



“ESTUDIO DE LA EXISTENCIA DE EMISIÓN ESTIMULADA
EN NANOCÚMULOS DE SILICIO EMBEBIDOS EN
MATRICES DE SiN_x ”

”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA EN MATERIALES

PRESENTA

FIS. RADAMÉS RICARDO REYNOSO
MANRÍQUEZ

Tutor: Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón





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.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres sin cuyo apoyo este trabajo hubiera sido imposible.

A mi director de Tesis el Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, por la oportunidad de integrarme a su estupendo equipo de trabajo e impulsarme de manera continua con sus buenos consejos. .

A los miembros del Jurado: Dra. Alicia Oliver Gutiérrez, Héctor Octavio Murrieta Sánchez, José Manuel Saniger Blesa, y Guillermo Espinosa García. A todos ellos, muchas gracias por sus valiosas aportaciones, sus acertados comentarios, e imprescindibles sugerencias.

Agradezco el apoyo de la beca que el CONACYT me asignó para la realización de mis estudios de posgrado en el Programa de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales, y de el apoyo parcial por parte del proyecto CONACYT-MÉXICO 47203-F.

A mi más incondicional compañera en este viaje por la vida.

Por último, quiero agradecer a todo el Personal de la coordinación de dicho programa: Lilia, Griselda, Esther, y muy especialmente al que fue coordinador, el Dr. Ricardo Vera Graziano, y al actual coordinador: Dr. Tatsuo Akachi Miyazaki.

Finalmente, y no por esto, menos importante, a todo el personal técnico de los laboratorios en los cuales realicé gran parte de mi trabajo experimental.

INDICE

RESUMEN	ii
OBJETIVOS	iii
CAPÍTULO 1. Introducción	1
1.1 El silicio, su importancia y sus aplicaciones	
1.2 La optoelectrónica	2
1.3 Silicio poroso	3
1.4 Películas delgadas de nitruro de silicio (SiN _x)	4
1.5 Nanocúmulos de silicio (nc-Si)	7
CAPÍTULO 2. Antecedentes y consideraciones teóricas	8
2.1 Luminiscencia	9
2.1.1 Materiales de banda directa	
2.1.2 Materiales de banda indirecta	
2.2 Fotoluminiscencia	14
2.2.1 Excitación y relajación	
2.3 El Laser	17
2.3.1 Emisión Espontánea y Estimulada	
2.3.2 Emisión Espontánea Amplificada	
2.3.3 Dipolos de oscilaciones coherentes y decaimiento de libre inducción	
2.3.4 Guías de onda basadas en Si	
2.4 Ganancia óptica	20
2.4.1 Sección transversal de ganancia por nanocristal	
2.4.2 Origen de la ganancia	24
CAPÍTULO 3. Desarrollo experimental	26
3.1 Técnicas de crecimiento	26
3.1.1 Depósito de vapores químicos (CVD)	
3.1.2 Crecimiento de las películas delgadas	
3.2 Proceso (PECVD)	28
3.3 Sistema (RPECVD)	29
3.4 Técnicas de caracterización	30
3.5 Procedimiento experimental	41
3.6 Caracterización estructural y óptica	44
CAPÍTULO 4. Resultados y Discusión	48
4.1 Caracterización de las películas delgadas	48
4.1.1 Elipsometría por nulidad	
4.1.2 Perfilometría	
4.1.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	49
4.1.4 Transmitancia (UV-VIS)	51
4.1.5 Microscopía por fuerza atómica (AFM) y Microscopía óptica	55
4.1.6 Fotoluminiscencia (PL)	57
CAPÍTULO 5. Conclusiones	64
Apéndice A. Modelo de confinamiento cuántico	66
Apéndice B. Luminiscencia ocasionada por defectos	71
Apéndice C. Propiedades de películas delgadas de SiN_x	76
Apéndice D. Técnicas de Caracterización de Películas Delgadas	79
Referencias.	82

RESUMEN

*"No existen conocimientos más elevados o más bajos,
sino un conocimiento único que emana de la experimentación."*

LEONARDO DA VINCI

El objetivo principal de este trabajo es el de investigar la posible existencia de emisión estimulada en nanocúmulos de silicio (nc-Si) embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio preparadas mediante la técnica de RPECVD, y la correlación de dicha emisión con la estructura, composición y estado de pasivación de las nanoestructuras obtenidas.

Debido a su abundancia y a sus propiedades electrónicas, en combinación con las de sus compuestos aislantes tales como el nitruro de silicio (Si_3N_4) y el óxido de silicio (SiO_2), el silicio es uno de los elementos semiconductores más utilizados en la microelectrónica, con una amplia variedad de aplicaciones en dispositivos electrónicos (circuitos integrados, calculadoras, teléfonos celulares, televisores, cámaras digitales, videocámaras, por mencionar algunos).

En el campo de la industria fotovoltaica, el silicio es un material que ha sido utilizado y estudiado ampliamente para fabricar celdas solares que han alcanzado ya una eficiencia y durabilidad máxima para ayudar a solventar el problema energético actual. En el terreno de las telecomunicaciones ha sido muy útil el uso del óxido de silicio (SiO_2) en la comúnmente conocida fibra óptica, para la transferencia de datos e imágenes, debido a la baja pérdida de información que ofrece.

La evolución hacia la miniaturización, y aumento en la capacidad y velocidad de procesamiento de los dispositivos microelectrónicos (circuitos integrados) ha llevado a la reducción de las dimensiones de los dispositivos y películas delgadas de Si, Si_3N_4 y SiO_2 , a escalas nanométricas que introducen serias limitaciones a esta evolución, debido a efectos cuánticos. Una de las propuestas más ambiciosas para resolver esta limitante es el sustituir la microelectrónica por la microfotónica, es decir, sustituir los circuitos integrados de silicio actuales que funcionan con señales eléctricas por circuitos

integrados de silicio que operen con señales luminosas. Aunque esta propuesta hace dos décadas parecía inalcanzable, debido a que el silicio en volumen es un muy mal emisor de luz, en la actualidad esta meta parece ser la más plausible ya que estudios recientes de las propiedades electrónicas y ópticas de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de SiO_2 y/o nitruro de silicio rico en silicio (SiN_x , $x < 1.33$) han demostrado que estos sistemas nanoestructurados pueden tener eficiencias luminiscentes relativamente altas, y que incluso algunos de ellos presentan el efecto de emisión estimulada, que es esencial para la preparación de láseres de silicio.

Debido a lo anterior, en la actualidad es de gran importancia la preparación, análisis y caracterización de las propiedades ópticas de estos compuestos de silicio nanoestructurados en películas delgada, los cuales se han obtenido mediante diversas técnicas de crecimiento compatibles con la industria microelectrónica como lo son: depósito de vapor químico (Chemical Vapour Deposition-CVD) asistido térmicamente, depósito de vapor químico asistido por plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition-PECVD), deposición de vapor químico a partir de metal-orgánicos (Metal Oxide-MOCVD), erosión catódica reactiva, por mencionar algunas.

Capítulo 1

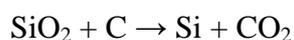
INTRODUCCIÓN

1.1 El silicio, su importancia y sus aplicaciones

El silicio (del latín *silix*, o sílice) fue identificado por primera vez por Antoine Lavoisier en 1787; pero no fue sino hasta que el químico sueco Jöns Jacob Berzelius en 1823 obtuvo silicio amorfo (a-Si) haciendo reaccionar tetrafloruro de silicio (SiF₄) con potasio fundido, mientras que Sainte-Claire Deville en 1854 obtuvo silicio cristalino. Es un elemento no metálico situado en el grupo IV de la tabla periódica, formando parte de la familia de los carbonoides en la naturaleza no presenta su estado elemental, sino que se encuentra en forma de dióxido de silicio (SiO₂) y de silicatos complejos (arcillas, feldespatos, micas). El silicio es un elemento muy abundante en el Universo: ocupa el octavo lugar en la lista en masa. Se produce en estrellas de suficiente tamaño cuando la temperatura y la presión son suficientemente grandes como para que se inicie la fusión del oxígeno: todo el silicio de nuestro Sistema Solar proviene de los restos de supernovas de generaciones anteriores de estrellas. Nuestro propio Sol no tiene la capacidad de producir silicio mediante la fusión.

El silicio amorfo es un polvo químicamente más activo que el silicio cristalino aunque su punto de fusión (1,500°C) es más alto. Presenta una estructura de sistema cúbico centrado en las caras, y una electronegatividad en la escala de Pauling de 1.9.

El silicio se obtiene calentando sílice, o SiO₂ hasta casi 2000 °C con un agente reductor como carbono o magnesio, en un horno eléctrico con electrodos de carbono. El carbono reemplaza entonces al silicio junto al oxígeno, formando dióxido de carbono y liberando el silicio mediante la reacción:



El silicio líquido se acumula en el fondo del horno donde se extrae y se enfría. El silicio producido por este proceso se denomina *metalúrgico* y presenta una pureza superior al 99%, aunque para la construcción de dispositivos semiconductores es necesario un silicio de mayor pureza (*silicio ultrapuro*) o grado electrónico, el cual se puede obtener por métodos físicos y químicos. A partir de éste, se puede obtener un silicio (*silicio monocristalino*) de mejor calidad, en el que el bloque entero de silicio es un único cristal perfecto de tamaño macroscópico. Para ello se emplean procesos como el de Czochralski (que también sirve para producir cristales de otros semiconductores, metales e incluso producir gemas artificiales).

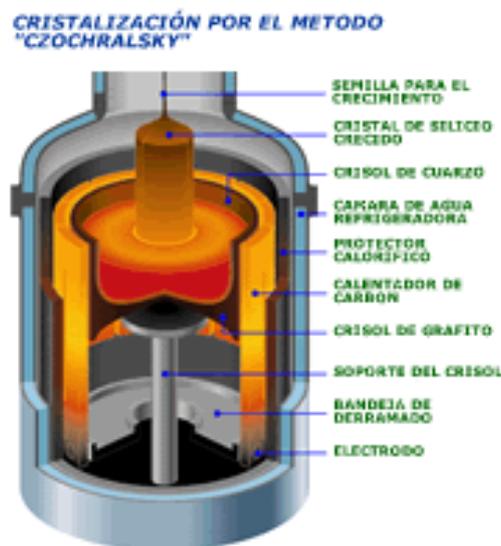


Figura 1.1 Sistema de crecimiento

1.2 La Optoelectrónica.

La optoelectrónica está definida como el uso combinado de dispositivos ópticos y electrónicos especialmente involucrando el intercambio de señales visuales y electrónicas ^[1]. El desarrollo de este campo se debe a la primera demostración de un láser en 1960 hecha por los Laboratorios Maimon & Hughes ^[2]. En la actualidad, las aplicaciones para los dispositivos optoelectrónicos se pueden encontrar en impresoras láser, en lectores de códigos de barras, reproductores de CD, en las comunicaciones a través de fibra óptica, láseres de corte utilizados tanto en las fábricas, como en hospitales para la realización de micro cirugías.

Las ventajas potenciales de la integración de dispositivos electrónicos en un solo chip, y en la combinación de sistemas electrónicos y ópticos híbridos, son que se incrementa la velocidad en el funcionamiento del dispositivo y la reducción del tamaño del circuito, lo cual implica una reducción en el costo unitario debido a su producción en masa. Más aún, el reemplazo de las interconexiones eléctricas entre componentes con conexiones ópticas incrementa el ancho de banda disponible del sistema y aumenta la inmunidad contra el ruido provocado por interferencia electromagnética [70].

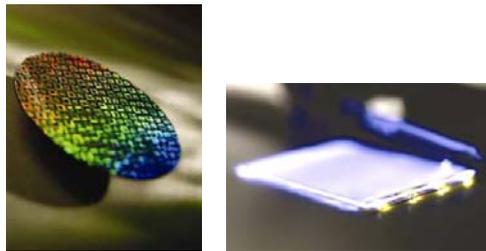


Fig. 1.2 Oblea de silicio serigrafiada, y diodos fotoemisores (LED)

La emisión en el rango del visible que presentan los materiales de baja dimensión a base de silicio, ha llevado al estudio profundo de las propiedades fotoluminiscentes de los distintos tipos de muestras de silicio preparadas y obtenidas por diferentes tratamientos y procesos de laboratorio; ya sea por métodos electroquímicos, físicos, o de ambos. El silicio grabado electroquímicamente es un ejemplo de material a base de este elemento, que presenta fotoluminiscencia [3].

1.3 Silicio poroso

Aunque inicialmente fue descubierto por Ulhir [4] en 1956, se ha generado un mayor interés en este material en las últimas décadas. El poco interés mostrado por el silicio poroso en la década de los 1970's y 1980's se relaciona a su uso exclusivo como dispositivo aislante en los circuitos integrados, pero gracias a la demostración que realizó Canham [5] en la que se observaba fotoluminiscencia a temperatura ambiente generada por el material; fue desde entonces que los investigadores se dedicaron a estudiar la fotoluminiscencia y la electroluminiscencia del silicio poroso, y sus potenciales aplicaciones en la optoelectrónica. Numerosos mecanismos han sido propuestos para explicar esta fotoluminiscencia.

Para complementar la luminiscencia del silicio poroso se han desarrollado una gama de fotodetectores MSM^[6] y p-n, los cuales presentan sensibilidades del orden de 0.7A/W a 500nm y un tiempo de respuesta menor a 2ns. La eficiencia cuántica de estos dispositivos ha sido reportada^[7], siendo del orden del 97%; mientras que la potencia equivalente de ruido, está por debajo de los $6 \times 10^{-13} \text{ W Hz}^{1/2}$. También se ha investigado la posibilidad de ser utilizado como recubrimiento AR en celdas solares. Las superredes fabricadas con silicio poroso presentan la habilidad de actuar como filtros para permitir la selección de longitudes de onda de una fuente luminosa. Estas estructuras han mostrado influir en los fotodetectores para hacerlos sensibles al color, cuando son usadas para reemplazar la capa básica de silicio poroso. En este sentido, se han obtenido filtros sensibles al azul, a través de la oxidación del silicio poroso; además de sensibilidad en la región del rojo en el espectro electromagnético, a base de silicio *anodizado*. Actualmente se han desarrollado dispositivos a base de películas delgadas (de nitruro de silicio, por ejemplo) con el fin de estudiar sus propiedades fotoluminiscentes (Photoluminescence-PL).

1.4 Películas Delgadas de nitruro de silicio (SiN_x)

Recientemente, mediante el proceso de Plasma Remoto CVD, se han obtenido nanocúmulos de silicio contenidos en películas delgadas de SiN_x. Se ha observado que estas estructuras nanocristalinas presentan una alta emisión en el rango del visible^[8]. Generalmente se utilizan mezclas de alta pureza de SiCl₄, NH₃, H₂ y Ar, como gases precursores; usando como sustratos, obleas de silicio cristalino tipo-n (100), y de alta resistividad, que se calientan a temperaturas de alrededor de 200 °C. Se ha estudiado la fotoluminiscencia de las películas, en función de los distintos parámetros que influyen en sus propiedades; un ejemplo de ello, es la respuesta PL en función de los flujos de la mezcla y de razones entre los compuestos constituyentes; con estas modificaciones, se puede obtener el espesor deseado.

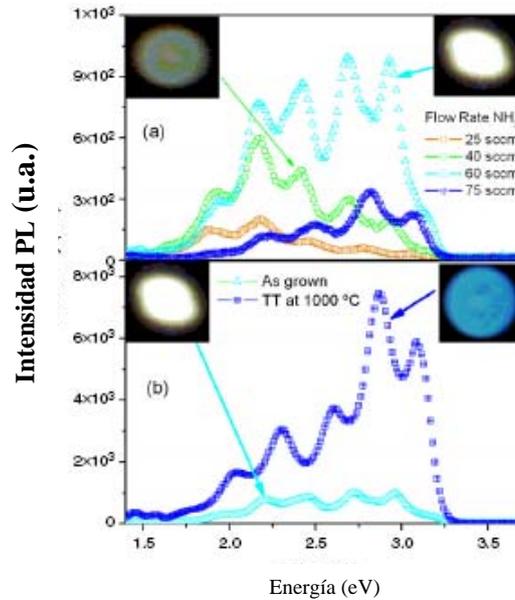


Fig.1.3 Espectro PL a temperatura ambiente de nc-Si en: (a) películas de SiN_x sin tratamiento térmico como función del flujo de NH₃, y (b) películas depositadas a 6° sccm de flujo, con y sin tratamiento. Los recuadros muestran los puntos de PL con su correspondiente color de emisión, visto a simple vista en un cuarto iluminado. Reimpreso de A. Benami, et al., Nanotechnology, 18, 155704 (2007). © 2007, Intitute of Physics Publishing.

De acuerdo con los resultados que se han obtenido por mediciones de espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infra Red-FTIR), la composición que beneficia más a la PL, corresponde a la presencia de nitruros de silicio clorados (SiN:Cl) en su estructura; con enlaces Si-H que disminuyen con el aumento en el flujo de NH₃, y aumento de los enlaces de N-H. Después del depósito de las películas delgadas, se han tratado las muestras térmicamente, con el fin de observar los cambios en las propiedades de las películas.

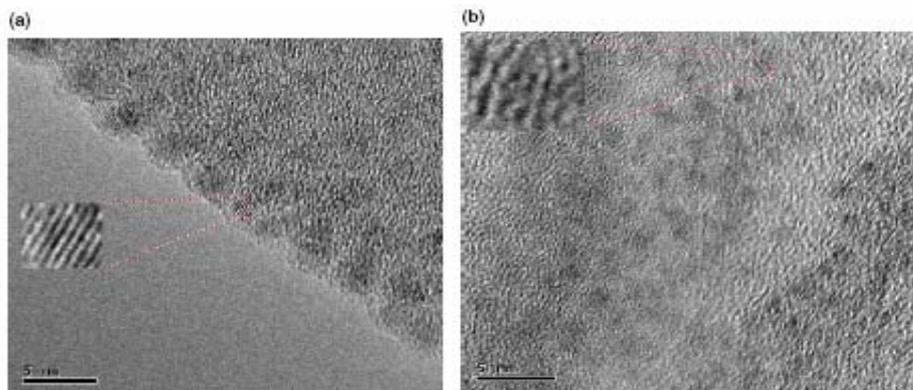


Fig. 1.4 Nanocrisales de silicio en imágenes de HRTEM: (a) películas de SiN_x:Cl sin tratamiento térmico, y (b) con tratamiento térmico. Los recuadros muestran una ampliificación de los nanocrisales. Reimpresia de A. Benami, et al., Nanotechnology, 18, 155704 (2007). © 2007, Intitute of Physics Publishing.

