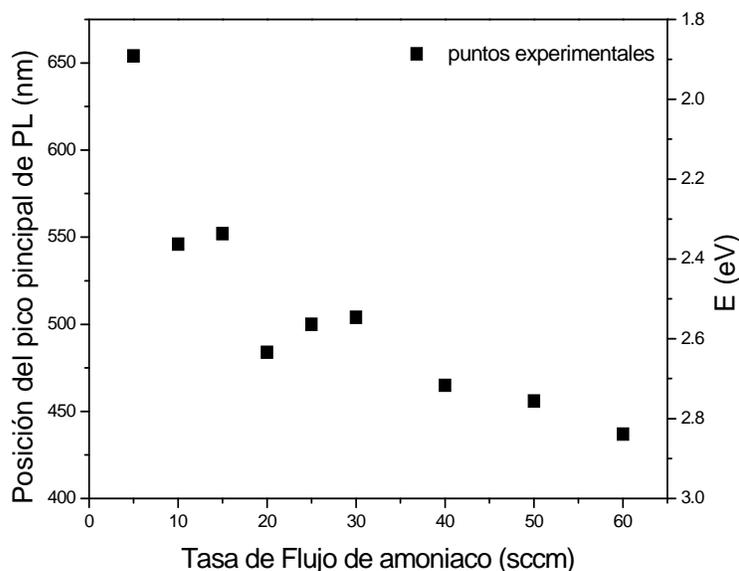


Fig. 4-5 Gráfica que muestra la posición del pico principal de PL en nm y eV de cada muestra en función de la tasas de flujo de amoniaco.

En la gráfica 4.5 se puede apreciar claramente el corrimiento hacia el azul del pico principal de PL, lo cual nos indica que de alguna manera el aumento en la tasa de amoniaco provoca una disminución en los tamaños promedios de las nanopartículas, si damos por cierto que nuestra emisión se debe a efectos de confinamiento cuántico.

Si como se asumió en los primeros capítulos y consideramos que tanto la intensidad de los picos, así como su posición están dados por efectos de confinamiento cuántico de los electrones en los nanocristales de silicio embebidos en la matriz de nitruro de silicio, del gráfico 4-5 y utilizando la formula 2-3, se podrían estimar los tamaños promedios de los nanocristales en función del flujo de amoniaco. La constante de confinamiento utilizada para este cálculo es de 11.8 reportada por Kim *et al.* y Santana *et al.* [6, 7].

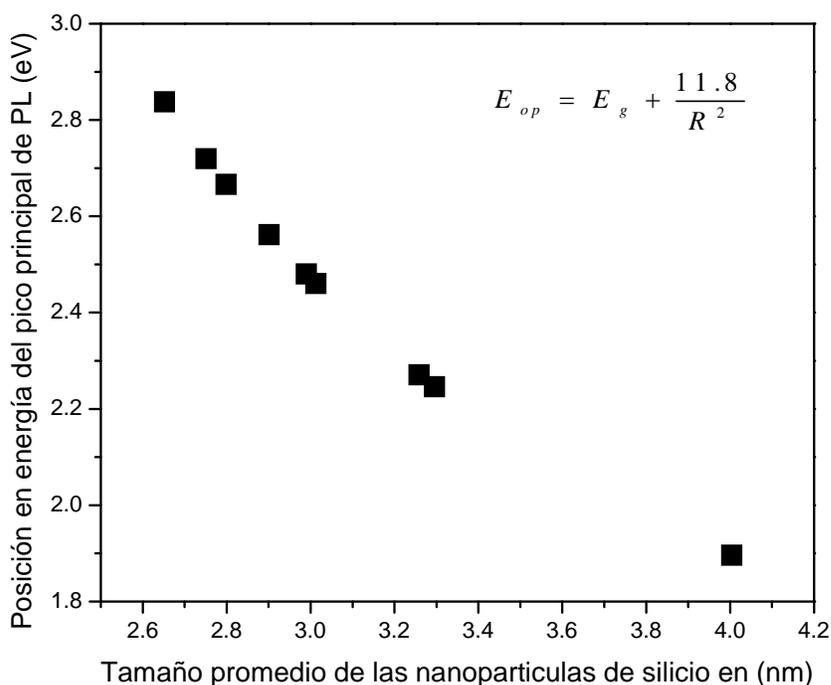


Fig. 4.6 Tamaño promedio de las nanopartículas de silicio embebidas en la matriz de nitruro de silicio calculas según el modelo de confinamiento cuántico

Si cada energía asociada a cada pico le podría corresponder un tamaño promedio de las nanopartículas según la teoría de confinamiento cuántico, entonces el tamaño de las nanopartículas se estaría reduciendo desde 4 nm hasta 2.6 nm al aumentar la tasa de flujo

de amoniaco, esto explicaría la ubicación de los picos a longitudes de onda menores (figura 4-6).

4.2 Resultados por Perfilometría y Elipsometría

La tabla 2 muestra los resultados obtenidos del índice de Refracción (n) y la tasa de depósito al variar la tasa de flujo de amoniaco. Para obtener dicha tasa de depósito, simplemente se dividió el espesor de las películas medidas por perfilometría entre el tiempo de depósito.

Muestra	Flujo de NH_3 (sccm)	Tasa de Depósito (nm/min)	Índice de Refracción n
F1s	5	26.4	1.613
F2s	10	22.8	1.782
F3s	15	23.8	1.82
F4s	20	24.1	1.787
F5s	25	23.1	1.83
F6s	30	36.3	1.749
F7s	40	23.0	1.75
F8s	50	31.3	1.761
F9s	60	24.5	1.727

Tabla 2. Se muestran la tasa de depósito y el índice de refracción encontrados al variar la tasa de flujo de amoniaco

Se puede observar en la tabla 2, que al aumentar la tasa de flujo de amoniaco, el índice de refracción de todas las muestras se mantuvo por debajo del que corresponde al nitruro de silicio estequiométrico que tiene un valor reportado entre 1.95 y 2.05 [17], lo cual es indicativo de un alto contenido de nitrógeno [18]. El índice de refracción de todas las muestras crecidas se mantuvo en un rango de entre 1.613 a 1.83. La muestra con el mayor índice de refracción coincidió, con la de mayor intensidad en el espectro de fotoluminiscencia, lo cual puede ser asociado a una mayor cantidad de silicio en forma de nanopartículas. La muestra que tuvo un índice de refracción más bajo de 1.613, fue para aquella que tuvo el flujo de amoniaco más bajo, ésta muestra tuvo la fotoluminiscencia menos intensa de todas; también fue la más porosa y se le observó una mayor oxidación, lo cual fue observado por FTIR. Al aumentar el flujo de amoniaco se esperaba que el índice

de refracción aumentara, pero solamente se observó esta tendencia en las primeras cinco muestras, para después mantenerse casi constante.