Las imágenes obtenidas por Microscopía de alta resolución por transmisión electrónica (High Resolution Transmission Electron Microscopy-HRTEM) han mostrado también la densidad por unidad de área y el tamaño de los nanocúmulos de silicio (nc-Si); se ha encontrado que la densidad es aproximadamente de $6.5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ para películas crecidas, y tamaños de 1.3 a 3.1 nm, mientras que para películas tratadas, la densidad es de $8.1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$, y tamaños de 0.7 a 4.0 nm.

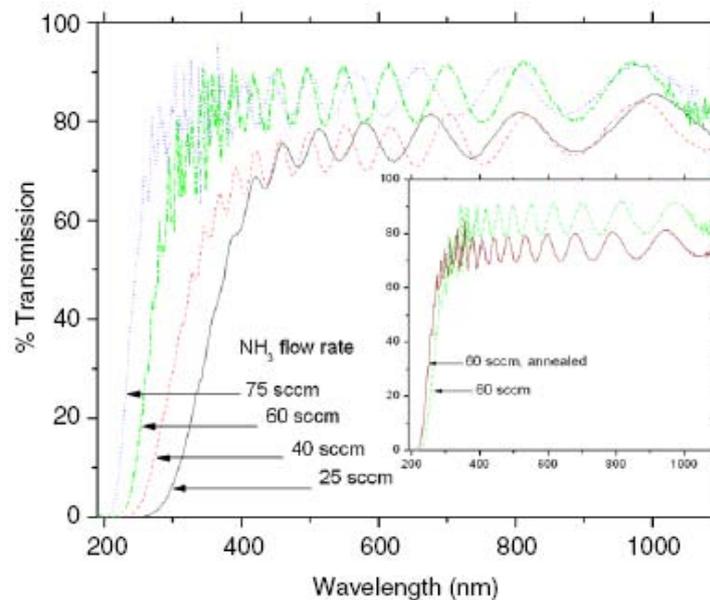


Fig. 1.5 espectro de transmisión óptica de películas depositadas sobre sustratos de cuarzo como función del flujo de NH₃. El recuadro muestra el espectro de transmisión óptica para películas depositadas con un flujo de 60 sccm, con y sin tratamiento térmico. Reimpreso de A. Benami, et al., Nanotechnology, 18, 155704 (2007). © 2007, Intitute of Physics Publishing.

Los espectros PL han mostrado múltiples máximos, los cuales obedecen la fórmula de interferencia $d = \lambda_1 \lambda_2 / 2n(\lambda_2 - \lambda_1)$, donde d es el espesor, n es el índice de refracción de la película, y λ_1 , λ_2 son las longitudes de onda de dos máximos consecutivos del espectro PL. Estos picos son originados por interferencia múltiple del haz dentro de la película. La emisión coherente de este ensamble de nanopartículas sumergidas en las películas delgadas es similar al observado en sistemas nanocompuestos, y muestra la posibilidad de obtener emisión estimulada y, ganancia óptica, que se ha obtenido en otras nanoestructuras basadas en silicio, aunque en la región infrarroja ^[9].

1.5 Nanocúmulos de silicio (nc-Si).

Paralelamente al desarrollo y estudio de las películas delgadas de SiN_x , y de encontrar una respuesta al fenómeno de emisión fotoluminiscente que presentan estas estructuras ^[10], se han realizado investigaciones que puedan explicar satisfactoriamente este fenómeno. En este sentido, se ha observado que debido a un proceso de post oxidación de las películas, se forma silicio nanocristalino dentro de la misma película, la cual funciona como matriz que contiene y protege a estas nanoestructuras. Aún y cuando se han encontrado como huéspedes en películas de SiO_2 ^[11], se ha preferido las películas de SiN_x , en función de sus propiedades aislantes y a que la barrera de tunelamiento que deben atravesar los portadores de carga es menor que en el SiO_2 , con lo cual favorece su aplicación en dispositivos electro y fotoluminiscentes ^[12].

Capítulo 2

ANTECEDENTES Y CONSIDERACIONES TEÓRICAS



Fig. 2.1 Silicio policristalino. Crédito: Warut Roonguthai.

El silicio, es el principal semiconductor en circuitos microelectrónicos, ha sido considerado inapropiado para aplicaciones optoelectrónicas debido a su banda electrónica prohibida indirecta [15], lo cual limita su eficiencia como emisor de luz. Recientemente se ha mostrado que es posible, a temperatura ambiente, la emisión de luz por el silicio cuando se encuentra en forma de sistemas dimensionales pequeños o cuando ciertas impurezas seleccionadas (como el Erblio [Er]), son insertadas en la red de silicio. Todos los tipos de sistemas dimensionales pequeños –como el silicio poroso, nanocristales de silicio, súper redes de silicio/aislante, nanocúmulos de silicio- están siendo investigados como un medio para mejorar las propiedades emisoras luminiscentes del silicio. El mecanismo físico subyacente en altas eficiencias cuánticas externas para la fotoluminiscencia en pequeñas dimensiones de silicio es principalmente, el de confinamiento cuántico de excitones en una estructura cristalina a escalas nanométricas, aunque también se piensa que la interfase silicio/dieléctrico juega un papel activo tanto en el equilibrio de los estados no radiativos, como en la formación de estados radiativos. Tales trabajos han generado varias líneas de investigación para futuras aplicaciones del silicio en el campo de la fotónica, como la creación del laser de silicio.

2.1 Luminiscencia

Los átomos emiten luz por emisión espontánea cuando los electrones que se encuentran en estados excitados decaen a un nivel inferior mediante transiciones radiativas. En los sólidos el proceso de emisión radiativa se conoce como luminiscencia. La luminiscencia ocurre a través de varios mecanismos [16], dentro de los cuales trataremos la fotoluminiscencia (que es la re-emisión de luz después de haber absorbido un fotón de mayor energía. La figura 2.2 muestra el principal mecanismo presente en la emisión de luz por parte de un semiconductor. Como se ha mencionado, el fotón es emitido cuando un electrón en la banda de conducción decae a un estado base, dentro de la banda de valencia. Para que esto sea posible, primero se deben introducir electrones a la banda de conducción, los cuales al relajarse provocan la emisión.

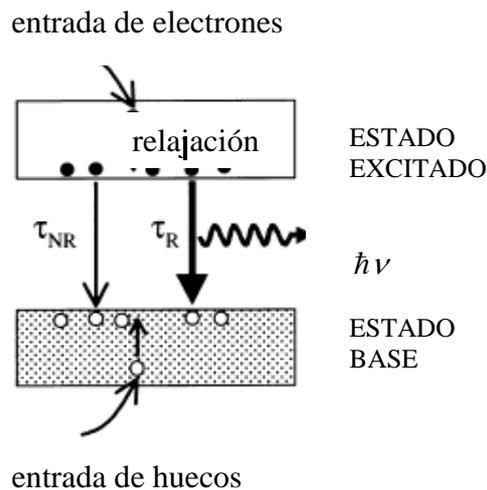


Fig. 2.2 Esquema general de la luminiscencia en un sólido, donde τ_R es el tiempo de recombinación radiativa, τ_{NR} es el tiempo de recombinación no-radiativa.

La tasa de emisión espontánea para transiciones radiativas entre dos niveles energéticos está determinada por el coeficiente de emisión espontánea (A) de Einstein. Si el nivel superior tiene una población N al tiempo t , la tasa de emisión radiativa está dada por:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{radiativa}} = -AN \quad (2.1)$$

donde $A = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B$

La ecuación 2.1 muestra que el número de fotones emitidos en un tiempo dado es proporcional tanto al coeficiente de transición como a la población del nivel superior. Al resolverla encontramos que

$$N(t) = N(0) \exp(-At) = N(0) \exp(-t/\tau_R) \quad (2.2)$$

donde $\tau_R = A^{-1}$ es el tiempo de vida radiativo de la transición. El coeficiente (A) resulta ser proporcional al coeficiente de absorción [$B = (1/6\epsilon_0\hbar^2) |\Psi^0|^2$], el cual determina la probabilidad de absorción. Esto significa que las transiciones que tienen un coeficiente de absorción alto también tienen altas probabilidades de emisión y tiempos de vida radiativa cortos. Sin embargo, el hecho de que las probabilidades de absorción y de emisión estén estrechamente relacionadas, no implica que los espectros correspondientes sean iguales, debido a la influencia del factor de población electrónica N (ec. 2.1). Una transición puede tener una alta probabilidad de emisión, pero no se emitirá luz a menos que el nivel superior esté poblado. Dicho en otras palabras, si tomamos la intensidad luminiscente I a una frecuencia ν :

$$I(\nu) \propto |M|^2 g(\nu) \times \text{factores de nivel de ocupación} \quad (2.3)$$

donde los factores de nivel de ocupación dan las probabilidades de que el nivel superior esté ocupado y el nivel inferior esté vacío. Los otros dos términos son el elemento de matriz (M), y la densidad de estados para la transición [$g(\nu)$, donde h es la constante de Plank], la cual determina la probabilidad de transición mecánico-cuántica por la regla de Fermi. Dentro de estos factores el punto principal es que los electrones se relajan velozmente hacia niveles inferiores dentro de la banda de excitación, formando una distribución térmica. En cuanto a los huecos, los procesos de relajación que siguen son muy similares. La luz es emitida de entre los estados del electrón y el hueco los cuales están térmicamente ocupados, y por tanto solamente será emitida dentro de un estrecho intervalo de energías desde los niveles inferiores de la banda de estados excitados. Esto contrasta con el espectro de absorción, donde los fotones pueden ser absorbidos por cualquier estado dentro de esta banda.

La emisión radiativa no es el único mecanismo por el cual los electrones en un estado excitado pueden decaer al estado base. El camino alternativo entre el estado excitado y la banda del estado base de la figura 2.2 indica la posibilidad de una relajación (o

decaimiento) no-radiativo. El electrón puede por ejemplo, perder su energía de excitación en forma de calor o por vibraciones de la red (fonones), o puede transferir la energía a impurezas o defectos llamados ‘trampas’. Si estos procesos no-radiativos ocurren en una escala de tiempo más rápida que las transiciones radiativas, esto producirá una pobre emisión de luz.

La eficiencia luminiscente η_R se calcula por medio de la tasa de población del estado excitado cuando los procesos no-radiativos son posibles:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{total} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right) \quad (2.4)$$

Los dos términos en el lado derecho de la ecuación 2.4 representan las tasas radiativas y no-radiativas respectivamente. η_R está dada por la razón entre la tasa de emisión radiativa y la tasa total de des-excitación. Esto se obtiene al dividir la ec. 2.1 por la ec. 2.4, de lo que resulta:

$$\eta_R = \frac{AN}{N(1/\tau_R + 1/\tau_{NR})} = \frac{1}{1 + \tau_R/\tau_{NR}} \quad (2.5)$$

en donde se ha utilizado el hecho de que $A = \tau_R^{-1}$. Si $\tau_R \ll \tau_{NR}$ la eficiencia radiativa tiende a uno, y se emite la máxima cantidad de luz. Por otro lado, en el caso contrario ($\tau_R \gg \tau_{NR}$), η_R tiende a cero, y la emisión luminosa es muy pobre. Por tanto, una buena eficiencia luminiscente requiere que el tiempo de vida radiativa sea mucho más corto que el tiempo de vida no-radiativa.

2.1.1 Materiales de banda directa

La figura 2.3 muestra el diagrama de bandas para un proceso de luminiscencia entre bandas en un semiconductor de banda directa. En este proceso los fotones son emitidos cuando los electrones en la parte inferior de la banda de conducción se recombinan con los huecos en la parte superior de la banda de valencia. Esta recombinación provoca un flujo de electrones y huecos dentro del semiconductor, los cuales se relajan rápidamente a estados de menor energía dentro de sus respectivas bandas emitiendo un fonón en el proceso. Esto significa que los electrones se acumulan en los niveles inferiores en la

banda de conducción antes de recombinarse, como se muestra en la figura 2.3. Similarmente los huecos se acumulan en la parte superior de la banda de valencia.

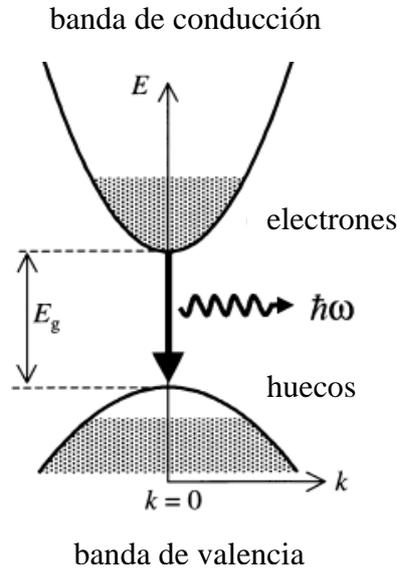


Fig. 2.3 Diagrama esquemático del proceso de luminiscencia ínter bandas en un semiconductor de banda directa. Las zonas sombreadas indican estados ocupados por electrones. Los estados ocupados en la banda de conducción y los estados vacíos en la banda de valencia son creados por la inyección de electrones y huecos dentro del semiconductor.

Dado que el momento del fotón es despreciable comparado con el momento del electrón, el par electrón-hueco (e-h) que se recombinan deben tener el mismo vector de onda \mathbf{k} , esto es: $\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i$. Por tanto, la transición es representada por una flecha apuntando hacia abajo en el diagrama de bandas. La emisión ocurre cerca de $k = 0$, el cual corresponde a una energía E_g del fotón. Sin importar qué tanto se exciten los electrones y los huecos, siempre se obtendrá luminiscencia a energías cercanas a la de la banda prohibida.

2.1.2 Materiales de banda indirecta

En la figura 2.4 se ilustra el proceso presente durante una emisión entre bandas en un material de banda indirecta. En este caso el mínimo de la banda de conducción no coincide con el máximo de la banda de valencia en la zona de Brillouin. Por otro lado, la conservación del momento lineal requiere que se produzca un fonón cuando el fotón es emitido.

Como un ejemplo de lo anterior podemos mencionar el siguiente: la brecha prohibida (gap óptico) del silicio es muy pequeña (1.1eV), es decir, que cae en infrarrojo y su banda indirecta baja la eficiencia de este semiconductor como emisor, en volumen. No obstante, cuando un electrón de la banda de valencia es excitado, se llena la banda de conducción con electrones originando diversos mecanismos de recombinación (e-h). Uno de estos mecanismos, es el proceso de recombinación radiativa (o emisión de luz de borde), en el cual la energía de recombinación se libera en forma de un fotón, y creación de un fonón, con tiempos de vida τ_R radiativo muy largos (del orden de milisegundos). Mientras que este tipo de proceso es de segundo orden, esto es que la probabilidad de que ocurra es baja, la combinación no radiativa es un proceso de segundo orden, con tiempos de vida del orden de los nanosegundos, puesto que la probabilidad de que ocurra es mayor. En este caso, los electrones y huecos que no se han recombinado se mueven, pudiendo quedar en un defecto de la red, o en un centro de atrapamiento.

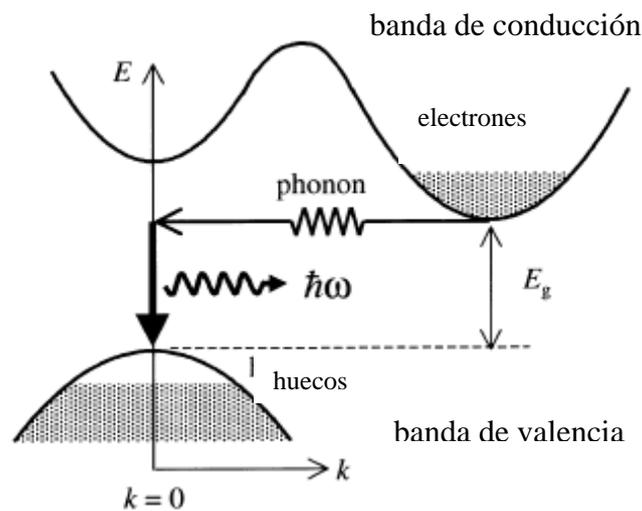


Fig. 2.4 Estructura de banda del silicio y procesos de recombinación la transición debe involucrar la absorción o emisión de un fonón para conservar el momentum.

Para medir la eficiencia cuántica de un material, solo hay que calcular la razón de la probabilidad de que un par (e-h) excitado se recombine y la probabilidad de que se recombine no radiativamente –para el silicio esta razón es de 10^{-6} .

2.2 Fotoluminiscencia

2.2.1 Excitación y relajación

El diagrama de bandas correspondiente al proceso de fotoluminiscencia de un semiconductor de banda directa se presenta en la figura 2.5(a). Los fotones son absorbidos desde una fuente de excitación (un laser o una lámpara), inyectando electrones dentro de la banda de conducción, y huecos dentro de la banda de valencia; esto es posible siempre y cuando la frecuencia ν_L de la fuente de excitación sea tal que $h\nu_L$ sea mayor que E_g .

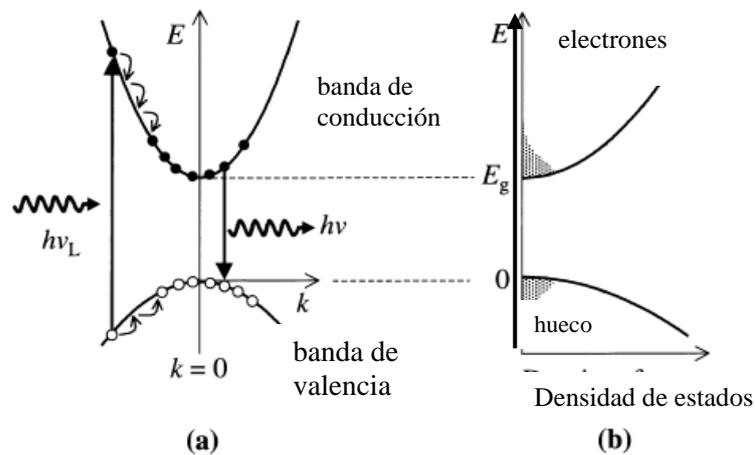


Fig. 2.5 (a) Diagrama esquemático del proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor de banda directa. (b) Densidad de estados y nivel de ocupación para los electrones y huecos después de la excitación óptica.