Las velocidades de depósito fueron relativamente altas, todas las muestras tuvieron un tasa de depósito arriba de 22 nm/min, sin embargo, aquí no se pudo observar ninguna tendencia. La muestra que tuvo una mayor tasa de depósito de 36.3 nm/min fue aquella, para la cual se introdujo una tasa de flujo de 30 sccm de amoníaco, no obstante, esta muestra no fue la más intensa en su fotoluminiscencia. La tasa más baja de depósito con 22.8 nm/min fue para la segunda muestra con una tasa de flujo de amoníaco de 10 sccm, esta muestra tuvo una emisión de PL relativamente buena.

4.3 Resultados por FTIR

Los espectros de absorción de FTIR de las películas crecidas con diferentes tasas de flujo de amoníaco se muestran en la figura 4-7. Todos los espectros muestran la banda principal de absorción de las películas de nitruro de silicio, relacionadas al enlace de Si-N, el cual se encuentra en aproximadamente en 885 cm^{-1} y le es asignado al modo de vibración de estiramiento (*Stretching*). A esta banda se le advierte un pequeño hombro localizado en $\sim 1180\text{ cm}^{-1}$, se observa que va creciendo conforme aumenta el flujo de amoníaco, a este se le puede relacionar con el enlace de N-H teniendo un modo de vibración de doblamiento (*Bending*). Dos picos más que se pueden observar en las gráficas de absorbancia, los cuales corresponden a los enlaces de hidrógeno; uno colocado en $\sim 2190\text{ cm}^{-1}$, el cual es asignado a un modo de vibración de estiramiento de Si-H y otro en aproximadamente 3370 cm^{-1} , al cual le es asignado un modo de vibración del estiramiento de N-H [19,20,21].

Se puede ver que los picos de los enlaces de doblamiento N-H y del enlace de estiramiento Si-N, se incrementan conforme se incrementa la tasa de flujo de amoníaco y no hay un cambio significativo en su posición. Así mismo los picos de vibración, que contiene los enlaces de hidrógeno de estiramiento N-H, se observa que también aumentan al aumentar el flujo de amoníaco, sin embargo los picos relativos a los enlaces de Si-H, no parecen aumentar en la gráfica de FTIR de absorción.

Para las muestras con tasas de flujo de 5 sccm y 60 sccm de amoniaco se pudieron observar otros picos adicionales, los cuales pueden ser relacionados a enlaces de Si-Cl Y Si-N [22, 23, 24].

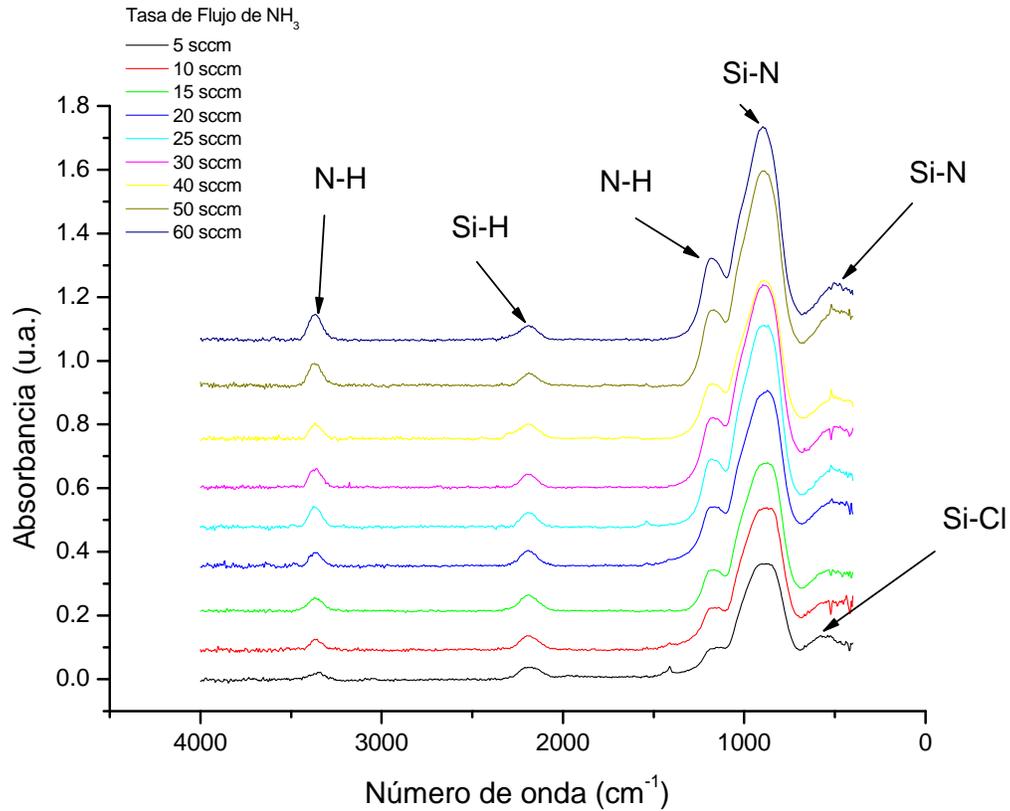


Fig. 4-7 Espectros de absorción de FTIR para diferentes tasas de flujo de NH_3 , de películas de nitruro de silicio depositadas por PECVD

Para conocer la concentración de los enlaces de Si-H y N-H de las películas, se calculó primeramente el área de los picos de dichos enlaces del espectro de FTIR de absorbancia y usando esta área se procedió a calcular la concentración con la siguiente expresión.

$$C_i = \frac{2.303}{t} K_i \int \alpha(\omega) d\omega \quad (5-1)$$

Donde t es el espesor de la película, $\int \alpha(\omega) d\omega$ es el área de las bandas de absorción, en función del número de onda ω para el pico $i = \text{Si-H, N-H}$; $\alpha(\omega)$ es el coeficiente de

absorción, K_i es una constante empírica, que tiene los siguientes valores para cada enlace específico, $i=\text{Si-H}$, $K_{\text{Si-H}}= 7.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ y $i=\text{N-H}$, $K_{\text{N-H}}= 8.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ [20, 21]. En la figura 4-8 podemos ver las concentraciones encontradas en función de la razón R de $\text{NH}_3/\text{SiH}_2\text{Cl}_2$. Se puede observar que en el caso de los enlaces de N-H, hay un aumento de la concentración de estos enlaces como se había visto en el gráfico 4-7. Para el caso de los enlaces de Si-H la tendencia observada es a una disminución con una ligera saturación de la concentración para altas tasas de flujo de amoníaco.