Los electrones son creados inicialmente en niveles superiores en la banda de conducción, pero no permanecen por mucho tiempo en estos estados debido a que pierden energía muy rápidamente por la emisión de fonones, en un proceso de transiciones en cascada. Cada paso corresponde a la emisión de un fonón con la energía y el momento correctos para satisfacer las leyes de conservación. El acoplamiento electrón-fonón en la mayoría de los sólidos es muy fuerte y estos eventos de dispersión ocurren en tiempos del orden de los 100 femto segundos fs. Este es mucho mayor que el tiempo de vida radiativo el cual está en la escala de los nanosegundos, por lo que los electrones son capaces de relajarse hacia la parte baja de la banda de conducción mucho antes de tener tiempo de emitir fotones. Las mismas condiciones se aplican a la relajación de los huecos en la banda de valencia.

Al final de este proceso, los electrones y los huecos deben esperar hasta que puedan emitir un fotón o recombinarse no-radiativamente. Esto deja tiempo para que se formen distribuciones térmicas (figura 2.5 (b)). La parte sombreada indica la ocupación de los estados disponibles.

A pesar del trabajo extensivo dedicado a investigar los aspectos fundamentales de la PL de los nanocables y/o nanocúmulos en matrices de SiO₂ y/o silicio poroso, hay escasos estudios fundamentales sobre el origen y características de la PL de los nanocristales embebidos en matrices de SiN_x. El consenso creciente es que los efectos de confinamiento cuántico ofrecen la mayor contribución a la intensidad de la PL observada en el visible en un amplio rango de sistemas confinados de silicio, y ha sido utilizado para explicar las características de la PL de los nanocristales. El modelo del pozo de confinamiento cuántico tridimensional en una caja cúbica ($U_0 \rightarrow \infty$), ha sido aplicado para correlacionar el pico de energía de la PL con el tamaño de los cúmulos amorfos de Si con tamaños de 1.4 a 2.4 nm, y a cúmulos cristalinos con dimensiones de 2.6 a 6.1 nm, y de 2.9 a 4.9 nm, embebidos en matrices de SiN_x. Sin embargo, existe una discrepancia en los valores empíricos del parámetro C del confinamiento cuántico, dado que depende de la masa efectiva de los portadores de carga, y bajo la aproximación de masa efectiva depende de la curvatura de la banda correspondiente [$m^* = \hbar^2 / (\partial^2 E / \partial k^2)$], lo cual es significativamente afectado por la estructura, tamaño y estado de “pasivación” de los cúmulos de Si.

Cálculos teóricos han mostrado que el parámetro de confinamiento cuántico para puntos cuánticos de silicio (silicon quantum dots-Si QDs) cambia en función del método utilizado para su cálculo^[33]. Para los cúmulos de Si en películas de SiN_x, algunos de los cálculos teóricos han permitido reproducir bastante bien el pico de energía experimental E_{PL} de cúmulos amorfos de 1.4 a 2.4 nm, y han mostrado que dicho parámetro es mayor en el caso de las estructuras cristalinas de Si, que para los cúmulos de Si. No obstante, los mismos cálculos teóricos han predicho que la tasa de recombinación radiativa, P_r , de Si QDs amorfos es mayor por dos o tres órdenes de magnitud que para los Si QDs cristalinos, lo que contradice el comportamiento experimental de PL observado en nanocristales de Si de las películas de SiN_x.

Por otro lado, se cree que la discrepancia entre el parámetro de confinamiento cuántico calculado se incrementa cuando el tamaño (d) de los cúmulos de Si disminuye a valores por debajo de los 1.5 nm, y que la dependencia de la brecha prohibida (E_g) y/o el pico de energía de PL con el cúmulo de silicio no obedece la ley d^2 obtenida de la aproximación de masa efectiva, sino que más bien sigue la ley para exponentes menores ($d^{1.5}$, $d^{1.39}$, etc.), que toma en cuenta otras interacciones y/o correcciones [13]. Algunos trabajos recientes han reportado una emisión de PL amplia en el infrarrojo (IR) cercano centrada en 1.4 eV proveniente de los cúmulos de Si con tamaños de aproximadamente 1 nm, embebidos en películas de SiN_x preparadas por PECVD usando como precursores, mezclas de silano (SiH_4) y nitrógeno (N_2).

Con el fin de explicar las características de PL (emisión de PL de 1.4 eV, gran corrimiento Stokes de absorción/emisión ($\Delta E \geq 0.6$ eV), y decaimiento de la PL del orden de los nanosegundos), de estas nanoestructuras, se han hecho simulaciones de los principios fundamentales y una serie de cálculos de la Teoría de la Funcional de Densidad (DFT), dentro de la aproximación de densidad local (LDA), para calcular las energías prohibidas entre el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y los orbitales moleculares más bajos desocupados (LUMO) y los tiempos de vida radiativo de cúmulos de Si amorfos y cristalinos de 1 nm, cuyas superficies han sido terminadas con compuestos que contienen H_2 y N_2 .

Se ha encontrado que la incorporación de N_2 como un simple dopante de la superficie disminuye la energía de la banda óptica prohibida (E_g), con respecto al mismo valor calculado para la referencia de cúmulos cristalinos ($\text{c-Si}_{35}\text{H}_{36}$, $E_g=3.4$ eV) y amorfos ($\text{a-Si}_{30}\text{H}_{22}$, $E_g=2.2$ eV) pasivados solamente con H. Este comportamiento se ve afectado por la manera en que se añade el N_2 a la superficie. La menor E_g se obtiene cuando se añade un grupo de N-H, que se incorpora a la superficie del cúmulo para formar puentes Si-NH, obteniendo $E_g = 2.2$ eV (para los cúmulos cristalinos dopados $\text{a-Si}_{35}\text{H}_{36}\text{NH}$) con tiempos de decaimiento de 10 ns, y de $E_g=1.8$ eV (para los cúmulos amorfos $\text{a-Si}_{30}\text{H}_{20}\text{NH}$) con tiempos de 10^4 ns. En el caso que nos atañe –esto es, el de el silicio nanoestructurado-, se han presentado varios modelos que permiten explicar el origen de la fotoluminiscencia en los nanocúmulos de silicio (apéndice A y B).

2.3 El laser

La palabra laser es un acrónimo para “amplificación de luz por emisión estimulada de radiación” [17]. Desde un punto de vista práctico, un laser puede ser considerado como una fuente de haz colimado de luz coherente, monocromática en el espectro visible, IR, y ultravioleta (UV). La potencia en un haz continuo se encuentra en el rango de unos mW hasta alrededor de 25 kW en láseres comerciales, y del orden de megawatts para aplicaciones militares [18].

De manera general, un laser contiene tres elementos claves. El primero es el medio del láser mismo, el cual genera la luz laser. El segundo es la fuente de poder que provee la energía en la forma requerida para excitar el medio y emitir luz. El tercero es la cavidad óptica o *resonador*, la cual concentra la luz para estimular la emisión de la radiación.

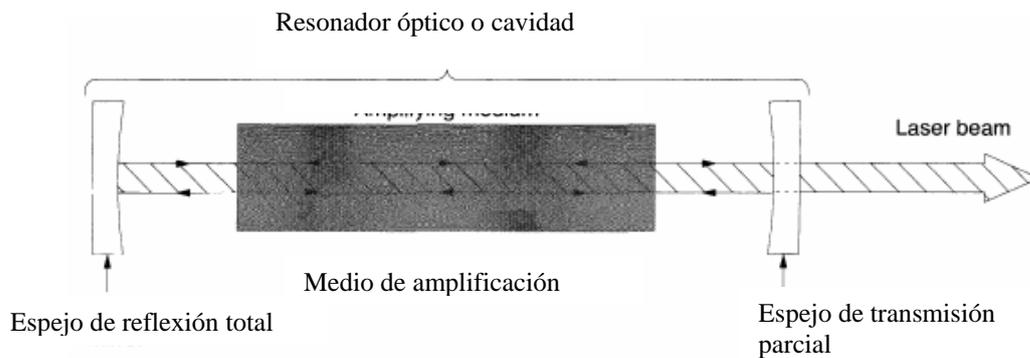


Fig. 2.6 Esquema simplificado de un laser típico en el cual se observa la cavidad o resonador óptico donde se encuentra el medio de amplificación, y un conjunto de espejos necesarios para la amplificación del haz.

2.3.1 Emisión espontánea y estimulada

Átomos excitados pueden desprenderse de su exceso de energía por procesos no radiativos, tales como colisiones con otros átomos o moléculas, o bien radiativos por la emisión de un fotón. Como su nombre lo expresa, la emisión espontánea se presenta sin intervención externa cuando un átomo decae a un nivel de energía inferior después de un tiempo natural de decaimiento (típicamente de una fracción de segundo). La idea de emisión estimulada de radiación fue introducida por Albert Einstein en 1916 [19]. Él propuso que un fotón con la energía correspondiente a la transición entre niveles puede estimular a un átomo que se encuentra en un nivel excitado, a decaer a otro nivel inferior, emitiendo en el proceso un fotón con la misma energía que el primero –la

primera evidencia de emisión estimulada fue reportada por Ladenburg en 1928. Por más de dos décadas posteriores, pareció ser no más que una curiosidad de laboratorio.

2.3.2 Emisión Espontánea Amplificada

Algunos láseres tienen una ganancia tan elevada que no requieren de espejos –pueden emitir haces muy brillantes y más o menos cuasi-coherentes en los extremos del medio del láser, simplemente como resultado de una amplificación de ganancia muy alta de su propia emisión espontánea interna viajando a lo largo de la longitud del medio de ganancia del láser. Los maseres interestelares y lasers de rayos X operan igualmente sin espejos debido a que no están disponibles en el medio. La emisión espontánea amplificada se refiere a cualquier situación en la cual la emisión espontánea proveniente de una distribución de átomos en el laser está linealmente amplificada por el mismo grupo de átomos, con una ganancia que es medible en al menos una dirección a través de los átomos. Si la amplificación a lo largo de un cilindro delgado y largo con inversión de población es lo suficientemente grande, por ejemplo, esto puede producir un haz de salida en cada extremo del medio del láser que puede ser bastante brillante, potente, y moderadamente direccional con una cantidad precisa de coherencia. Esta radiación puede ser lo suficientemente fuerte para producir una saturación significativa a lo largo del medio de ganancia, y extraer la mayor porción de la energía de inversión dentro de los haces direccionales. El medio invertido actúa entonces como un laser sin espejos, con características de salida que son intermedias entre un laser verdaderamente coherente y una fuente térmica completamente incoherente [19]. Ejemplos de estos lasers sin espejos son lasers pulsados y láseres moleculares en el visible y ultravioleta, tal como el laser de N_2 de 337 nm, o el laser de H_2 de 120 nm.

2.3.3 Dipolos de oscilaciones coherentes y decaimiento de libre inducción

Si tomamos en consideración una colección de dos niveles atómicos preparados de tal manera que los dipolos atómicos individuales están oscilando parcialmente en fase entre ellos, la polarización $p(t)$ macroscópica en la colección de átomos, emitirá radiación electromagnética coherentemente –esto es, la radiación emitida será coherente o sinusoidal en el tiempo, con una fase temporal determinada por las condiciones iniciales de los átomos. Esta radiación también tendrá propiedades de coherencia direccional o

espacial determinada por las fases relativas con la cual los átomos radiantes en diferentes puntos estén inicialmente oscilando.

Si las oscilaciones atómicas iniciales son preparadas usando, por ejemplo, un pulso óptico viajero de una intensidad suficientemente grande, la emisión coherente resultante surgirá en la misma dirección que el pulso de preparación.

Si el grado de coherencia inicial de los osciladores individuales es comparativamente pequeño, y las poblaciones atómicas no se han invertido, entonces esta radiación coherente, aunque más brillante y más direccional, será relativamente más débil; y la señal coherentemente radiada decaerá en el tiempo, hasta que desaparezca dentro del fondo (o *background*) de la emisión espontánea incoherente de los mismos átomos.

Esta particular radiación coherente atómica es referida frecuentemente como simple decaimiento de inducción libre, la cual se puede demostrar tanto por medio de sistemas de resonancia magnética de baja frecuencia, como de sistemas atómicos de frecuencia óptica usando láseres de excitación pulsado.

2.3.4 Guías de onda basadas en Si

El primer componente esencial en la microfotónica del silicio es el medio a través del cual la luz se propaga: la guía de onda. Éstas deben ser compatibles con el silicio y deben ser compatible con los procesos normales de la microelectrónica. Los parámetros críticos son el índice de refracción del recubrimiento, sus efectos electro-ópticos [20], las pérdidas ópticas, y su región de transparencia (ventana). La baja pérdida de las guías de onda de sílica es caracterizada por dimensiones del orden de 50 μm de espesor, debido a su baja discrepancia en el índice de refracción ($\Delta n = 0.1\%-0.75\%$). Para minimizar las pérdidas se han probado diversas configuraciones (figura 2.7) [21].



Fig. 2.7 Diferentes estructuras de guías de onda. La guía de onda fabricada en este proyecto (extrema derecha) ofrece la película de SiN_x como medio de propagación.

Aunque las guías de onda de sílica presentan un gran extensión espacial que las hace prácticas para su acoplamiento con fibras ópticas, su integración en (o dentro) de circuitos electrónicos, es complicada debido a la diferencia significativa de tamaños [22]. Por esta razón es que se han iniciado investigaciones (entre ellas, la realizada en este trabajo) con diferentes configuraciones –como la mostrada en el extremo derecho de la figura 2.7- para solventar estos inconvenientes.

2.4 Ganancia óptica.

Si se mide la señal de amplificación para varias longitudes de onda se obtiene el espectro de ganancia para las guías de onda A y B (figura 2.8). Se ha observado una banda espectral ancha la cual traslapa el rango de longitudes de onda de la luminiscencia, demostrando que la amplificación es producida por el estado radiativo asociado con la interfase nanocrystal-óxido. Ambas muestras presentan aspectos y valores similares para la curva de ganancia. Una confirmación de estos hallazgos fue la observación de una fuerte reducción de forma lineal (figura 2.9); para un incremento de la densidad de la bomba de poder P , y una longitud l de excitación fija (Fig. 2.9a), o cuando la longitud de excitación se incrementó para una densidad P fija (Fig. 2.9b). Cuando se mantiene constante tanto P como l y el ángulo ϕ varía (Fig. 2.9c – 2.9e), aparece una disminución significativa del espectro de emisión tan pronto como hay desviación de la estricta configuración unidimensional de amplificación, esto es, cuando $\phi > 0^\circ$ [23]. Estas observaciones también apoyan la formación de guías de onda en las muestras.

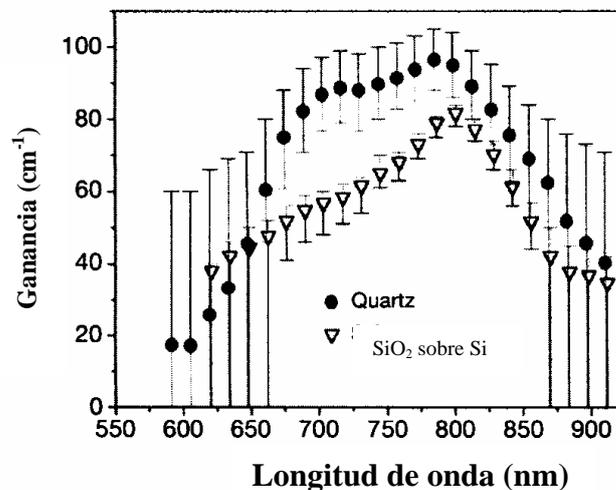


Fig. 2.8 Dependencia espectral de la ganancia modal neta. Muestra A, círculos; muestra B, triángulos.

La evidencia más directa de amplificación luminosa de los sistemas ha sido proporcionada por mediciones de transmisión de *Pump and Probe* [24] (figura 2.10). Ésta es la primera evidencia de amplificación de luz por transmisión, usualmente llamada *ganancia de paso simple*, en sistemas basados en Si. Cambiando la longitud de onda de prueba, la ganancia neta del material disminuye y eventualmente desaparece (se pierde la amplificación cuando la energía de prueba ya no está más en resonancia con la transición para la cual la inversión de población es alcanzada) con una dependencia espectral total similar a la mostrada en la figura 2.8 [28].

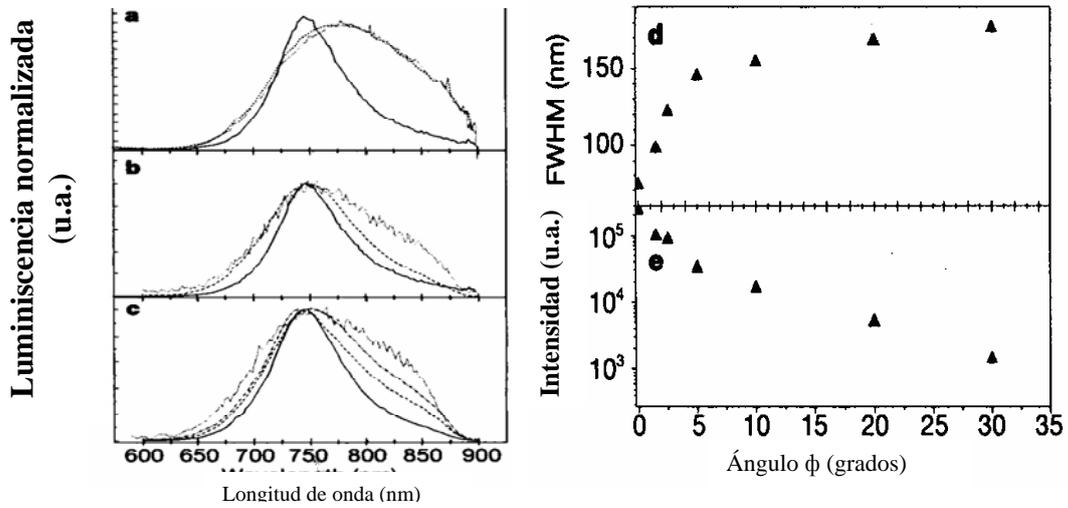


Fig. 2.9 Espectro de emisión espontánea amplificada de la muestra A para diferentes condiciones.

2.4.1 Sección transversal de ganancia por nanocrystal

Usando el formalismo de la ref. [25] y la transmisión del haz de prueba medida bajo condiciones de inversión, se estima una ganancia máxima de sección transversal por nanocrystal $\gamma_T \cong 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Es interesante comparar esta sección transversal de ganancia por nanocrystal con la sección transversal de absorción fotónica por nanocrystal (σ).

La intensidad fotoluminiscente está dada por $1\alpha N^*/\tau_R$, donde N^* es la concentración de nanocrystal excitados y τ_R el tiempo de vida radiativa. La ecuación de cambio para la excitación del nanocrystal será:

$$\frac{dN^*}{dt} = \sigma J(N - N^*) - \frac{N^*}{\tau} \quad (2.7)$$

donde J es el flujo de fotones, N es la concentración de nanocristales y τ el tiempo de decaimiento, tomando en cuenta ambos procesos: radiativos y no radiativos. Si un láser de bombeo de onda continuo (CW) es conectado a un tiempo $t = 0$, N^* cambiará de acuerdo a la ecuación anterior y la intensidad fotoluminiscente se incrementará de acuerdo a la siguiente regla:

$$I(t) = I_0 \{ 1 - \exp[-(\sigma J + 1/\tau)t] \} = I_0 \{ 1 - \exp[- (1/\tau_{on})] \} \quad (2.8)$$

Mediciones del tiempo de surgimiento de la fotoluminiscencia como función de J dará por tanto la información directa de la sección transversal de absorción. En el recuadro de la figura 2.10 muestra a $I(t)$ a 850 nm para nanocristales de Si bombeados a 488 nm para diferentes potencias de bombeo P . Como lo predice la ecuación 2.8, el tiempo de surgimiento de la fotoluminiscencia se vuelve más y más corto con el incremento de P .

Adaptando estas curvas con la ecuación 2.7 obtenemos los valores del tiempo τ_{on} , para diferentes valores de (P). El recíproco de τ_{on} es reportado en la figura 2.10 como función de J . Los datos siguen una línea recta con una pendiente $\sigma \sim 3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. La intersección de esta línea ajustada con el eje vertical da el tiempo de vida de los nanocristales de Si en el sistema para las longitudes de onda medidas. El valor obtenido (70 μ s) está de acuerdo con las medidas del tiempo de decaimiento a 850nm sobre la misma muestra. De esta forma se ha obtenido una medición directa de la sección transversal de absorción fotónica de los nanocristales. Aunque esta medida es realizada a una longitud de onda de excitación de 488nm, se debe reflejar la propiedad del estado a 800nm debido a que la absorbancia es idéntica a estas dos longitudes de onda (ver figura 2.9). De esta manera, la sección transversal de absorción σ medida es del mismo orden de magnitud que el de la sección transversal de ganancia γ_T .

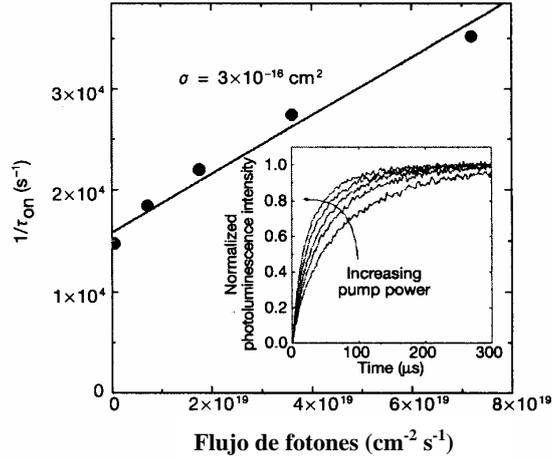


Fig. 2.10 Recíproco del tiempo τ_o como función del flujo de fotones del laser de excitación.

Otro importante resultado concierne a la comparación de las secciones transversal de ganancia que son derivadas del modo y la ganancia del material. Se ha mostrado [25] que en la geometría de la tira de longitud variable, la sección transversal de ganancia por nanocristal (γ_{ASE}) puede ser obtenida usando

$$\gamma_{ASE} = g / (f_c - f_v) N \dot{\Gamma} \quad (2.19)$$

donde $\dot{\Gamma}$ es el factor de saturación óptica del modo amplificado. Asumiendo una inversión de población completa $f_c - f_v = 1$, un factor de saturación óptica de 0.097 y una ganancia modal neta medida de $g \sim 100 \text{ cm}^{-1}$, encontramos que $\gamma_{ASE} \sim 5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$. Este es un límite inferior para γ_{ASE} . Si se considera una inversión de población incompleta o una guía de onda de débil confinamiento (esto es, no hay un índice de escalón de contorno y/o un índice de refracción bajo para el nanocristal), γ_{ASE} se incrementará significativamente. Por ejemplo, usando el valor $\dot{\Gamma}$ calculado para el índice de refracción medido en nanocristales de PE-CVD, obtenemos $\gamma_{ASE} \sim 3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. La diferencia entre los dos valores estimados de γ_{ASE} ha sido considerada como un indicador de la incertidumbre cuantitativa sobre los valores de la sección transversal de ganancia determinados por las mediciones de ganancia.

Una comparación de la sección transversal por nanocristal obtenida por transmisión (γ_T) y por el método de tira de longitud variable (γ_{ASE}) muestra que los dos valores están en concordancia cuantitativa razonable. De hecho, el valor determinado de γ_{ASE} es solamente un límite inferior y las barras de error son grandes sobre los coeficientes de ganancia determinados por experimentos de *pump and probe*.

2.4.2 Origen de la ganancia

La ganancia espectral de ganancia amplia de naturaleza inhomogénea es energéticamente coincidente entre la emisión luminiscente y la banda de absorción del estado de interfase de 800 nm[26]. Por estas razones, se ha propuesto un modelo de nivel tres para explicar la ganancia obtenida (figura 2.11): dos niveles corresponden al orbital molecular inferior desocupado (LUMO), o a la parte inferior de la banda de conducción, y al orbital molecular superior ocupado (HOMO), o la parte superior de la banda de valencia del nanocrystal, respectivamente. El tercer nivel es debido al estado de interfase radiativo observado en absorción y responsable de la banda de emisión luminiscente a 800 nm. La excitación óptica puebla el LUMO, vaciando el HOMO. Los electrones del LUMO se relajan rápidamente al estado de interfase. Los electrones en este estado de interfase tienen un tiempo de vida muy largo. De hecho, la banda de absorción a 800 nm, el desplazamiento Stokes entre la absorción y la luminiscencia, el rápido aumento del tiempo y el lento tiempo de decaimiento de la luminiscencia bajo la excitación de pico segundos a 800 nm, y la emisión luminiscente eficiente de la luminiscencia a 800 nm apoyan este modelo energético. Dentro del modelo, la tasa de despoblación del estado inicial es mucho más rápida que su tasa de saturación vía una recombinación de portadores mediada por el estado de interfase. Es posible entonces, la inversión de población entre el HOMO y el estado radiativo asociado con la interfase nanocrystal-óxido. Este modelo también explica las pérdidas debidas a la absorción de portadores libres que usualmente exceden la ganancia por emisión estimulada en otros sistemas basados en Si, o aquellas debidas a recombinaciones Auger, que no son efectivas aquí. En suma, cálculos del modelo muestran que la dependencia con el tamaño de la energía del estado de interfase radiativo es más pequeña que las transiciones entre la banda de valencia y conducción, suavizando resultados relacionados a la distribución amplia de tamaños.

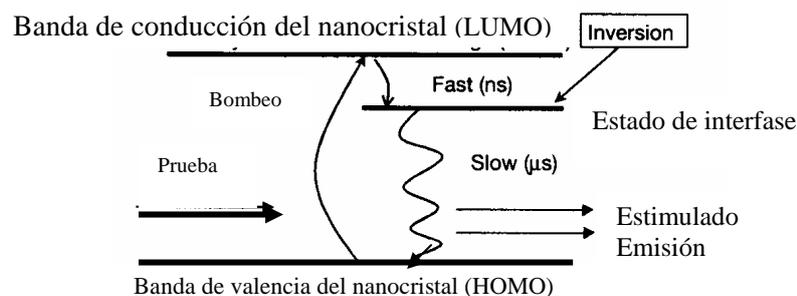


Fig. 2.11 Diagrama esquemático de la energía para un nanocrystal que muestra cómo se puede alcanzar la inversión de población en este sistema.

Usando la sección transversal de absorción σ medida por nanocrystal, se ha estimado que bajo ciertas condiciones de excitación pico de alrededor de 10^{22} fotones $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, son generados más de 100 pares electrones-hueco por nanocrystal. Así como se tienen nanocristales con alrededor de 500 átomos de Si, de los cuales alrededor de 35% son átomos de superficie [27], se tienen también alrededor de 150 estados de interfase disponibles por nanocrystal de Si cuando asumimos que cada átomo superficial de Si está enlazado a un átomo de O. En la figura 2.11, se observa que para tener ganancia óptica el nivel de excitación debe ser lo suficientemente alto para invertir la mayoría de estos estados.

Existen argumentos en el sentido de que esto se debe a la banda prohibida indirecta del silicio y, al hecho de que la ganancia se debe a los estados de interfase radiativos. A pesar de esta diferencia, la ganancia neta del material es del mismo orden de magnitud entre los nanocristales de Si y los sistemas de punto cuántico de InAs, por causa de la densidad de área mucho mayor de nanocristales que es realizable con el método de implantación iónica, y se obtiene que la sección transversal de ganancia por nanocrystal γ es inversamente proporcional al tiempo de vida radiativo τ_R [23].

3.1 Técnicas de crecimiento

En la fabricación de las películas delgadas, se han utilizado diversas técnicas para la obtención de materiales de alta calidad. Como ejemplos, podemos mencionar la técnica de crecimiento epitaxial de fase líquida (LPE), de fase vapor (VPE), epitaxia por haz molecular (MBE), depósito de vapores químicos (CVD), CVD usando compuestos metalorgánicos (MOCVD), y CVD asistido por plasma PECVD, por mencionar algunos. El uso de cada una de ellas, está en función de las propiedades específicas que deben presentar las películas, para su aplicación particular. A continuación se presenta una breve revisión de los procesos CVD, y en particular los que se llevan a cabo en la técnica de crecimiento conocida como RPECVD (*Depósito de Vapores Químicos Asistido por Plasma Remoto*) usada en este trabajo.

3.1.1 Depósito de vapores químicos (CVD)

En la figura 3.1 se presenta la secuencia básica del proceso de suministro de gas para el crecimiento de películas delgadas. Cabe mencionar que la etapa de transporte del gas es un poco más complejo en el régimen de flujo, que en el flujo molecular; por ello es importante examinar las características del transporte –principalmente la convección libre, reacción homogénea, y difusión-, y en particular, del proceso de depósito [28]. La alta temperatura requerida para la activación de la mayoría de las reacciones de CVD puede exceder la tolerancia de algunos sustratos, por ello se han desarrollado procesos como el PECVD para activar las reacciones a temperaturas inferiores [29].

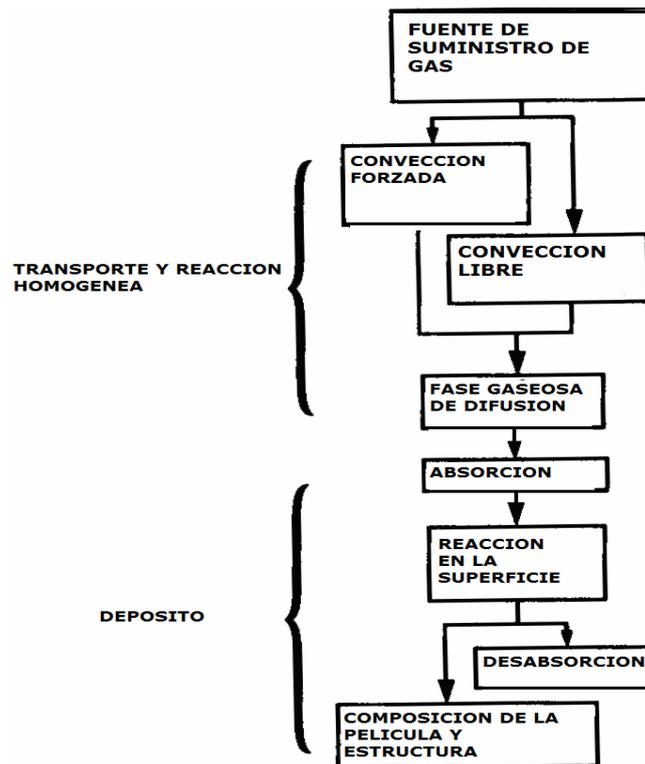


Fig. 3.1 Secuencia de las etapas del proceso básico de CVD.

3.1.2 Crecimiento de las películas delgadas

El proceso de depósito puede ser considerado como una secuencia de seis sub-etapas. Los átomos y las moléculas que llegan al sustrato, primero (1) deben ser adsorbidos por la superficie, después de lo cual regularmente (2) se difunden cierta distancia antes de incorporarse a la película. Dicha incorporación involucra (3) la reacción de las especies adsorbidas unas con otras y con la superficie para formar los enlaces del material. El agregado inicial del material fílmico es llamado nucleación (4). Conforme la película crece en espesor, presenta una estructura (5), o morfología, la cual incluye tanto topografía (rugosidad) y cristalografía. La cristalografía de una película puede comprender desde un simple cristal a uno amorfo a uno policristalino (el primero de ellos es obtenido por epitaxia –esto es, por réplica del orden cristalino de un sustrato de cristal simple). Finalmente, las interacciones de difusión (6) ocurren dentro de la película en bulto y con el sustrato. Estas interacciones son similares a aquellas del depósito posterior debido al templado, dado que ocurren por debajo de la superficie sobre la cual el depósito continúa ocurriendo. Algunas veces, después del depósito, un tratamiento térmico posterior de la película, conlleva una modificación de sus propiedades. Por ejemplo, la composición puede ser modificada al templar la película en

un vapor, y el crecimiento del cristal puede lograrse mediante un templado prolongado o por un fundido breve.

3.2 Proceso PECVD

El proceso de PECVD es muy útil en el depósito de películas usadas en procesos de Circuitos Integrados (IC), y ha sido utilizado particularmente para el crecimiento a bajas temperaturas de películas delgadas de nitruro de silicio. Las películas de SiN_x obtenidas por PECVD proveen una buena barrera en contra de los iones de sodio y humedad, por lo que son ampliamente utilizadas como pasivantes [30]. Aplicaciones prácticas de estas películas han sido exploradas por algún tiempo, pero el desarrollo reciente de la producción de sistemas de este tipo ha acelerado el proceso [31].

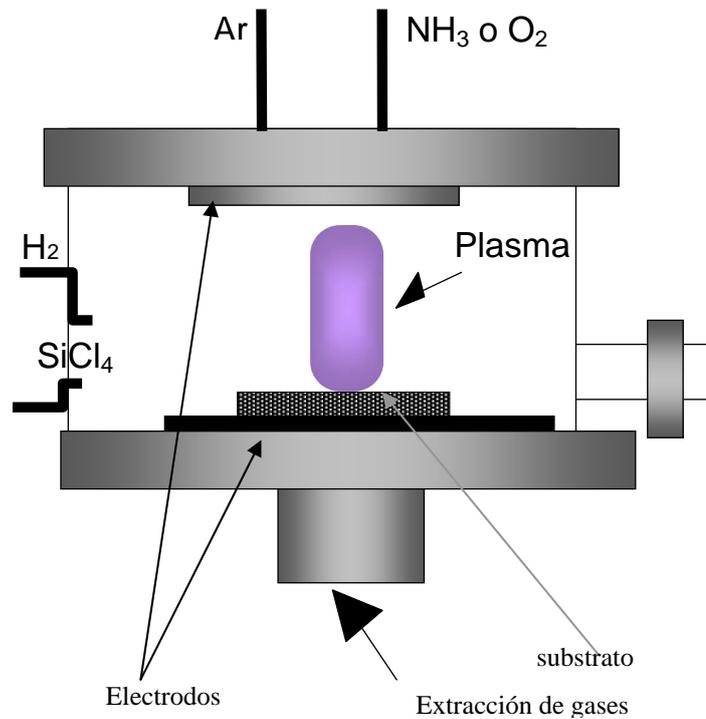


Fig. 3.2 Sistema PECVD.

Un equipo para PECVD consiste de una sección generadora del plasma, una sección para la introducción de los gases, un sistema de vacío, una fuente de poder, y un sistema de control. Se puede clasificar a este tipo de sistemas como: acoplamiento inductivo, y acoplamiento capacitivo, basados en la manera de generar el plasma. El sistema de PECVD más común es el de acoplamiento capacitivo, como el mostrado en la figura

3.2. En este caso el plasma se genera en la región entre las placas del capacitor y el sustrato se encuentra en el electrodo o placa aterrizada. Debido a que la película y el sustrato se encuentran inmersos en la zona del plasma, es que suele llamársele a este proceso como de plasma directo (o PECVD directo).

La principal ventaja del proceso PECVD con respecto al CVD térmico, es que a través del plasma se puede reducir la temperatura a la cual se realiza el depósito, ya que en este caso la disociación de los gases se lleva a cabo por el impacto de electrones altamente energéticos contra las moléculas de los gases precursores dentro del plasma [32].

3.3 Sistema RPECVD

El RPECVD está basado en los mismos principios que sus antecesores. En la figura 3.3 se muestra esquemáticamente la parte del reactor donde se genera el plasma, y la zona donde se lleva a cabo el depósito.

Dentro de las principales características de este sistema, se puede mencionar que la zona donde se genera el plasma está alejada del sustrato con lo que se reduce el posible daño provocado a la película en crecimiento, por bombardeo de iones energéticos. Otra característica del proceso RPECVD, es que una parte de los gases se introduce en la zona donde se genera el plasma, mientras que los demás ingresan en la parte donde se encuentra el sustrato. Con ello, se tiene un mayor control de las reacciones producidas en la superficie del sustrato. Es por estas dos características que el proceso lleva el nombre de RPECVD remoto [33].

Se reduce también la temperatura a la cual se realiza el depósito, al alcanzar valores de 200 °C aproximadamente; y la más importante tal vez, es que el plasma se genera en una región distinta a donde se lleva a cabo el depósito, lo que en parte explica las anteriores ventajas, así como el hecho de que se obtienen películas más homogéneas. Por estas propiedades, se eligió este sistema para el depósito y crecimiento de las películas. Un equipo de estas características se encuentra en el departamento de Materia Condensada y Criogenia, siendo éste el utilizado para la realización del presente trabajo.