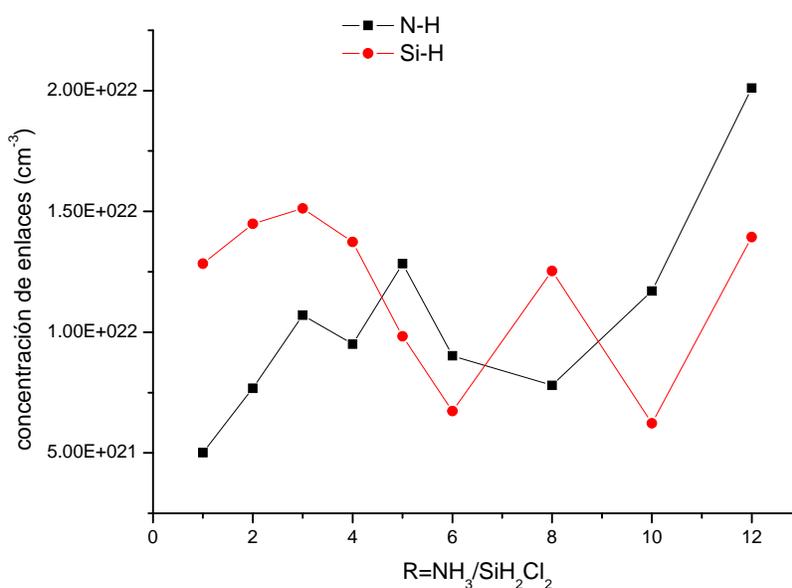


Fig. 4-8 Concentración del Hidrógeno en los enlaces de N-H, Si-H y N-H+Si-H como una función de R

La concentración de los enlaces de N-H y Si-H se puede explicar en términos de la estabilidad química de las películas. Cuando el amoníaco se incrementa hay un incremento en la incorporación de los enlaces de N-H, esto debería esperarse ya que la concentración de NH_x y especies relacionadas generadas en el plasma se incrementa.

Las películas crecidas con menor tasa de flujo de amoníaco presentan menos enlaces de N-H como se puede ver en la figura 4-8. Por ejemplo para la tasa de flujo de 5 sccm de amoníaco se tiene menos hidrógeno atómico disponible dentro de la cámara de depósito, lo cual puede favorecer una mayor incorporación de cloro a la película como se puede

apreciar en el espectro de infrarrojo y además la película queda con menos enlaces de hidrógeno-nitrógeno. Los enlaces de cloro aunque son más fuertes que los enlaces de hidrógeno, traen degradación a la película, ya que son fácilmente hidrolizables cuando son expuestas a la humedad del medio ambiente incorporando oxígeno e hidrógeno en las películas formando enlaces del tipo Si-OH [25] y haciéndolas porosas.

Un incremento de la tasa de flujo de amoníaco genera un incremento de hidrógeno dentro de la cámara de depósito reduciendo la incorporación de los enlaces de los átomos de cloro con el silicio, como se puede ver en el pico de respiración Si-N en el espectro de FTIR de la figura 4-7 para una tasa de flujo de 60 sccm de amoníaco. Al parecer este incremento de amoníaco genera una mejor pasivación del silicio el cual mejora la estabilidad de la película e incrementa la fotoluminiscencia de las muestras. Así, los nanocristales de silicio con intensa luminiscencia dentro de la matriz de silicio son pasivados con nitrógeno e hidrógeno, mostrando los resultados que la mejor pasivación se obtiene para tasas de flujo de, 25, 30 y 50 sccm de amoníaco.

Se puede observar que para las muestras que tuvieron la mayor fotoluminiscencia, estas películas presentaron una menor cantidad de enlaces de Si-H y una mayor cantidad de enlaces de N-H, como se puede apreciar en las muestras con tasas de flujo de 25, 30 y 50 sccm de amoníaco. Así podríamos suponer que la intensidad de fotoluminiscencia se podría deber a la densidad de nanopartículas y a la pasivación de estas a partir de enlace Si-N-H, donde el Si esta relacionado a la superficie de la nanopartículas.

4.4 Resultados de UV-Visible

Para obtener la energía de brecha óptica (optical band-gap) para semiconductores amorfos se utiliza muy comúnmente la gráfica de Tauc; dicha energía de brecha óptica E_g se determina graficar el coeficiente de absorción α contra la energía de los fotones incidentes $h\nu$, usando la siguiente relación [26, 27, 28].

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (5-2)$$

En el que B es un factor independiente de ν , y a partir de la extrapolación de la parte lineal de la curva, se puede obtener E_g en la intercepción del eje de las abscisas de $(\nu h\alpha)^{1/2}$ vs $h\nu$. El coeficiente de absorción se determina de la siguiente ecuación [29].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T} \quad (5-3)$$

Donde d es el grosor de la película y T es la transmitancia obtenida en %.

Se realizaron mediciones de transmitancia para la muestra crecida sobre cuarzo y que tuvo la mayor emisión de PL (tasa de flujo de 25 sccm), la cual se utilizó para realizar una gráfica de Tauc. En la figura 4-9 a) podemos observar dos bordes distintos de absorción. El borde de absorción (zona lineal del gráfico de Tauc) situado a mayor energía puede corresponder a la banda prohibida de la matriz de nitruro de silicio con un valor de 3.49 eV; el otro borde que puede observarse en la región del azul con un valor de 2.64 eV, podría corresponder al pico principal de PL de la figura 4-9 b), lo cual podría estar asociado al ancho de banda prohibida efectivo de las nanopartículas de silicio embebidas dentro de la matriz de nitruro según la expresión 2-3.

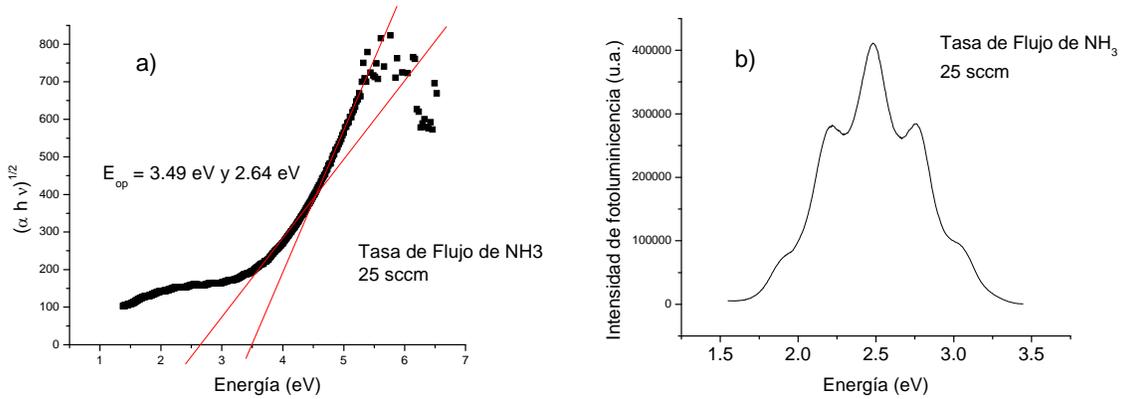


Fig. 4-9 a) Gráfica de Tauc para una tasa de flujo de 25 sccm de amoníaco y b) su espectro de fotoluminiscencia