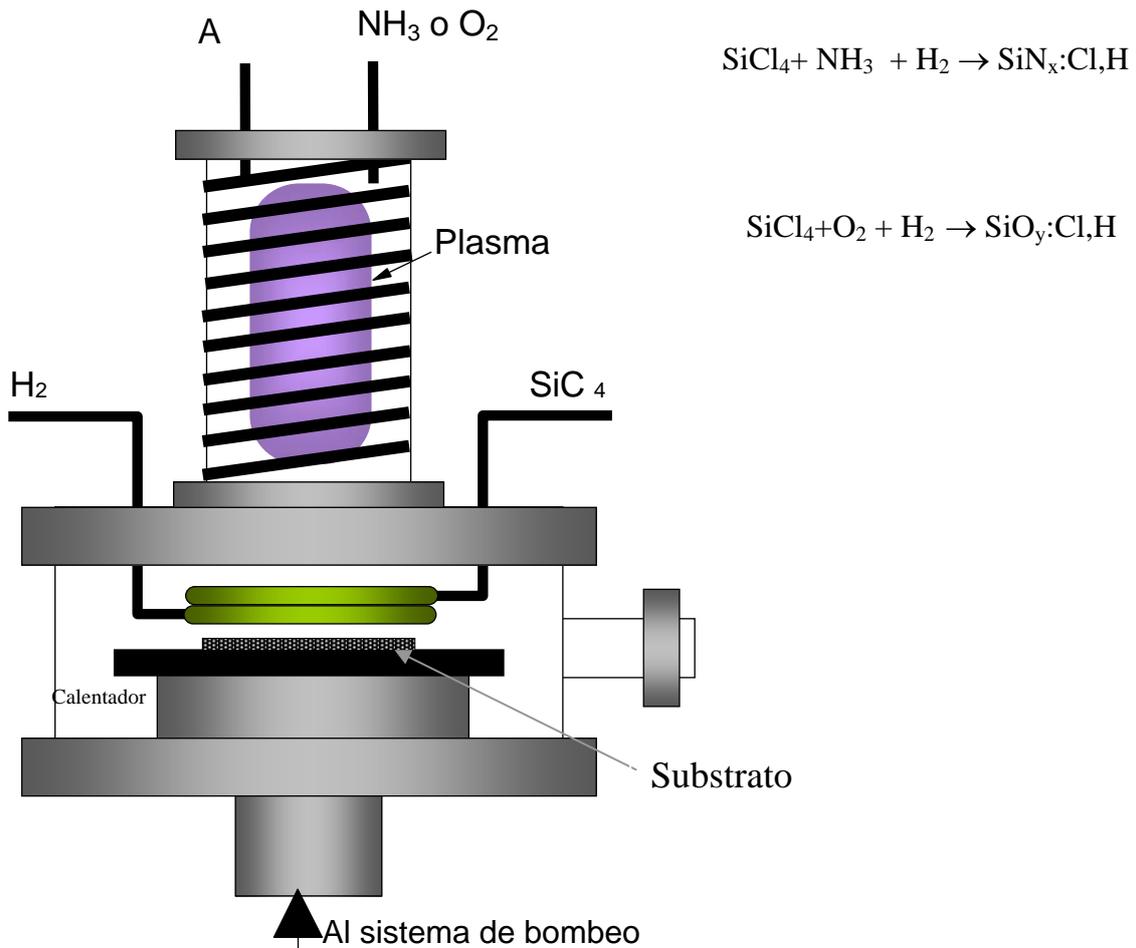


Fig. 2.3.3 Sistema de RPECVD.

3.4 Técnicas de caracterización

3.4.1 Técnicas de caracterización estructural

a) Elipsometría de nulidad.

La elipsometría de nulidad es una técnica basada en la medición del estado de polarización de la luz. Para ello se hace incidir un haz de luz linealmente polarizada sobre una superficie. Esta luz está constituida por una componente paralela a la superficie y otra componente perpendicular a la superficie. En materiales absorbentes, o múltiples superficies reflejantes, estas dos componentes experimentan diferentes cambios de amplitud y fase durante la reflexión, por lo que la luz reflejada por la muestra está elípticamente polarizada [34]. También se puede tener el caso contrario donde la luz incidente es elípticamente polarizada y la luz reflejada es linealmente polarizada. Si se compara la reflectancia perpendicular R^\perp con la reflectancia paralela

R_{II} se obtiene una función de los llamados ángulos elipsométricos Ψ y Δ , como se muestra en la Ecuación 3.1:

$$\rho = \frac{R_{\perp}}{R_{\parallel}} = \tan(\Psi)e^{i\phi} \quad (3.1)$$

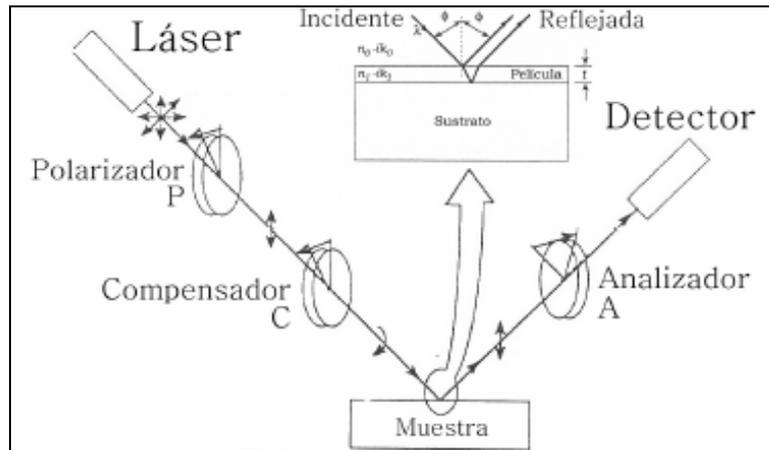


Fig. 3.3 Representación esquemática de un elipsómetro (Reproducida de [34]).

En un elipsómetro de nulidad, un haz monocromático, colimado y sin polarizar, que generalmente proviene de un láser, se hace pasar por un polarizador para quedar linealmente polarizado (Figura 3.3). Después el haz atraviesa un compensador (o retardador) que cambia el estado de polarización. Los ángulos entre el polarizador y el compensador permiten obtener cualquier estado de polarización incidente, desde lineal hasta circular. Una vez que la luz es reflejada por la muestra, atraviesa otro polarizador, llamado analizador, antes de ser detectada. El objetivo de la elipsometría de nulidad es encontrar un mínimo en el fotodetector a través de los ángulos del polarizador (P) y del analizador (A). Si se fija el ángulo del compensador (C) y se restringe el intervalo de los ángulos P y A, se pueden obtener dos pares de ecuaciones que relacionan P y A con los ángulos elipsométricos Ψ y Δ delta.

El índice de refracción de la película n_1 (medida del inverso de la velocidad de fase con respecto a la velocidad de la luz en el vacío) y el coeficiente de extinción k_1 (el cual indica qué tan rápido disminuye la intensidad de la luz al pasar a través del material) se obtienen a través de las ecuaciones de Fresnel como funciones de los ángulos

elipsométricos y el ángulo de incidencia (ϕ). Esto es posible gracias a que existe una correspondencia uno a uno entre los valores de los ángulos elipsométricos medidos y los valores de las constantes ópticas n_1 y k_1 de ese material para un ángulo de incidencia y longitud de onda dados. Para materiales transparentes el coeficiente de extinción $k_1=0$. También se puede determinar el espesor de la película t en función de los ángulos elipsométricos, conociendo la longitud de onda y el ángulo de incidencia. Sin embargo, en un elipsómetro de longitud de onda fija (λ), cada pareja de valores (Ψ , Δ) puede representar un cierto espesor o ese espesor más un valor periódico debido a la interferencia entre la luz reflejada en la superficie de la película y la luz reflejada en la interfaz película-sustrato (figura 3.3), por lo que el espesor no queda completamente determinado. La diferencia de fase β entre ambos rayos está dada por la Ecuación 3.2, donde n_0 y k_0 son las constantes ópticas del medio incidente ($n_0=1$ y $k_0=0$ para el aire, por ejemplo).

$$\beta = \frac{2\pi t}{\lambda} \left[(n_1 - ik_1)^2 - (n_0 - ik_0)^2 \sin^2(\phi) \right]^{1/2} \quad (3.2)$$

Debido a la complejidad del cálculo, existen programas numéricos que determinan n_1 y t a partir de las medidas de los dos pares de ángulos P1, A1 y P2, A2. El cálculo del índice de refracción efectivo de las películas de SiNx y su espesor se realizó mediante el programa “AUTOST” a partir de las medidas de P1, A1 y P2, A2.

Material	n
Si	3.42 [51]
Si ₃ N ₄	2.02 [47]
SiO ₂	1.46 [51]

Tabla 3.1 Índices de refracción de referencia.

Cabe señalar que el índice de refracción efectivo de una película delgada es muy sensible a su composición, su porosidad y lo abrupto de la interfaz película/sustrato. Además, puesto que en un elipsómetro de nulidad (longitud de onda fija) el espesor t se vuelve una función cíclica de los ángulos elipsométricos, se debe corroborar su medida mediante otra técnica. Como referencia, se presentan los índices de refracción del Si cristalino, SiO₂ y Si₃N₄ en la Tabla 3.1.

b) Perfilometría.

Para tener una medida más confiable del espesor de las películas depositadas se cubrió una zona del sustrato durante cada proceso de depósito. En la Figura 3.4 se muestra un perfil representativo y la zona donde se midió el espesor.

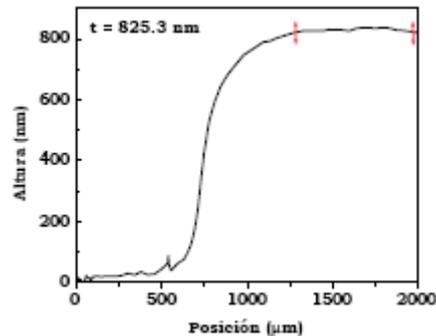


Fig. 3.4 Perfil representativo de una muestra de 825.3 nm de espesor. Las flechas señalan el intervalo donde se calculó la altura promedio.

c) Técnica M-Line

La técnica conocida como *m-line* es un método basado en el acoplamiento entre un prisma de alto índice de refracción y la película que se va a caracterizar. El acoplador es un dispositivo que nos permite una medición precisa del espectro de los modos de propagación, lo que nos permite determinar el índice de refracción y espesor de la muestra. Este método está basado en el principio de acoplamiento distribuido a través de los campos evanescentes a los modos de las guías de onda de película delgada.

En el acoplador, el prisma está colocado por encima de la película delgada, separado por un pequeño gap de aire (bajo índice de refracción). La luz incidente es totalmente reflejada en la base del prisma, y las ondas en el prisma son acopladas a través de sus campos evanescentes el gap de aire. Al orientar apropiadamente la dirección del haz incidente, con respecto a la superficie del prisma, y por tanto a la superficie de la película, es posible excitar cualquiera de los modos guiados de la película. En la figura 3.5 se presenta un diagrama esquemático de esta técnica.

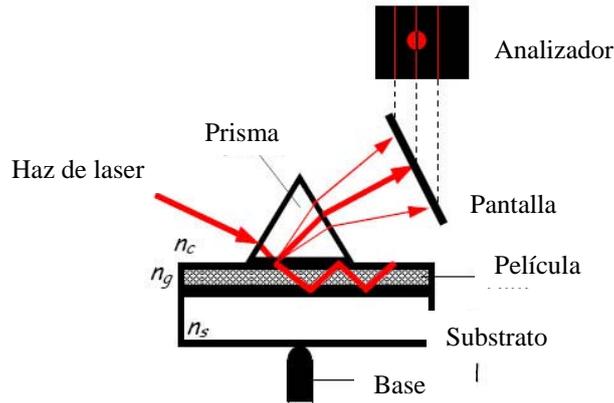


Fig. 3.5 Técnica de acoplamiento para mediciones *m-line*.

Cuando la luz es acoplada dentro de uno de los modos de las guías de onda, debido a la inhomogeneidad de las películas, la energía óptica es dispersada rápidamente hacia los otros modos, y reflectada hacia fuera por otro de los lados del prisma. Lo que se ve en la pantalla, donde el haz es reflectado, es una serie de líneas brillantes (llamadas *líneas-m*) con un punto brillante en cada una de estas líneas. Cada línea representa un modo de diferente orden *m* mientras que el punto brillante es el haz totalmente reflectado desde la base del prisma. Cuando el punto está en la *m-ésima* línea, esto significa que se está excitando el modo *m-ésimo*. Dentro del punto, se aprecia una línea oscura que representa la pérdida de energía por dispersión del modo excitado.

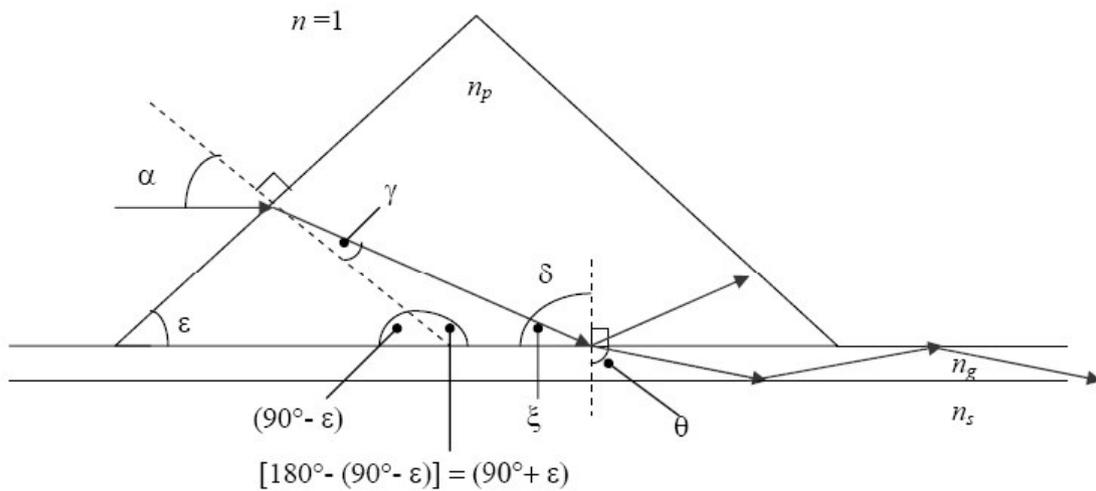


Fig. 3.6 Acoplamiento entre el prisma y la película. Relación entre los ángulos de propagación en ambiente, prisma y película.

El acoplamiento entre el prisma y la película ocurre cuando la componente de propagación paralela a la superficie de la película, es igual para la onda del prisma y la onda en la película. De la figura 3.6 podemos ver que

$$\beta_p = \beta_g \Rightarrow \frac{2\pi}{\lambda} n_p \text{sen} \delta = \frac{2\pi}{\lambda} n_g \text{sen} \theta \quad (3.3)$$

Donde β_p y β_g son las constantes de propagación y n_p y n_g son los índices de refracción del prisma y de la película respectivamente. El ángulo de propagación dentro de la guía de onda puede relacionarse con el ángulo entre el haz del láser y la normal a la superficie del prisma (α) reescribiendo la ecuación anterior

$$\text{sen} \alpha \cos \varepsilon + \text{sen} \varepsilon \sqrt{n_p^2 - \text{sen}^2 \alpha} = n_g \text{sen} \theta \quad (3.4)$$

De esta manera se puede asociar directamente el ángulo para el cual se mide una *línea-m*, con el índice efectivo del modo de propagación dentro del plano de la guía de onda.

d) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-*Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) está basada en la interacción de la radiación infrarroja con la materia. Cuando esta radiación es absorbida por la materia provoca la vibración de los enlaces moleculares que la constituyen. Estas vibraciones corresponden a cambios energéticos producidos por las transiciones entre distintos estados vibracionales y rotacionales (estiramiento, doblamiento, balanceo o respiración) de las moléculas [35]. En un sólido, la absorción de radiación infrarroja se da principalmente por enlaces atómicos presentes en la red. Cuando la frecuencia de la radiación infrarroja coincide con una de las frecuencias características de vibración de los enlaces atómicos presentes en la red ocurre el fenómeno de resonancia con la consecuente absorción de energía. Debido a que la red sólo puede absorber energía para determinadas frecuencias, su espectro de absorción infrarroja consiste en una serie de bandas localizadas alrededor de esas frecuencias características. Cada uno de los enlaces presentes en la red equivale a un centro de absorción con su sección transversal σ que puede tener varias frecuencias características. Se puede identificar la presencia de un tipo de enlace en el material por

medio de la banda o bandas observadas a las frecuencias características (o números de onda) correspondientes en el espectro de absorción. Esta técnica es muy sensible al tipo, concentración y configuración de los átomos enlazados en el material. Por lo tanto, se utilizó para obtener información sobre la estructura de enlaces presentes en las películas nitruro de silicio, sobretodo los relacionados con hidrógeno. En la Tabla 3.2 se muestra la posición correspondiente a las bandas de interés en el espectro de absorción infrarroja.

Enlace	Modo	Número de onda (cm ⁻¹)
Si-Si	Respiración	460
Si-Cl	Doblamiento	527
Si-Cl	Estiramiento	584
Si-N	Respiración	473
Si-N	Estiramiento	830 y 972
Si-O	Doblamiento	810
Si-O	Estiramiento	1040 y 1070
Si-H	Estiramiento	2150-2220
N-H	Doblamiento	1175-1200
N-H	Estiramiento	3350-3360

Tabla 3.2 Números de onda correspondientes a la absorción infrarroja de los enlaces de interés presentes en una película de SiNx [36].

Además de identificar cualitativamente los enlaces presentes en la película, se puede realizar un análisis cuantitativo de los mismos. En particular, la concentración de enlaces relacionados con hidrógeno [Si-H] y [N-H] se pueden calcular mediante las ecuaciones 3.5 y 3.6:

$$[Si-H] = \frac{2.303}{t} K_{[Si-H]} \int \alpha(\omega) d\omega \quad 3.5)$$

$$[N-H] = \frac{2.303}{t} K_{[N-H]} \int \alpha(\omega) d\omega \quad 3.6)$$

donde t es el espesor de la película, $K_{[Si-H]}(2150 \text{ cm}^{-1})=7.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$, $K_{[N-H]}(3350 \text{ cm}^{-1})=8.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ son constantes obtenidas experimentalmente y $\alpha(\omega)$ es el coeficiente de absorción para un determinado número de onda que se integra sobre todo el intervalo correspondiente al pico de absorción de interés, ya sea el modo de estiramiento de Si-H alrededor de 2150 cm^{-1} o el modo de estiramiento de N-H alrededor de 3350 cm^{-1} .

3.4.2 Técnicas de caracterización óptica

a) Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis).