4.5 Resultados por HRTEM

Como se había mencionado en la sección 4-1, de acuerdo al modelo de confinamiento cuántico, la posición de los picos de Fotoluminiscencia pueden ser asociados al tamaño promedio de las nanopartículas de silicio (nc-Si), si $E_{op}(eV) = E_g + C/R^2$ de acuerdo al modelo de masa efectiva, como se mencionó anteriormente, donde E_g es la energía de brecha prohibida del silicio cristalino en bulto, R es el radio promedio de la nanopartícula y C es un parámetro de confinamiento cuántico. Usando la siguiente expresión [6,7,30]:

$$E_{op}(eV) = 1.16 + \frac{11.8}{R^2} \quad (5-4)$$

Podríamos estimar el tamaño promedio de las nanopartículas. Para la primera muestra con un flujo de amoníaco de 5 sccm, tenemos que el tamaño promedio sería de 3.99 nm; para la muestra que tiene su máximo en el violeta, con una tasa de flujo de 60 sccm de amoníaco, el tamaño promedio de las nanopartículas o puntos cuánticos serían de 2.64 nm. Lo anterior ya fue mostrado en el gráfico 4-6.

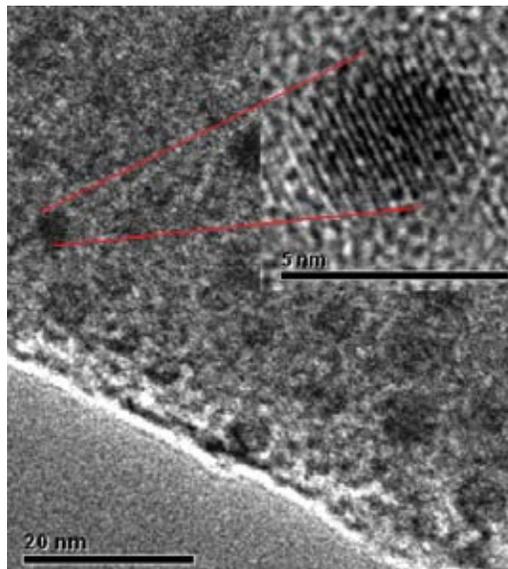


Fig. 4-10. Imágenes de HRTEM de nanocristales de silicio.

La figura 4-10 muestra imágenes de nanocristales de silicio dentro de una película de nitruro de silicio tomadas por un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM). Los nanocristales aparecen como puntos oscuros y el substrato de

silicio como una región gris. Se muestra también un acercamiento a una nanopartícula mostrando su cristalinidad. El tamaño promedio calculado de acuerdo a la teoría de confinamiento cuántico está en muy buen acuerdo con lo observado por HRTEM.

Como el pico de la primera muestra está localizado en la región roja del espectro y en la última muestra se ubica en la bandada violeta, esto es explicado como el resultado de una reducción del tamaño promedio de los nanocristales de silicio embebidos en la matriz de nitruro de silicio. Así, el pico violeta de PL es el resultado de la disminución del tamaño de la nanopartícula incrementando su ancho de banda.

El hecho de que el color y la posición de los picos de PL puedan ser controlados en el rango de 400 a 700 nm, por medio de ajustar la tasa de flujo de amoniaco-diclorosilano, indica; según el modelo de confinamiento cuántico, que el tamaño promedio de los nanocristales debería ser sensitivo a la dilución del NH_3 .

4.6 Resultados de FTIR y PL de las muestras tratadas Térmicamente

A varias muestras de silicio, se les realizó tratamiento térmico a 1000° centígrados en atmósfera de nitrógeno por un tiempo de una hora, para ver el comportamiento de los enlaces que contienen hidrógeno, tales como N-H y Si-H. También se realizaron estudios de fotoluminiscencia a las mismas muestras, como se muestra en la figura 4-11.

Podemos ver en todos los espectros de FTIR de la figura 4-11, que desaparecieron los picos de los enlaces de estiramiento de N-H ubicado en 3370 cm^{-1} , también los picos de los enlaces de Si-H de estiramiento ubicado en 2190 cm^{-1} y el pico del enlace de N-H de doblamiento ubicado en 1180 cm^{-1} . Este último enlace quedó oculto por la banda de Si-N de estiramiento ubicada en 885 cm^{-1} , en la muestra con una tasa de flujo de 30 sccm de amoniaco podemos ver un hombro a 1080 que corresponde al enlace de Si-O.

Los espectros de fotoluminiscencia, muestran que para el primer espectro con una tasa de flujo de 15 sccm de amoniaco, el pico original que se tenía en la muestra sin tratamiento térmico localizado en 552 nm, al realizarse el tratamiento térmico, este pico principal ahora se situó en longitudes de onda más grandes, colocándose en 606 nm, ubicándose en la banda naranja, la intensidad de su fotoluminiscencia disminuyó. Esto puede ser debido a un proceso de nucleación y coalescencia, provocando un aumento en el

tamaño promedio de los nanocristales, así como pérdida de pasivación por efusión de hidrógeno de las películas.

Para la siguiente muestra con una tasa de flujo de amoníaco de 30 sccm, al ser horneada a 1000° C, notamos que su pico se ubicó en la banda violeta, localizándose ahora en 421 nm a diferencia de su similar sin tratamiento que lo tenía a 503 nm, este espectro aumentó su intensidad relativa de fotoluminiscencia. Aquí, de acuerdo a la estructura mostrada en el espectro de FTIR, hubo un proceso fuerte de oxidación (hombro a 1080 cm⁻¹) de la muestra, creándose dobles enlaces de silicio oxígeno responsables de la emisión débil en la región azul violeta, lo cual ha sido ampliamente reportado, así se tiene ahora al oxígeno como pasivador [6,7,30]. Por otro lado la alta efusión de hidrogeno y cloro durante el proceso de tratamiento térmico provoca que haya un fuertes proceso de nucleación de los átomos de silicio que quedan con enlaces sueltos muy cercas uno del otro creándose así nuevas nanopartículas de silicio de tamaño muy pequeños que contribuyen también a una fuerte emisión en el azul violeta.

En el espectro de PL para la muestra con una tasa de flujo de 50 sccm de amoníaco, el pico de la muestra sin tratamiento térmico se ubicaba en 450 nm, ahora al realizársele recocido a 1000° C, notamos que se situó más hacia el violeta en 418 nm. Cuando se elevó la temperatura a 1000° C a las muestras tratadas térmicamente, el enlace de hidrógeno que estaba débilmente enlazado al nitrógeno y silicio se rompió, Al perderse el hidrógeno como pasivante, solamente quedó el nitrógeno ahora como pasivador. Así tenemos que, para las muestras que tienen tasas de flujos de amoníaco altos, al realizárseles tratamiento térmico, su intensidad de PL aumenta fuertemente debido a los proceso de nucleación explicado anteriormente y a la pasivación de las nanopartículas ya sea por oxígeno o nitrógeno.

Pero se piensa que la ubicación y la intensidad de las bandas en el violeta en estas muestras que tienen una tasa de flujo de 30 y 50 sccm de amoníaco, se deba solamente al tamaño y pasivación [31], si no que también a una pequeña contribución de los defectos creados por el doble enlace del oxígeno incorporado. Estas muestras que fueron las que tuvieron una mayor tasa de depósito, al hornearse los esfuerzos o tensiones que se inducen pudieron producir también otros tipos de defectos dentro del nanocristal de silicio y en la matriz [32].

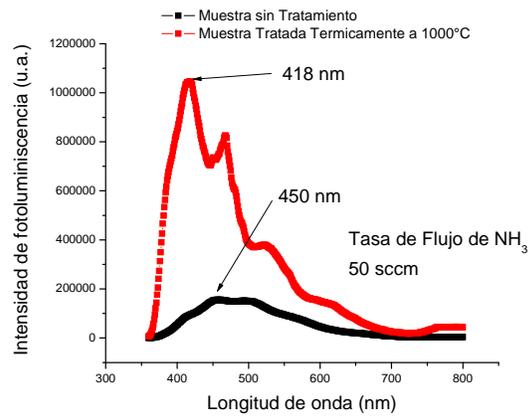
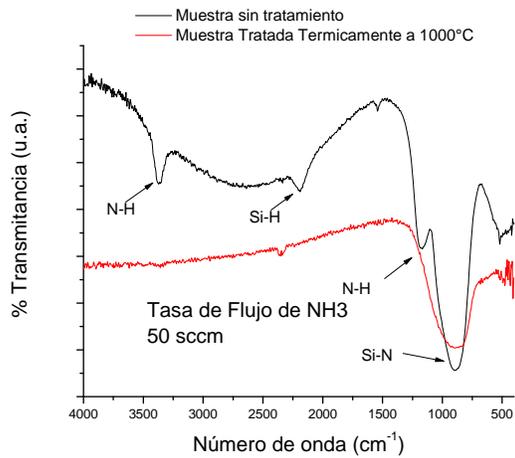
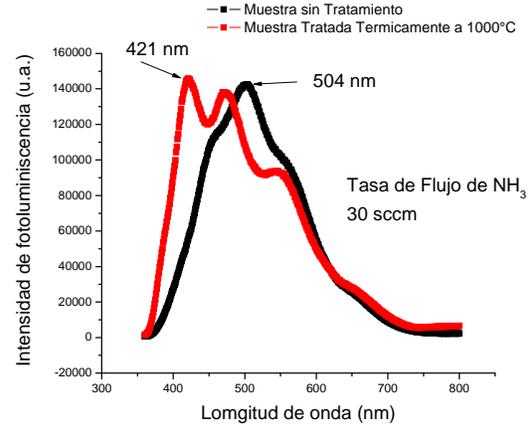
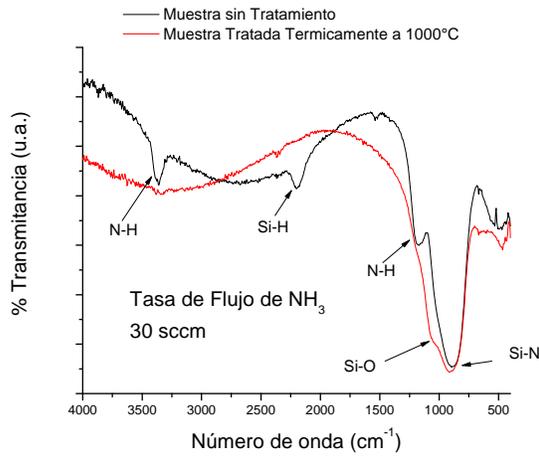
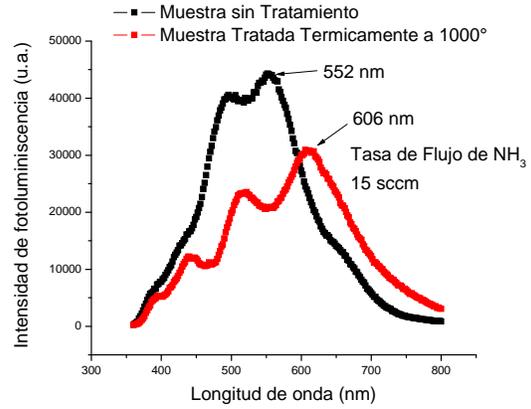
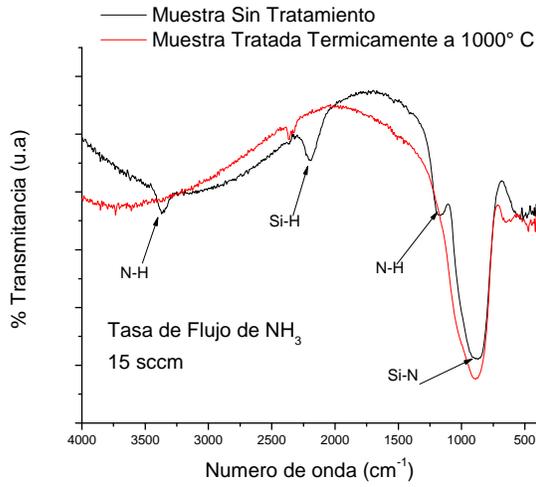


Fig. 4-11 Se muestran los espectros de FTIR y PL, donde se comparan las muestras que tuvieron tratamiento térmico a 1000°C y aquellas que no tuvieron, para tasas de flujo de amoníaco de 15, 30 y 50 sccm

4.7 Resultados Sobre la Estabilidad Química

La estabilidad química de los compuestos de silicio, es un parámetro de gran importancia en el rendimiento de los dispositivos que son fabricados con tal material. Se ha visto que los materiales muy porosos tienden a degradarse en su emisión de PL, ya que tienen una gran superficie muy reactiva, también puede haber otros agentes; como la humedad del medio ambiente, que puede afectar las películas. Este factor y otros pueden influir en las propiedades físico-químicas, que se pueden manifestar en la PL y/o la aparición y aumento en las bandas de absorción correspondientes en los espectros de FTIR. Así para ver como son afectadas las películas, se llevó a cabo un seguimiento de su comportamiento por medio de espectros de FTIR y PL 2 meses después de su crecimiento.