La espectrofotometría UV-Visible es una técnica basada en la absorción de radiación UV o visible por parte de las moléculas de un sólido o líquido. Esta absorción provoca transiciones electrónicas desde un orbital molecular de menor energía a uno de mayor energía. En el caso de materiales semiconductores, estos niveles corresponden a estados en la banda de valencia (BV) y estados en la banda de conducción (BC) del material. La variación en longitud de onda (y por tanto de energía) incidente provoca transiciones entre diferentes estados. Esta técnica es muy utilizada para determinar el borde o brecha de absorción (“gap” óptico) de materiales semiconductores, que en el caso de materiales de “gap” directo (ver Figura 2.3) corresponde a la diferencia entre el mínimo de la BC y el máximo de la BV. Sin embargo, en materiales amorfos existen estados localizados (producidos por el desorden en la red) entre la BC y la BV, por lo que la determinación exacta de la brecha óptica prohibida (E_{op}) es más complicada y existen varias definiciones. Las más utilizadas para semiconductores amorfos son:

Brecha de isoabsorción (E_{04}): Es un valor obtenido empíricamente, definido como la energía en la cual el coeficiente de absorción $\alpha(E)$ alcanza el valor 10^4 cm^{-1} . Brecha de Tauc: Asume que las reglas de selección se relajan en un semiconductor amorfo, que la probabilidad de transiciones ópticas entre la BV y la BC es independiente de la energía en un intervalo limitado y que las densidades de estados en las bandas son funciones parabólicas de la energía. La brecha de Tauc se obtiene a partir de la ecuación 3.7. En general, es considerada como la mejor estimación de la brecha óptica en materiales semiconductores amorfos, y en especial los relacionados con silicio.

$$\alpha(E) = B \frac{(E - E_{op})^2}{E} \quad 3.7)$$

Nuevamente $\alpha(E)$ es el coeficiente de absorción en una energía determinada, E_{op} es la brecha óptica del material y B es una constante, llamada pendiente de Tauc, que se relaciona con la distribución de ángulos de los enlaces presentes en el material y es un parámetro estructural [37]. En nuestro caso, se midió la absorción en función de la longitud de onda en el intervalo entre 200 y 600 nm. Después se realizaron gráficas de $(\alpha(E) \cdot E)^{1/2}$ vs. E y se realizó un ajuste lineal a la parte de la gráfica correspondiente al

cambio más pronunciado de absorción para obtener el valor de E_{op} a partir de la intersección de esta línea con el eje de las abscisas.

b) Microscopía de fuerza atómica (AFM).

La microscopía de fuerza atómica (AFM-*Atomic Force Microscopy*) permite “observar” la morfología superficial. En general, un microscopio de AFM consta de una punta montada sobre un “cantilever” que es una lámina de material flexible y reflejante con geometría triangular o rectangular (Figura 3.7) [38,39]. Un sistema mecánico acerca la punta a la vecindad de la muestra y un “escáner” piezoeléctrico mueve la muestra bajo la punta (o viceversa) en un patrón de barrido. Las interacciones de Van der Waals entre la punta y los átomos de la superficie causan que el cantilever se doble. Un detector sensible a la posición mide la deflexión del cantilever durante el barrido. Mediante un sistema de cómputo se controla el escáner y se convierten las deflexiones medidas en un mapa de la topografía de la superficie.

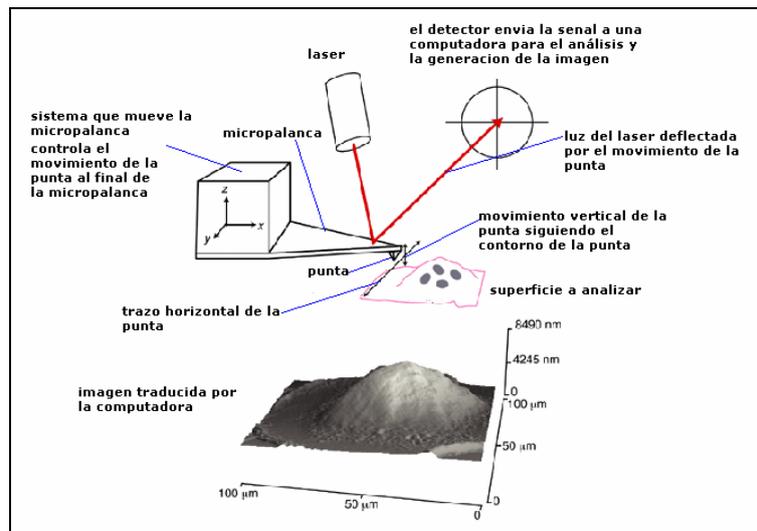


Fig. 3.7 Esquema representativo de un microscopio de AFM (Reproducido de [38]).

c) Técnica de *Pump and Probe*

Un láser intenso (pump) a 390 nm excita la muestra en función de alcanzar la inversión de población necesaria para la amplificación, mientras que una señal débil (de prueba) a ~ 800 nm pasa a través de la capa activa de espesor d . En ausencia del haz de bombeo el haz de prueba es absorbido. La señal de prueba es amplificada cuando pasa a través de los nanocristales excitados[24].

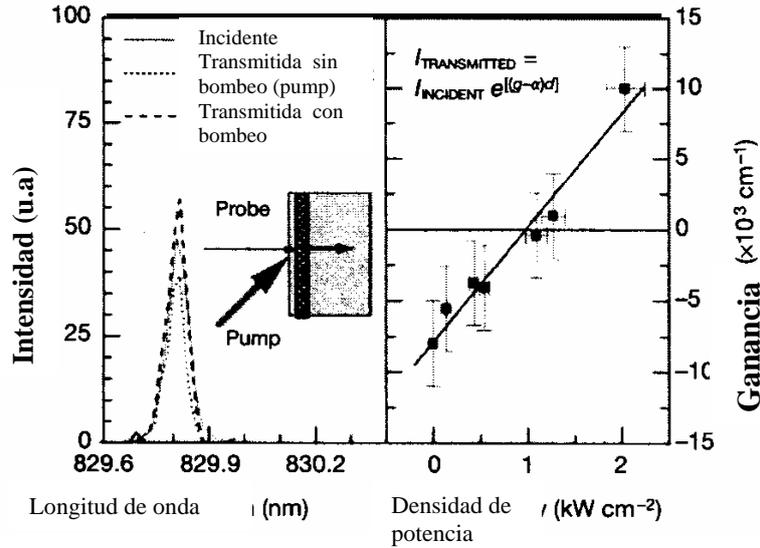


Fig. 3.8 Medidas de ganancia. En el panel izquierdo, espectro del haz de prueba medido en presencia (línea continua) o en ausencia (línea punteada) del haz.

c) Técnica VSL (Variable Strip Length)

En el método de longitud de tira variable (figura 3.9), la muestra es ópticamente excitada por un rayo láser doblado de Ti: zafiro ($\lambda = 390$ nm, ancho de pulso de 2 ps, una tasa de repetición de 82 MHz) en una geometría de raya o tira de longitud variable (l). La intensidad amplificada de la emisión espontánea I_{ASE} que es emitido desde el pico de la muestra (ángulo de observación $\phi = 0$) es medido como función de l [40]. De una adaptación de la curva resultante, puede deducirse la ganancia óptica g para cualquier longitud de onda: Asumiendo un modelo de amplificación unidimensional I_{ASE} se puede relacionar con g por

$$I_{ASE} \sim \frac{I_{SPONT} \times l}{g - \alpha} (e^{(g - \alpha)l} - 1) \quad (3.8)$$

donde I_{SPONT} es la intensidad de emisión espontánea por unidad de longitud y α un coeficiente de pérdida total. La ganancia medida de esta manera es la ganancia modal. La figura 3.9 muestra la gráfica de I_{ASE} vs l en nanocristales de Si medidos con una $\lambda = 800$ nm. Para pequeños valores de l (< 0.05 cm), se observa un incremento exponencial de I_{ASE} lo que indica la aparición de emisión espontánea. Un ajuste a la ecuación anterior da el valor para la ganancia modal neta $g - \alpha = 100 \pm 10$ cm⁻¹. Para valores > 0.05 cm, I_{ASE} se satura como era de esperarse para cualquier mecanismo de fuente de poder de amplificación finita [41]. A densidades de potencia baja, se midió la absorción, cuando la bomba de poder se incrementó, el pico de la ganancia modal neta saturándose para valores de 100 cm⁻¹ para densidades de potencia de alrededor de 5 kW cm⁻².

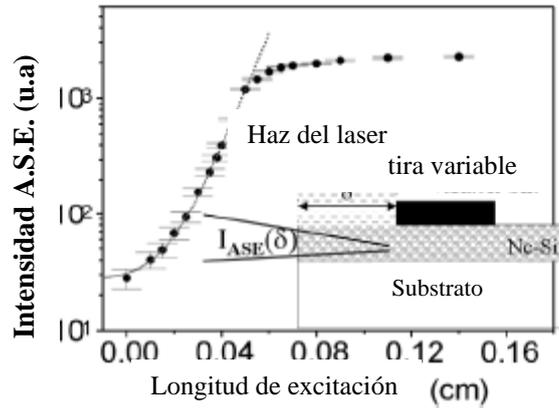


Fig. 3.9 Intensidad de emisión espontánea amplificada (ASE) como función de la longitud de excitación lineal de una muestra A a 800 nm para una potencia de 0.5 kW/cm^2 .

d) Técnica SES (Shift Excitation Spot)

La técnica SES (punto de excitación deslizable o movable) es una variante de la técnica VSL. Fue introducida por primera vez por Mogensen y Smowton para la pérdida óptica en estructura laser en configuración de guía de onda [42].

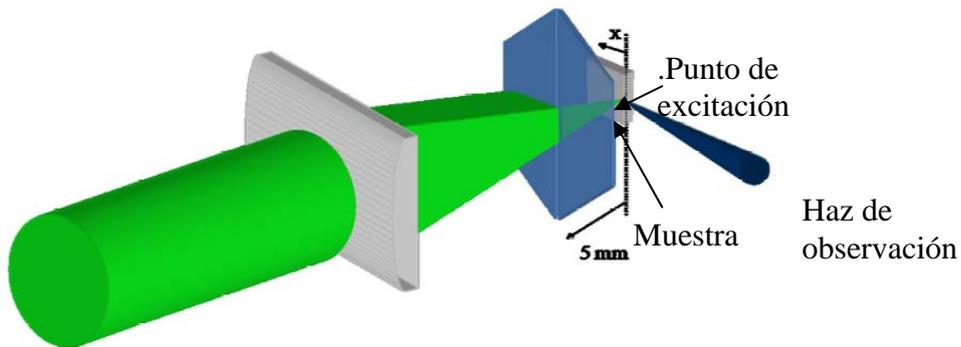


Fig. 3.10 Funcionamiento esquemático de la técnica SES.

Consiste en la excitación de un área puntiforme de la guía de onda, y la medición de la luz emitida por el borde de la muestra, en función de la distancia al borde de la muestra. En base a esta dependencia se puede obtener el coeficiente α de pérdida, debida a la absorción en la propagación de la luz a lo largo de la guía [43]. Por medio de una lente cilíndrica, el haz del láser se focalizó en una cintilla. Una rendija de $40 \mu\text{m}$ acompañada de un motor con movimiento micrométrico controlado por una PC, auxilia en la definición del punto de iluminación de la muestra. La señal es recolectada con una fibra óptica, y analizada con un monocromador del tipo fototubo.

3.5 Procedimiento experimental

i) Limpieza de Substratos

Como primer paso, las obleas de silicio se clivaron para obtener pequeños pedazos (de alrededor de 1 cm^2) de la oblea, realizando esto con mucho cuidado, y siguiendo los planos naturales de corte del material. En el caso de las muestras de cuarzo, se cortó en cuatro partes usando un cortador de punta de diamante.

Posteriormente, a ambas clases de substratos se les practicó el procedimiento de limpieza estándar correspondiente a cada uno, el cual consiste de manera general, de un ataque químico con diferentes sustancias; tricloroetileno, acetona y 2-propanol, para los substratos de SiO_2 ; además de los tres anteriores, HF al 5%, y agua desionizada para la limpieza de los substratos de Si.

ii) Crecimiento de películas delgadas

El siguiente paso es preparar el sistema para el experimento. El primer paso es realizar un vacío en el sistema, para lo cual se usa un grupo de cuatro bombas (dos sistemas de vacío conectados en paralelo a la cámara de reacción): una bomba mecánica de paletas rotatorias que tiene la función de apoyar a una bomba tipo ventilador (conocida como ROOTS), y una bomba turbomolecular (modelo EA TURBO) apoyada por una bomba mecánica, que se utiliza sólo para alcanzar un alto vacío 10^{-6} Torr de limpieza previo al depósito, y durante el proceso de calentamiento del sistema.

Antes de introducir el substrato al sistema, se generó un plasma de limpieza de argón (Ar). Este plasma tiene la función de limpiar al reactor de partículas presentes en la cámara –el sistema utilizado fue un RPECVD, que se introdujo en el capítulo anterior. Para la generación de este plasma, y de los plasmas utilizados en la etapa de crecimiento, se apoyó en el uso de una fuente de radiofrecuencia (RF COMDEL CPS-800 Power Source) y un sistema de acoplamiento de impedancia; para asegurarse que se trabaja con la potencia adecuada, se midió este parámetro con un *Wattmeter* (modelo 4410, impedancia 50Ω). En seguida se procede con el calentamiento de la plancha porta substratos; esto se lleva a cabo por medio de un transformador variable (Variac,

tipo 2PF1010, INPUT 120V, 50/60 Hz, OUTPUT 0-120/140V; 10A 1.4 KVA), y un indicador digital (conectados directamente a la plancha) que nos indica la temperatura de operación. Es importante mencionar que en esta etapa, se trabaja solamente con la bomba turbomolecular, con un flujo preestablecido de Ar, durante el tiempo que tarda en alcanzar la temperatura deseada.

Una vez alcanzadas las condiciones iniciales, se cierran las válvulas de las bombas y se iguala la presión interna del sistema con la presión exterior, y se procede a la introducción de los substratos en la cámara de vacío. Hecho esto se vuelve a hacer un ultra alto vacío y se introducen los gases de reacción, hasta alcanzar las siguientes condiciones iniciales:

- RF: 200 W
- Temperatura: 200 °C
- Tiempo de crecimiento: variable
- Presión total de 300 mTorr

Para el crecimiento de las películas delgadas de SiN_x, se usaron como gases precursores: Ar, H₂, NH₃, y SiCl₄; mientras que para el crecimiento de películas delgadas de SiO_x se usaron gases de Ar, H₂, O₂, y SiCl₄. Un ejemplo de los flujos y los tiempos de crecimiento se presentan en las tablas 3.3 y 3.4.

GAS	Flujo (sccm)	Tiempo (seg)
SiCl ₄	5	480
NH ₃	40	
H ₂	20	
Ar	Variable	
Películas delgadas de SiN_x		

Tabla 3.3 Condiciones de crecimiento para películas de nitruro de silicio.

GAS	Flujo (sccm)	Tiempo (seg)
SiCl ₄	20	600
O ₂	102	
H ₂	25	
Ar	Variable	
Películas delgadas de SiO₂		

Tabla 3.4 Condiciones de crecimiento para películas de dióxido de silicio.

El orden en que aparecen en las tablas, es el mismo que se sigue para introducir cada uno de los gases. En cuanto se alcanzan las condiciones iniciales, y que se tiene la mezcla de los mismos en la cámara del reactor, se enciende la fuente RF y se ajusta a la potencia antes mencionada, para generar el plasma y realizar el depósito.

El mismo procedimiento se siguió para depositar las películas delgadas de SiN_x , y de SiO_x para formar las estructuras multicapa conocidas como guías de onda. En la tabla 3.5 se muestra la configuración de las guías de onda, y el orden en el que se crecieron.

GASES	PRESION (mTorr)	FLUJO (sccm)	TIEMPO (min)	ESPESOR (nm)
SiCl_4	66	20	10	2000
O_2	297	102		
H_2	315	25		
Ar	425	Variable		
Evacuar durante 10 min		Película de SiO_x		
SiCl_4	30	5	10	400
NH_3	89	40		
H_2	115	20		
Ar	300	variable		
Evacuar durante 5 min		Película de SiN_x		
SiCl_4	66	20	1	50
O_2	297	102		
H_2	315	25		
Ar	425	variable		
Película de SiO_x				

Tabla 3.5 Condiciones de crecimiento de guías de onda sobre obleas de silicio.

Una vez terminado el proceso de crecimiento, se procede a apagar la fuente RF, se cierran las válvulas de los tanques de gas, y se enfría el sistema. Cuando el sistema alcanza la temperatura ambiente, se extraen las muestras.

iii) Tratamiento Térmico

Para el tratamiento térmico se hace una selección de muestras para formar dos tipos: muestras sin tratamiento térmico (A), y con tratamiento térmico. El tratamiento consiste de un calentamiento de las muestras seleccionadas dentro de un horno a 1000 °C por una hora, en una atmósfera de nitrógeno puro para evitar la contaminación de las muestras.

Se obtuvieron muestras crecidas bajo las mismas condiciones, y con capas de diferentes espesores y composiciones químicas. Tales muestras se sometieron a un proceso de calentamiento en un horno, dentro de un ambiente de nitrógeno [44].

3.6 Caracterización estructural y óptica

Como segunda parte del proceso experimental, se hizo una selección de las muestras y se efectuó su caracterización utilizando para ello, el equipo que se localiza en el laboratorio correspondiente. En este laboratorio se hallan los instrumentos para hacer las pruebas, y el sistema de cómputo con el que se obtuvieron algunos parámetros de las muestras.

Como primer paso, para obtener algunas de las características estructurales del material se utilizó un elipsómetro de nulidad marca Gaertner L117 para medir el espesor e índice de refracción de las películas crecidas sobre silicio (la longitud de onda incidente fue $\lambda=632.8$ nm proveniente de un láser de He-Ne. Como el nitruro de silicio es transparente a esa longitud de onda -ya que su banda prohibida se encuentra en el ultravioleta-, se asume que $kI=0$), y un perfilómetro marca Sloan Dektak IIA para obtener los mismos parámetros de las capas crecidas sobre cuarzo. El espesor se calculó a partir de la altura promedio observada en la zona de depósito. Se utilizó un espectrofluorímetro en muestras con sustratos de cuarzo para obtener su espectro de transmitancia, y un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) Nicolet 210, con el cual se obtuvo el espectro de absorbancia de muestras con sustratos de silicio en el intervalo de 400-4000 cm^{-1} . Antes de colocar la película se obtiene un espectro de referencia de un sustrato de silicio de alta resistividad. Esto permite sustraer la contribución del sustrato y obtener la información correspondiente únicamente al

nitruro de silicio depositado. Para continuar con la caracterización de las películas delgadas, se realizaron pruebas de transmitancia UV-VIS de estas películas de SiN_x (índice de refracción alto) sobre SiO_2 (sílice) de índice menor. A continuación, se hicieron pruebas de fotoluminiscencia (PL), las cuales se llevaron a cabo en un equipo dotado de un láser de 457nm de longitud de onda, y que se encuentra en el Laboratorio 2 de Luminiscencia.