Los espectros de FTIR muestran, que las películas que estuvieron 2 meses expuestas al ambiente se oxidaron, tal como se puede ver en las gráficas (figura 4-12). Las películas que muestran una mayor y más rápida oxidación fue para aquellas con tasas de flujo de amoníaco bajo. Para las muestras con tasas de flujo de 5 y 25 sccm de amoníaco, aparecen nuevos enlaces, estiramiento Si-O-Si en aproximadamente 1076 cm^{-1} , doblamiento Si-O-Si en 798 cm^{-1} , balanceo Si-O-Si en alrededor de 455 cm^{-1} . También aparecieron dos enlaces más, correspondientes a los enlaces de Si-OH localizados en aproximadamente 941 y 3247 cm^{-1} [21,25].

Para la muestra con una tasa de flujo de 60 sccm de amoníaco; que fue la muestra que menos presentó oxidación, solo presenta los dos picos de enlaces del silicio con oxígeno, son estiramiento Si-O-Si ubicados en aproximadamente en 1076 cm^{-1} y balanceo Si-O-Si localizado en alrededor de 455 cm^{-1} [21,25]. También se encontraron en esta muestra los enlaces de estiramiento de N-H y Si-H, presentes en la muestra inicial, localizándose en la misma posición, disminuyendo un poco su intensidad. También se puede ver el pico que corresponde al enlace de estiramiento Si-N, el pico de balanceo N-H desapareció y quedó oculto por el enlace Si-O.

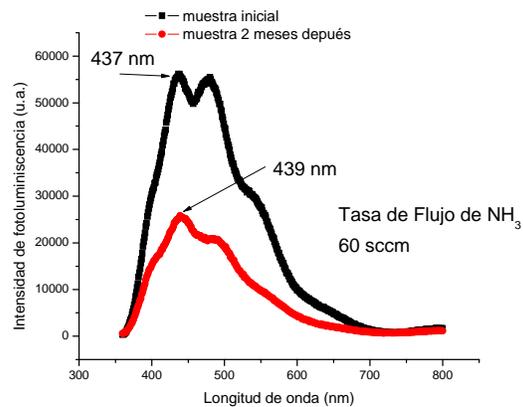
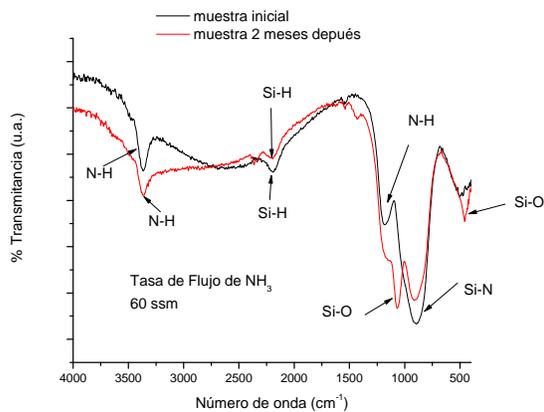
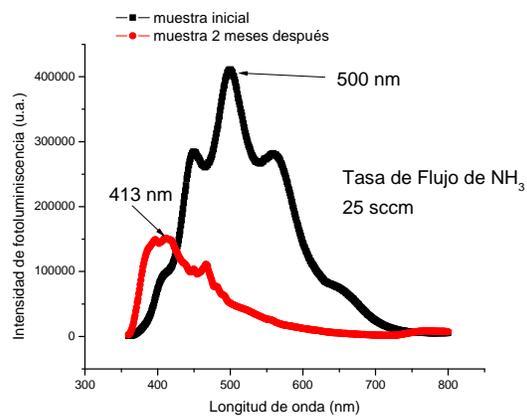
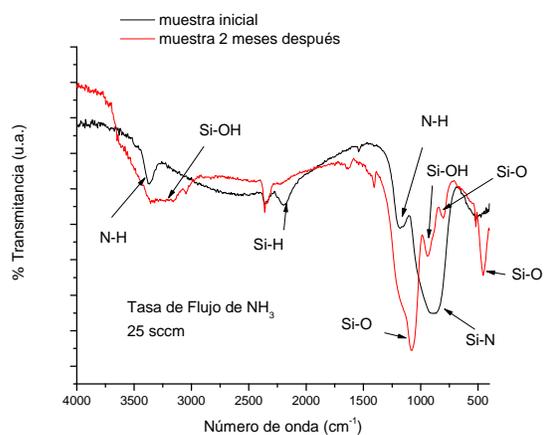
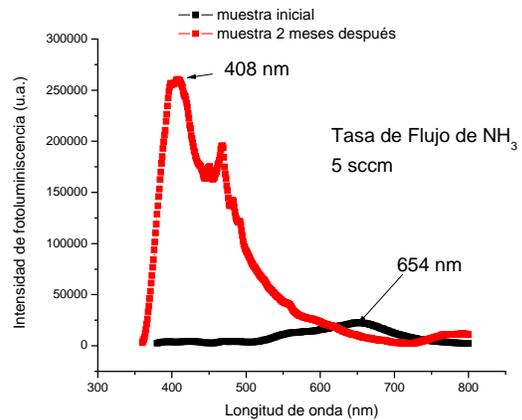
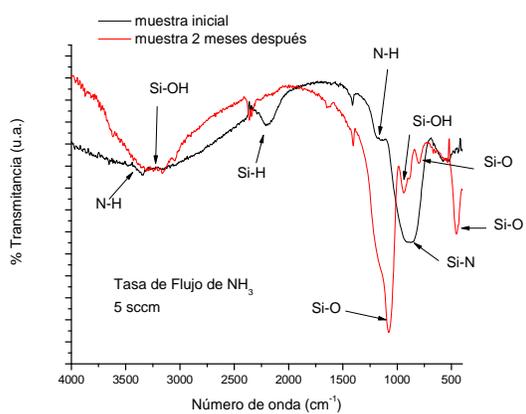


Fig. 4-12 Se muestran los espectros de FTIR y PL, donde se comparan después de 2 meses expuestas al ambiente, para tasas de flujo de amoníaco de 5, 25 y 60 sccm.