La caracterización de las propiedades ópticas de las películas delgadas y de las nanoestructuras se llevó a cabo en dos etapas. En la primera etapa, las muestras se observaron a través de un microscopio óptico de alta resolución (micras), y de un microscopio de fuerza atómica (AFM, con resolución de nanómetros) para analizar la homogeneidad de las películas crecidas sobre los sustratos y su estructura fina, no sin antes llevar a cabo una limpieza superficial de las muestras. Las imágenes de AFM de este trabajo se obtuvieron en un equipo Jeol JSPM-4210 con puntas de silicio MikroMasch NSC15 de radio de curvatura < 10 nm y en los casos de alta resolución se utilizaron puntas con radio de curvatura ~ 1 nm (MikroMasch DP15/HI'RES/AIBS/15). Las imágenes fueron procesadas y medidas mediante el software WinSPM Version 407 (.22), © 1989–1999.

Después de una primera observación a través de ambos microscopios, se hizo una selección de las mejores muestras para continuar con su caracterización. En seguida, se usó un sistema de prisma acoplado conocido como M-Line (modelo Metricon 2010), para adquirir los parámetros de índice de refracción y espesor de las capas y poder realizar una comparación con los resultados obtenidos en nuestro laboratorio. Cabe mencionar que una parte de estos estudios se realizó en el Laboratorio de Nanociencia, en la Universidad de Trento, ITA. Se usó un sistema de prisma acoplado de tipo M-Line (modelo Metricon 2010), para adquirir los parámetros de índice de refracción y espesor de las capas y poder realizar una comparación con los resultados obtenidos en nuestro laboratorio. El equipo para mediciones de la Transmitancia UV-VIS, se componía de: un láser de iones de Ar UV, y de una lámpara de Xe de 1000W monocromatizada, como fuentes de excitación; de dos espectrómetros, fotomultiplicadores de InGaAs y GaAs enfriados, todo controlado por ordenadores. Para las películas depositadas sobre sustratos de silicio, también se realizaron mediciones de la fotoluminiscencia, utilizando para ello un espectrofluorímetro acoplado a un láser de He-Cd con un filtro

para excitar al material con una longitud de onda de 325 nm, o bien, un láser de He-Cd con $\lambda = 325$ nm a una potencia de 10 mW. La radiación emitida por la muestra se enfocó hacia la entrada de un monocromador doble marca 1403-SPEX. La detección se realizó mediante un foto-multiplicador RCA-C31034 enfriado termoeléctricamente acoplado a un contador de fotones. Todos los espectros son corregidos automáticamente para eliminar las contribuciones atribuidas al dispositivo de medición. En este sentido se realizó un estudio de la respuesta fotoluminiscente para diferentes potencias del haz del láser utilizado para excitar las muestras. Las potencias utilizadas fueron de 70 y 140 mW.

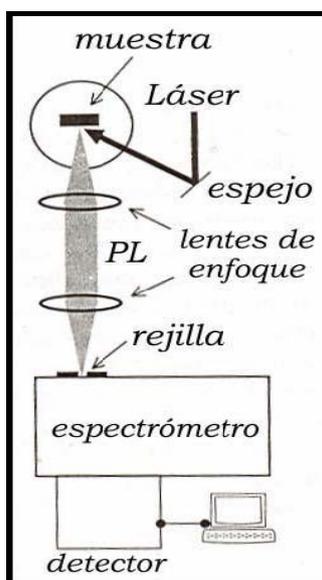


Figura 3.11 Esquema del dispositivo experimental utilizado para medir espectros de fotoluminiscencia. (Reproducido de ^[54]).

Posteriormente se realizaron mediciones de emisión con un equipo de *Photoluminescence-Time resolved*, ubicado en el Ultra Fast Laboratory de la misma universidad, y que cuenta con un láser de NdYAG de 355nm y otro de Ar, junto con un doblador de frecuencia, y un sistema colector de pulsos. Este arreglo entrega pulsos de 80 fs o 2 ps de duración, sintonizable en intervalos de 700-100 nm y de 350-500 nm, con una potencia media de 2 W o de 400 mW, con una frecuencia de hasta 82 MHz. Para analizar la posible emisión estimulada de las nanoestructuras, se realizaron mediciones de *pump and probe* aplicando el procedimiento mencionado en el capítulo anterior. El equipo usado consistió de un láser de Nd:YAG de 1J a 1064 nm, sintonizable en un rango de 400 a 2000 nm, con duración de pulsos de 6 ns, y frecuencia de 10 Hz; acoplado a un Oscilador Paramétrico Óptico. La señal se recogió con un espectrógrafo/monocromador de distancia focal $f=250$ mm, que trabaja tanto en el

visible, como en el infrarrojo cercano (NIR). Para la región del visible, el detector utilizado es un CCD de 1024x128 pxl de resolución, mientras que para la zona NIR, se usó un detector Peltier de InGaAs enfriado. Los datos obtenidos son recabados en un ordenador que controla todo el sistema.

Con el fin de obtener un espectro de la ganancia óptica se realizaron mediciones de VSL (*Variable Strip Length*) con un arreglo experimental como el mostrado en la figura 3.12.

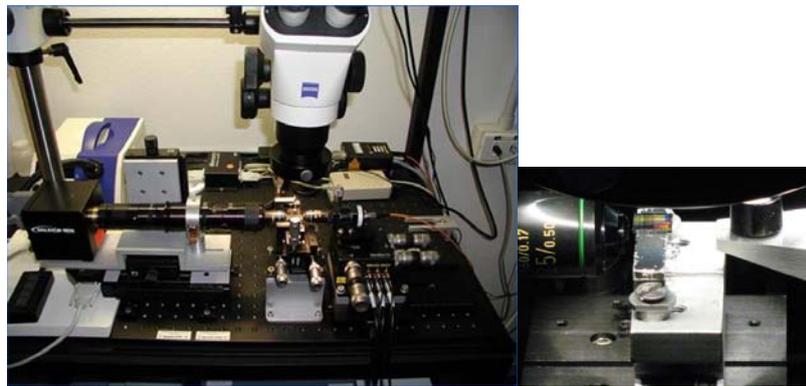


Fig. 3.12 Equipo VSL con fibra óptica con el haz de excitación (derecha), detector CCD para recoger la señal (izquierda), porta-muestras (centro), y microscopio (arriba). Imagen adjunta: acercamiento de la zona del porta-muestras.

Por último, se realizaron mediciones de la pérdida óptica, mediante la técnica SES. El equipo utilizado se presenta en la figura 3.13. La fuente de excitación utilizada fue un láser de argón modelo SPECTRA PHYSICS Ar ion laser 2065/7S Beam Lock, a una longitud de onda de 365 nm.



Fig. 3.13 Arreglo experimental para las mediciones de SES.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de las películas delgadas

Como primer paso, se mostrarán los resultados que sirvieron para confirmar aquéllos reportados con anterioridad, y que demuestran la reproducibilidad de las mediciones y las propiedades de las películas delgadas de SiN_x , crecidas tanto en substratos de silicio como de cuarzo.

4.1.1 Elipsometría por nulidad

La Tabla 4.1 muestra los valores obtenidos mediante esta técnica. Al comparar con los valores reportados en la literatura, se pudo constatar que las películas efectivamente corresponden a la composición deseada, esto es, coincidieron con los valores conocidos para películas tanto de SiN_x , como de SiO_x .

Tiempo (seg)	Espesor d (nm)	Índice de refracción n	Película
600	2000	1.46	SiO_2
480	330	1.92	SiN_x
11.4	50	1.45	SiO_2

Tabla 4.1 Valores representativos del espesor y el índice de refracción para las películas crecidas sobre Si, en el orden descendente en que aparecen en la tabla.

Los valores presentados corresponden a un grupo de muestras con substratos de silicio; con la finalidad de obtener configuraciones de capas que formen guías de onda, es que se optó por la presentada en la misma tabla ($\text{SiO}_2/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$). Por otro lado, como se mencionó anteriormente, el tiempo de crecimiento de las películas de nitruro fue de 3, 7, 15, 30, y 60 min. con el fin obtener diferentes espesores y analizar si las propiedades estructurales se ven afectadas.

4.1.2 Perfilometría

En la Tabla 4.2 se muestran algunos de los valores obtenidos mediante esta técnica.

Tiempo (seg)	Espesor d (nm)	Índice de refracción n	Película
180	123	1.92	SiN _x
11	50	1.45	SiO ₂

Tabla 4.2 Valores representativos de las películas delgadas (SiO_x/SiN_x/SiO₂) crecidas sobre sustratos de SiO₂.

Al comparar los valores obtenidos por elipsometría para las películas crecidas sobre silicio, y los valores de la tabla 4.2 para sustratos de SiO₂, encontramos una confirmación de los resultados obtenidos anteriormente del índice de refracción por elipsometría.

4.1.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para proseguir con la caracterización de las películas, se realizó un análisis estructural de las mismas, mediante la obtención de su espectro de FTIR. En la figura 4.1 se muestra el espectro FTIR de una película de SiN_x crecida sobre un sustrato de silicio, para una muestra sin tratamiento térmico. Se puede observar la presencia de los picos correspondientes a la composición de las películas.

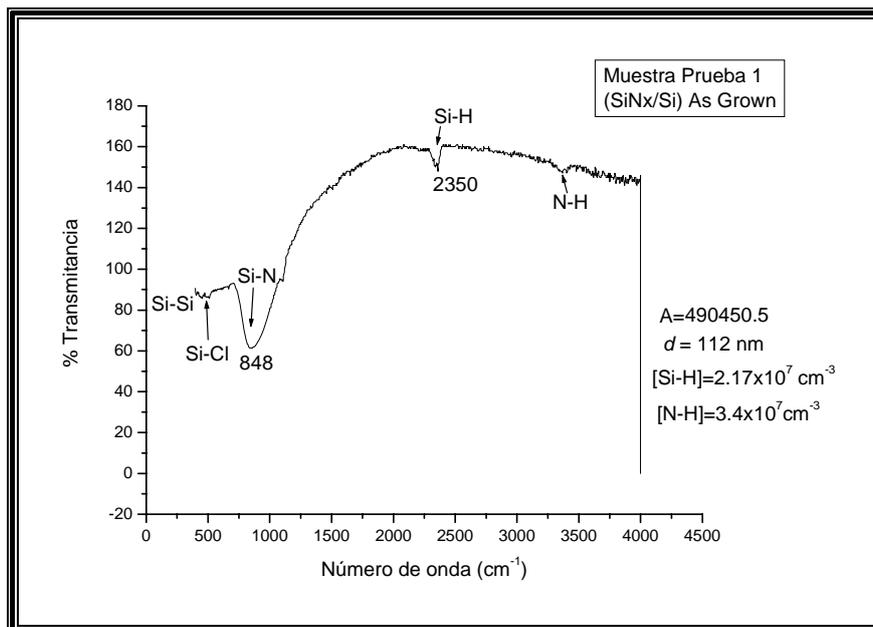


Fig. 4.1 Caracterización FTIR de una película de SiN_x sobre silicio, mostrando los enlaces presentes en la muestra (sin tratamiento térmico).

En la misma gráfica se presenta el espesor de la película d , así como la concentración de los enlaces que forma el hidrógeno: N-H de estiramiento (alrededor de 3360 cm^{-1}), Si-H de estiramiento (alrededor de 2220 cm^{-1}); y aunque en menor medida los enlaces que forma el silicio: Si-Si de respiración (alrededor de 460 cm^{-1}), Si-Cl de doblamiento (alrededor de 527 cm^{-1}), lo que significa que la película es en su gran mayoría, de nitruro de silicio.

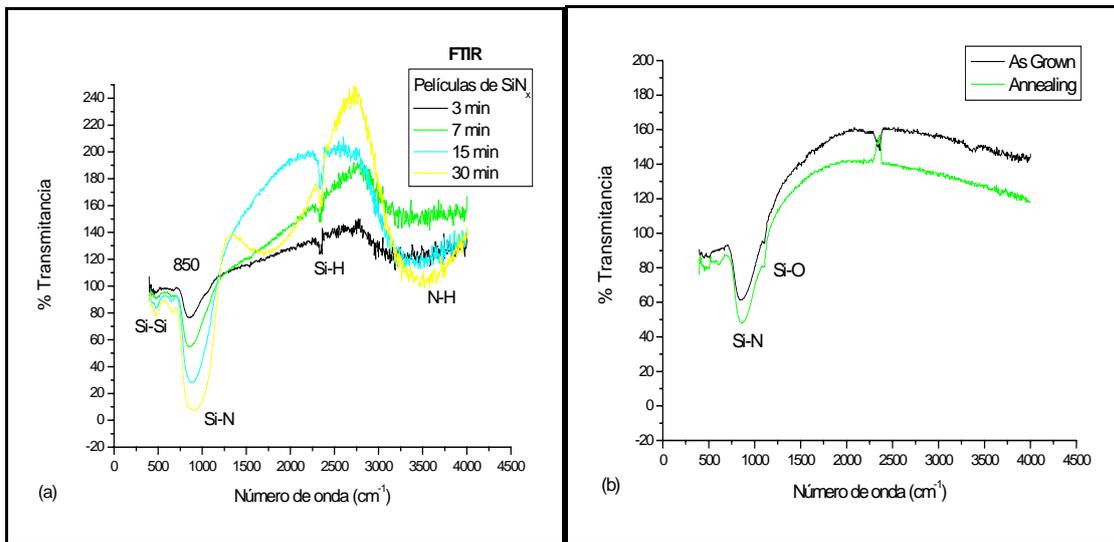


Fig. 4.2 Espectro FTIR de películas monocapa de SiN_x sobre sustratos de silicio, para diferentes tiempos de crecimiento (a), y comparación entre una muestra sin tratamiento térmico (As Grown) y una con tratamiento térmico (Annealing o TT).

En la figura 4.2, podemos apreciar una comparación entre películas de nitruro de silicio crecidas bajo las mismas condiciones, para diferentes tiempos de depósito. En (a) podemos observar el aumento en la concentración de enlaces de Si-N, y de Si-Si, aunque también lo hacen los enlaces de N-H, con el tiempo de depósito; mientras que en (b) se puede apreciar que los enlaces de Si-H desaparecen después de un TT, pero por otro lado se da la aparición de un hombro que corresponde a la presencia de enlaces Si-O (alrededor de 1075 cm^{-1}).

Tanto en las monocapas de SiN_x como en la estructura de multicapas sobre silicio ($\text{SiO}_x/\text{SiN}_x/\text{SiO}_x/\text{Si}$), se alcanza a percibir la formación de enlaces Si-Si, no obstante, con el aumento de los tiempos de crecimiento, la concentración de los enlaces de Si-N

aumenta, así como la aparición de los enlaces Si-O lo que indica una ligera oxidación de las muestras, al desprender átomos de hidrógeno y dejar enlaces de silicio desocupados. Sin embargo, con la aplicación del tratamiento térmico, se obtuvo una mejor pasivación de los enlaces sueltos de silicio presentes en las películas, lo que provoca la formación de los nanocúmulos de silicio. Se puede observar que para diferentes tiempos de depósito la posición de las bandas no cambió, en tanto que la concentración de los enlaces de H de cada tipo sí lo hizo ($[\text{Si-H}] = 5.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, y $[\text{N-H}] = 8.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$), lo que nos habla de una independencia de la composición con este parámetro.

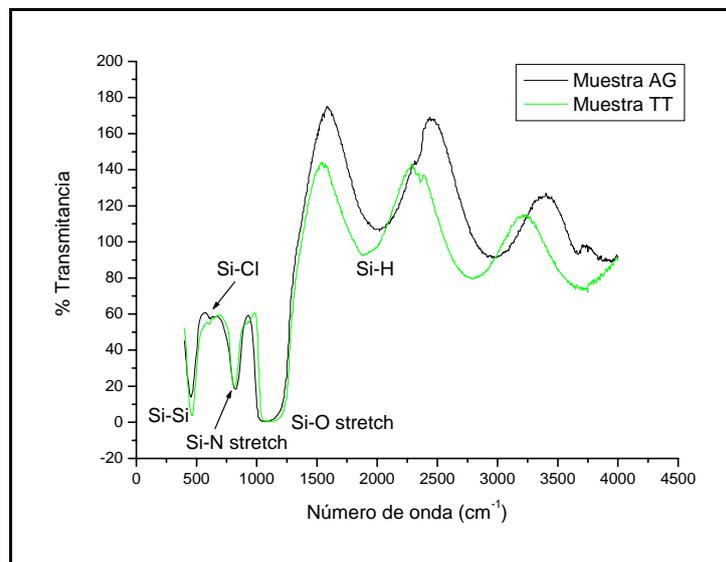


Fig. 4.3 Espectro FTIR característico de muestras multicapa con, y sin tratamiento térmico.

En la figura 4.3 se muestra el espectro FTIR para una estructura multicapa ($\text{SiO}_x/\text{SiN}_x/\text{SiO}_x$) crecida sobre un sustrato de silicio. Como se puede apreciar, las bandas correspondientes a los enlaces de Si-Si y de Si-O presentes en las capas se observan más claramente, debido presumiblemente a la mayor cantidad de átomos dado el mayor espesor ($2 \mu\text{m}$), y un aumento en el número de picos debido a la presencia de las interfases entre capas. Por otro lado, se ve la disminución de la transmitancia como consecuencia de lo anterior.

4.1.4 Transmitancia (UV-VIS)

Para la caracterización de las películas delgadas de SiN_x sobre SiO_2 , se realizaron pruebas de transmitancia UV-VIS. Como se mencionó en el capítulo anterior, esta

técnica es muy útil para calcular algunos parámetros del material, tales como el espesor, índice de refracción, absorbancia, por mencionar algunos. El equipo utilizado para las pruebas hechas en el Instituto de Investigaciones en Materiales, se indicó anteriormente, sin embargo, para los estudios que se realizaron en el Laboratorio de Nanociencia, en la Universidad de Trento, ITA., el equipo se componía de: un láser de iones de Ar UV, y de una lámpara de Xe de 1000W monocromatizada, como fuentes de excitación; de dos espectrómetros, fotomultiplicadores de InGaAs y GaAs enfriados; todo controlado por ordenadores.