Los resultados de fotoluminiscencia; presentan para las muestras con tasa de flujo bajos de amoníaco, una fuerte intensidad de PL y un corrimiento de su pico hacia la región violeta. En la muestra con una tasa de flujo de 5 sccm, podemos ver, que el pico de la película sin oxidación se localizaba en 654 nm, al oxidarse se desplazó hacia aproximadamente 408 nm, así vemos que hubo un corrimiento muy considerable de su pico, desplazándose de la región roja a la región violeta. Como se había mencionado anteriormente, aquí, de acuerdo a la estructura mostrada en el espectro de FTIR, hubo un proceso de oxidación, creándose dobles enlaces de silicio oxígeno responsables de la emisión en la región azul violeta, lo cual ha sido reportado[6] por otro lado el fuerte proceso de oxidación provoca que los propios nanocristales sean oxidado en sus superficies disminuyendo su tamaño (pues el óxido de silicio crece a costa de consumir 0.45 del silicio de nanocristal) y aumentando su mejor estado de pasivación lo cual provoca que haya una fuerte emisión corrida hacia el violeta [9].

En la muestra intermedia con una tasa de flujo de 25 sccm de amoníaco, también hubo un corrimiento de su pico principal, el cual se desplazó hacia 413 nm, que corresponde a la banda violeta, la intensidad de PL de la muestra oxidada, disminuyó respecto a la muestra sin oxidación. Como se puede observar del espectro de FTIR aquí el proceso de oxidación fue menor con una menos disminución en el tamaño de los nanocristales y menor efecto de pasivación.

En el espectro de PL para una tasa de flujo de 60 sccm de amoníaco, vemos que los picos principales de ambas muestras casi están en la misma posición, localizándose en la muestra sin oxidación en 437 nm y en la muestra expuesta al ambiente en 439 nm, vemos que hubo un ligero corrimiento, aunque ambos picos quedan en el violeta. En esta muestra el débil proceso de oxidación no provoco disminución en los tamaños de los nanocristales y como consecuencia tampoco existe una pasivación importante lo cual hace que disminuya la intensidad en la PL. [33, 34]

4.8 Resultados al variar la Presión de Trabajo

Para lograr un mejor entendimiento en los procesos de emisión de estas películas se decidió repetir los proceso que dieron mejor emisión de PL, pero disminuyendo la presión

de trabajo a la mitad. Se creció una muestra a una tasa de flujo de 25 sccm de amoniaco que fue a la tasa que se obtuvo mayor intensidad de PL, pero con una presión de 0.5 torr, manteniendo todos los demás parámetros iguales, para estudiar su comportamiento. También se realizó tratamiento térmico y se estudió su estabilidad química, caracterizándola nuevamente 2 meses después (figura 4-13).

Se encontró en los espectros de IR, que permanecen los enlaces de estiramiento N-H ubicado en 3359 cm^{-1} . El enlace de estiramiento Si-H localizado en 2194 cm^{-1} , un pequeño hombro que corresponde al enlace de doblamiento N-H, el pico de estiramiento característico de Si-N se movió ligeramente hacia la derecha respecto a la muestra con 1 Torr de presión, ubicándose ahora en 860 cm^{-1} . En la muestra con tratamiento térmico, los enlaces de hidrógeno desaparecieron, quedando solamente el pico correspondiente al enlace de Si-N. En la muestra que se expuso al ambiente durante 2 meses, permaneció con los mismos enlaces de N-H, Si-H y Si-N, no apareció otro enlace relacionado con oxígeno, es decir no hubo oxidación aparentemente.

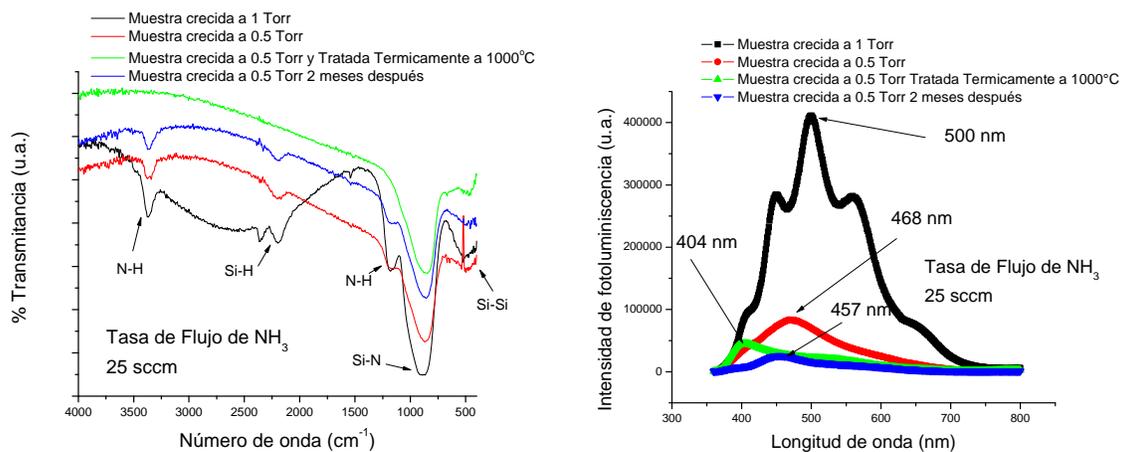


Fig. 4-13 Espectros de FTIR y PL para la muestra con una tasa de flujo de 25 sccm de amoniaco, inicial y variando la presión de trabajo a 0.5 Torr

Podemos ver en los espectros de PL, que las muestras crecidas con una presión de 0.5 torr, su intensidad de fotoluminiscencia disminuyó significativamente, al compararla con su similar crecida a 1 torr. También se puede observar que los picos se desplazaron hacia la banda azul y violeta. La muestra con 1 torr de presión de depósito, tiene su máximo

de PL en 500 nm, pero las muestras a 0.5 torr su máximo se ubicó ahora en 468 nm, con la muestra a 0.5 torr y horneada a 1000° C, su máximo se localizo en 404 nm y para la muestra crecida a 0.5 torr y expuesta al ambiente su pico de PL ahora se situó en 457 nm, aunque no muestra indicios de oxidación, su pico de desplazó levemente respecto a la muestra inicial.

Así se tiene que, el bajar la presión de trabajo, disminuye el tiempo de residencia de la especie dentro del plasma provocando menos formación de nanopartículas de silicio y las que se forman teniendo un menor tamaño. Lo anterior trae como consecuencia que al medir la fotoluminiscencia de la película se obtenga un corrimiento del pico principal de PL hacia el azul y una disminución significativa en su intensidad. Por lo tanto estos resultados sirven para reafirmar nuestra teoría de que la emisión es producida por confinamiento cuántico en las nanopartículas de silicio embebidas en la matriz de nitruro de silicio.

Capítulo 4

REFERENCIAS

- [1] Uri Haber-Schaim, Judson B. Cross, John H. Dodge, James A. Walter, *Física*, 3 Edición, Editorial Reverte (1994).
- [2] F.W. Sears, M.W. Zemansky, H.D. Young, R.A. Freedman, *Física*, 9 Edición, Editorial Person Educación, (1999).
- [3] P.A. Tipler, *Física*, 3era Edición, Editorial Reverte (1996).
- [4] Eugene Hecht, *Óptica*, tercera edición, Editorial Addison wesley, pp.327 (2000).
- [5] P.F. Trwoga, A.J. Kenyon, and C.W. Pitt, *Journal of Applied Physics*, Vol. 83, Num. 7, 3789-3794, (1998).
- [6] G. Santana, B.M. Monroy, A. Ortiz, L.Huerta, J.C. Alonso *Appl Phys. Lett.* 88 (2006).
- [7] T.Y. Kim, N.M. Park, K. H. Kim, and G. Y. Sung, Y.W. Ok, T.Y. Seong, and C. J. Choi, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004).
- [8] D. Riabinina, C. Duran, M. Chaker, and F. Rosei, *Appl Phys. Lett.* 88, 073105 (2006).
- [9] D. W. Cooke, R. E. Muenchausen, B. L. Bennett, L. G. Jacobsohn, and Nastasi, *J. Appl Phys.* 96, 1, 197 (2004).
- [10] H. Shirai, T. Tsakamoto, K. Kurosaki, *Physica E* 16, 388-394, (2003).
- [11] T.Z. Lu, m. Alexe, R. Scholz, V. Talalaev, R.J. Zhang, and M. Zacharias, *J. Appl. Phys.* 100, 014310, (2006).
- [12] L. Dal Negro, J. H. Yi, L. C. Kimerling, S. Hamel, A. Williamson, G. Galli, *Appl. Phys., Lett.*, 88, 183103. (2006).
- [13] A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Grossman, G. Galli, *J. Chem. Phys.*, 117, 6721, (2002).
- [14] A. Puzder, A.J. Williamson, J. C. Grossman, G. Galli, *Mat. Sci. Eng. B*, 96, 80. (2002).
- [15] X.-H. Peng, S. Ganti, A. Alizadeh, P. Sharma, S. K. Kumar, and S. K. Nayak, *Phys. Rev. B*, 74, 035339 (2006).
- [16] S. V. Deshpande, E. Gulari, S. W. Brown, S. C. Rand, *J. Appl. Phys.*, 77 (1995) p. 6534.

- [17]] [8] R.B Beck, M Giedz, A. Wojtkiewicz, A. Kudla, A. Jakubowski, *Vacuum* 70 323-329. (2003).
- [18] L. da S. Zambom, R. D. Mansano, *Vacuum* 71 439–444, (2003)
- [19] G. Lucovsky and D.V. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 5 2233, (1987).
- [20] G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz, J.C. Alonso, *J. Non-Cryst. Solids* 351 922-928. (2005).
- [21] F. Ay, A. Aydinli, *Optical Materials* 26 33-46. (2004).
- [22] H. Liu, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 40 pp 44-48. (2001).
- [23] T. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 42 pp. L 1119–L 1122. (2003).
- [24] S. Rivillon, F. Amy, Y. J. Chabal, and M.M Frank, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004).
- [25] J.C. Alonso, R Vazquez, A. Ortiz, V. Pankov, E. Andrade, *J. Vac. Sci. Technol.* A16 3211. (1998).
- [26] Masaaki Yamaguchi, Chisato Ogihara, Kazuo Morigaki, *Materials Science and Engineering* B97 135-140, (2003).
- [27] J. R. Rania, V. P. Mahadevan Pillai, R. S. Ajimsha, M. K. Jayaraj, R. S. Jayasree, *J. Appl. Phys.* **100**, 014302 (2006).
- [28] Sadanand V. Deshpande, Erdogan Gulari, Steven W. Brown, Stephen C. Rand, *J. Appl. Phys.* 77 (12), 15 June (1995).
- [29] V. Acosta, C.L. Cowan, B.J. Graham., *Física Moderna, Ed Oxford.*, pp399. (1999)
- [30] T.W. Kim, C.H. Cho, B.H. Kim, and S.J. Park, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 123102 (2006)
- [31] L. B. Ma, R. Song, Y. M. Miao, C. R. Li, Y. Q. Wang, and Z. X. Cao, *Applied Physics Letters* **88**, 093102 (2006).
- [32] L.T. Canham, A. Loni, P.D.J. Calcott, A.J. Simons, C. Reeves, M.R. Houlton, J.P. Newey, K.J. Nash, T.I. Cox, *Thin Solid Films* 276 112-115, (1996).
- [33] D.J. Lockwood, *SolidState Commun.*, 92, 101, (1994).
- [34] L. Brus, *J. Phys. Chem.*, 98, 3575, (1994).

CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

Como conclusiones se tiene que: La razón amoniaco-diclorosilano causa que los picos principales de PL se ubiquen en diferentes partes del espectro visible. Para la muestra con el flujo más bajo de amoniaco su pico de PL se encuentra en el rojo y para la muestra con el flujo mayor de amoniaco su pico se localiza en el violeta. También hay un flujo óptimo para el cual la máxima PL se puede obtener y éste corresponde a un flujo de 25 sccm de amoniaco.

Así, el hecho de que la intensidad y posición de los picos de fotoluminiscencia pueda ser controlada ajustando la razón de flujo de amoniaco-diclorosilano, indica que estos son sensitivos a la dilución del amoniaco.

El aumento de la tasa de flujo de amoniaco también produce un ensanchamiento a la mitad de la altura del pico (FWHM) variando de 0.8 eV hasta 0.86 eV.

Según el modelo de confinamiento cuántico los picos de energía de los espectros pueden ser asociados o relacionados al tamaño de las nanopartículas de silicio, así del estudio de HRTEM se comprobó que existen nanopartículas embebidas dentro de la matriz de nitruro de silicio y que estas son cristalinas.

Se observó que para algunos espectros que tuvieron una mayor fotoluminiscencia, tuvieron una menor cantidad de los enlaces de Si-H y una mayor cantidad de N-H.

Los resultados muestran que la mejor pasivación se obtiene para tasas de flujos de amoniaco de 25, 30 y 50 sccm.

Las películas crecidas con tasas de amoniaco menores, al ser expuestas al ambiente, se oxidan y su PL aumenta y se desplaza hacia el violeta. En las muestras tratadas térmicamente, se observó que las que tienen una tasa de amoniaco mayor, su pico de PL aumenta y se corre hacia el violeta.

Aun queda una larga investigación de la luminiscencia en el silicio, donde hay una gran cantidad de parámetros que variar, así esperamos que este trabajo haya contribuido en aclarar una pequeña parte de la PL de los nanocristales de silicio y sea de utilidad para su aplicación en dispositivos electroluminiscentes