Para calcular el espesor de las películas por ejemplo, se utiliza el modelo de Swanepoel, en el cual se toman dos máximos o dos mínimos consecutivos para calcular este parámetro, a través de la relación:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)} \dots \quad (4.1)$$

En la figura 4.4 se presentan los espectros de películas con diferentes tiempos de depósito. En ella podemos observar la aparición de más picos a medida que el tiempo de depósito aumenta; y mediante la ec. 4.1 se calculó el espesor de las películas.

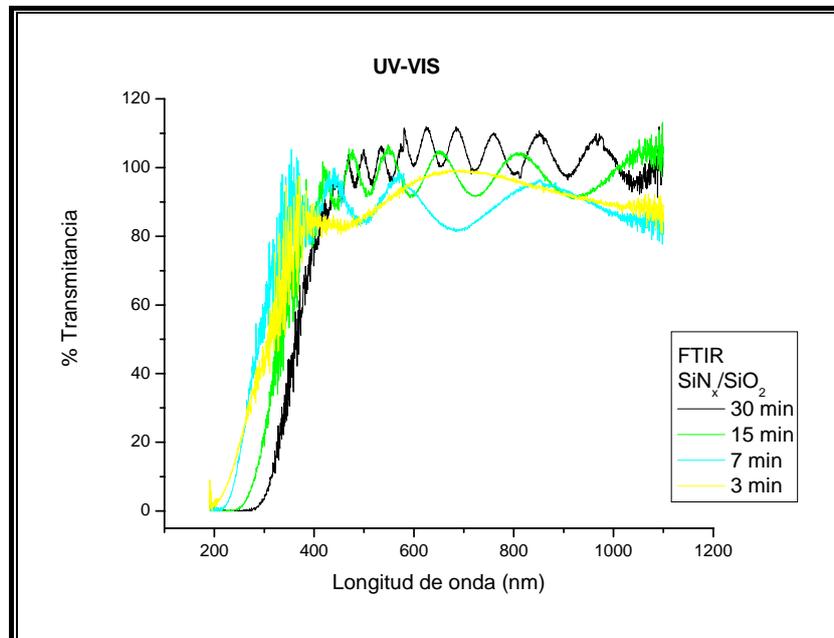


Fig. 4.4 Transmittancia de películas de SiN_x sobre sustratos de cuarzo en función del tiempo de depósito.

Así mismo, se puede apreciar un aumento en la frecuencia de los valles y crestas, lo que evidentemente está relacionado nuevamente con el cambio en el espesor de las películas de SiN_x . En la Tabla 4.3 se muestran los espesores correspondientes a cada tiempo de depósito, para un valor de $n = 1.92$ en la ecuación (4.1), así como una comparación con los espesores obtenidos por perfilometría.

Tiempo de depósito (min)	Espesor d_{UV-VIS} (nm)	Espesor $d_{Perfil.}$ (nm)	Índice de refracción n	Espesor d_{elips} de SiN_x/Si (nm)
3	236.2	123.7	1.92	142.5
7	506.7	230.1		308.5
15	885.7	711.3		764.2
30	1923.8	1358.1		1470.6

Tabla 4.3 Resultados del espesor obtenidos por varios métodos: elipsometría (para películas depositadas sobre sílica), y por perfilometría (para películas depositadas sobre SiO_2).

En la tabla anterior podemos identificar una diferencia del espesor de las muestras de $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ entre los dos métodos. Esta discrepancia puede deberse –para el caso de los espectros UV-VIS- a la precisión con que se toman los dos máximos o mínimos consecutivos. También presentan cierta diferencia con los espesores de las películas de SiN_x/Si , principalmente, debido a que el sustrato es diferente, con lo cual se confirma que la tasa de depósito es diferente para cada uno de los sustratos; no obstante se observa que la diferencia entre los valores de elipsometría y perfilometría es menor.

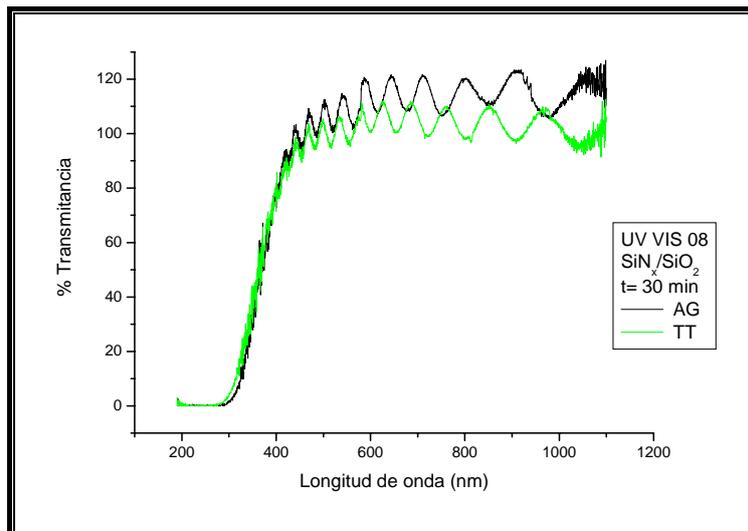


Fig. 4.5 Comparación de la transmittancia entre dos muestras de cuarzo: una sin tratamiento térmico, y la otra con recalentamiento, para un tiempo de depósito fijo.

En la figura 4.5 se presenta una comparación entre películas depositadas sobre SiO₂, As Grown y con TT, en la cual se observa un corrimiento de las oscilaciones en su conjunto hacia energías mayores dada la mejor pasivación, y la misma disminución de la transmitancia tras el TT. Cabe mencionar que el equipo utilizado para la obtención de los espectros en el UV-VIS fue un sistema con un láser de 325 nm, conectado a un ordenador, y regido por un software VISION V. 5.05, barriendo el intervalo de 190 a 1100 nm en un ciclo, a una velocidad de espectrometría de 240 nm/min.

4.1.4a Brecha óptica

La figura 4.6 muestra la brecha óptica para diferentes muestras crecidas bajo las mismas condiciones, variando solamente el tiempo de depósito. Los resultados obtenidos confirman que el efecto de confinamiento cuántico aumenta el gap del material conforme disminuye el tamaño de los nc-Si, obedeciendo la relación entre este parámetro y el diámetro a de los nanocúmulos: $E(\text{eV}) = E_{\text{bulk}} + C/a^2$, donde C es la constante de confinamiento cuántico. Los datos presentados en el gráfico, sugieren que, aunque hay una ligera variación del gap óptico (de entre 3.7 a 4 eV) relacionado con el tamaño de los nc-Si, estos valores tienen una diferencia entre sí de algunas centésimas de eV, lo que indica una formación de nanoestructuras con dimensiones regulares, puesto que no se utilizaron tiempos de depósito demasiado largos. Si tomamos un valor de $E_{\text{bulk}} = 1.12$ eV, y $C = 10.1$, obtenemos dimensiones del orden de 1.85 nm para los nc-Si.

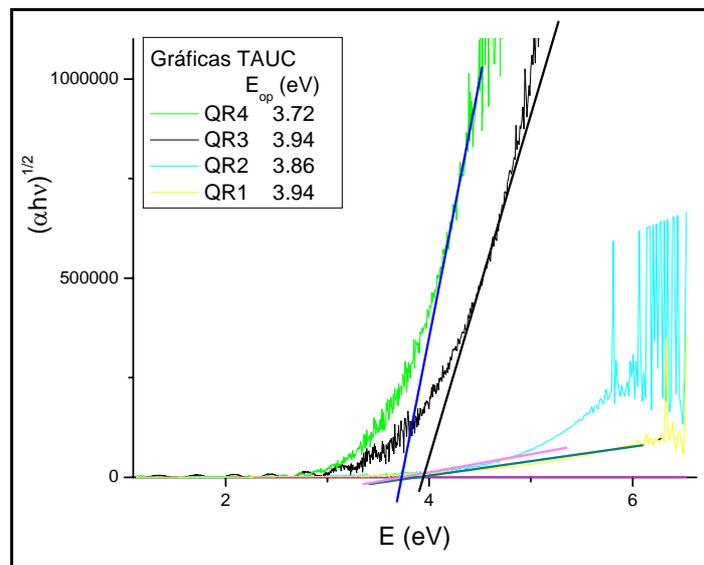


Fig. 4.6 Comportamiento del gap óptico, para diferentes tiempos de depósito de películas de SiN_x sobre sílice.

Sin embargo, cabe mencionar que este gap no corresponde al reportado para los nc-Si, sino que más bien representa la brecha prohibida de la matriz en su conjunto, en tanto que las dimensiones de los nc-Si son del orden de aquéllos obtenidos en trabajos anteriores.

4.1.5 Microscopía por Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía óptica

En la figura 4.7 se puede observar una zona de la superficie de la muestra, en la cual se puede observar el crecimiento de las películas delgadas; se puede apreciar cierta homogeneidad, tomando en cuenta que el crecimiento se da en direcciones privilegiadas, por lo que se observan algunos picos que sobresalen de la película.

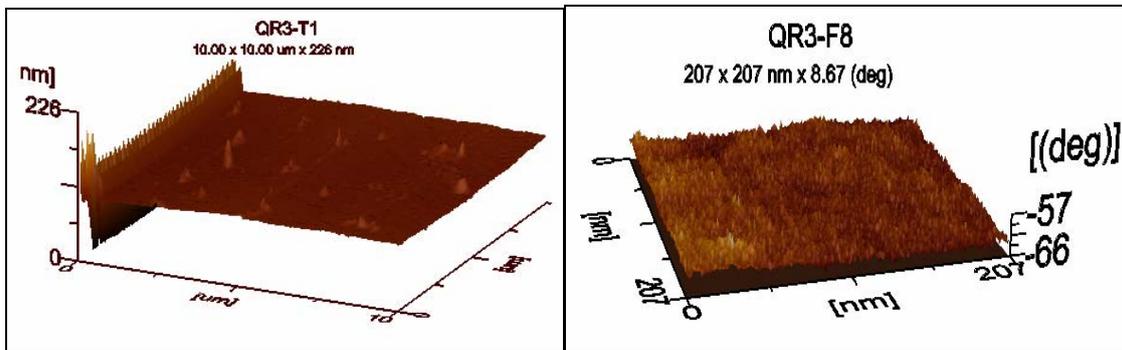


Fig. 4.7 Imagen AFM de una muestra de $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$ depositadas sobre sílica.

En la figura 4.8(a), la escala de la imagen es de $70 \times 70 \mu\text{m} \times 80 \text{ nm}$, en la que aparecen los picos mencionados, mientras que en (b) es de $10 \times 10 \mu\text{m} \times 6 \text{ nm}$, y en cuyo caso se hizo el acercamiento a una zona central de (a), mostrando una rugosidad característica de estas películas. En (c), la imagen presenta una resolución menor que las anteriores, presentando por tanto, una homogeneidad más uniforme a esta escala. Y por último, en (d) se muestra una imagen de canto de la última capa depositada, en donde se aprecia el espesor aproximado de ésta.

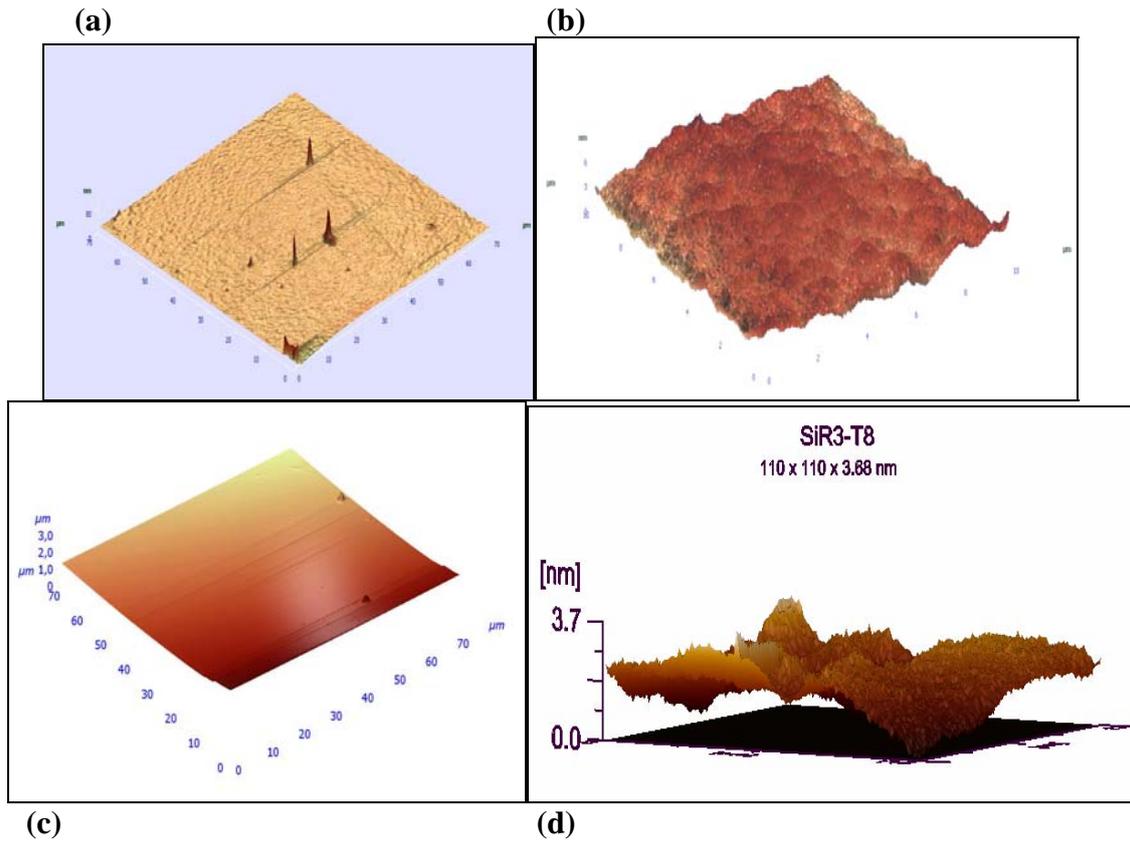


Fig. 4.8 Imágenes AFM de estructuras $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x/\text{SiO}_x$, depositadas sobre sustrato de silicio.

En el caso de las películas depositadas sobre sílica, también se obtuvieron imágenes de AFM como la que se muestra en la figura 4.7. Esta imagen en particular -al igual que (d)- fue tratada con el programa WinSPMProcess 2(E), para obtener la imagen en perspectiva, sin bordes, ni base.

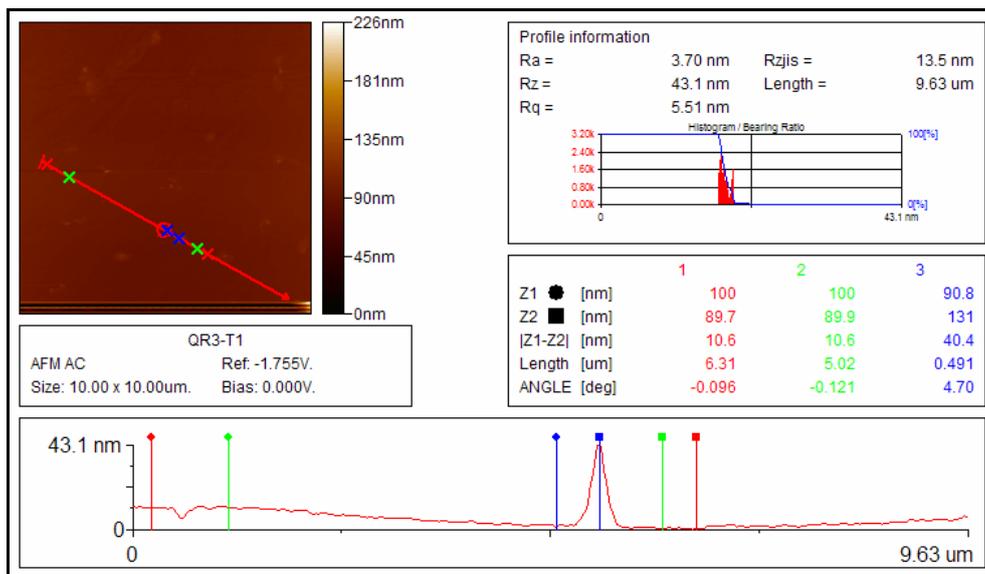


Fig. 4.9 Perfil de la superficie de la película, mostrando uno de los picos y su altura.

Mediante este mismo programa se obtuvo un perfil de la capa superior –en una zona escogida y representada por la línea recta- como el que se muestra en la figura 4.9; en dicho perfil podemos ver una aproximación del crecimiento de la superficie, en la cual se aprecia un pico sobresaliente de alrededor de 40 nm, en una de las regiones de análisis. A pesar de este pico, tanto en el injerto (vista superior de la región) de la figura, se puede observar de la escala de profundidad, que fuera de estos picos, la superficie de la muestra presenta una buena homogeneidad. Paralelamente se realizaron observaciones a través de un microscopio óptico modelo Reichert-Jung MeF3; con el fin de observar las superficies que tuvieran la menor cantidad de partículas contaminantes, y no presentaran defectos. La figura 4.10 presenta una imagen representativa de las estructuras multicapas, obtenida con un microscopio óptico.

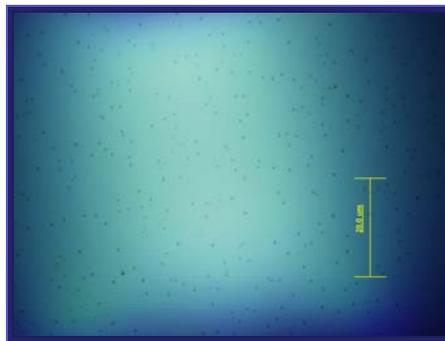


Fig. 4.10 Imagen de microscopio óptico de una película multicapa ($\text{SiO}_x/\text{SiN}_x/\text{SiO}_x$) sobre un sustrato de silicio. Resolución: 20 μm).

4.1.6 Fotoluminiscencia (PL)

Los resultados principales y más representativos que se obtuvieron de este análisis se presentan a continuación. Como se puede apreciar en la figura 4.11a, los picos PL no cambian de posición de manera notable cuando se aumenta la potencia del láser, sin embargo, la intensidad de los picos sí se ve amplificada; la energía de estos picos se puede apreciar en la figura 4.11b. Por otro lado, al comparar estos resultados con los obtenidos para muestras *As Grown* se observó que éstas presentaban una muy pobre emisión (por debajo de las 200 cuentas) por lo que no se incluyeron en la figura anterior.

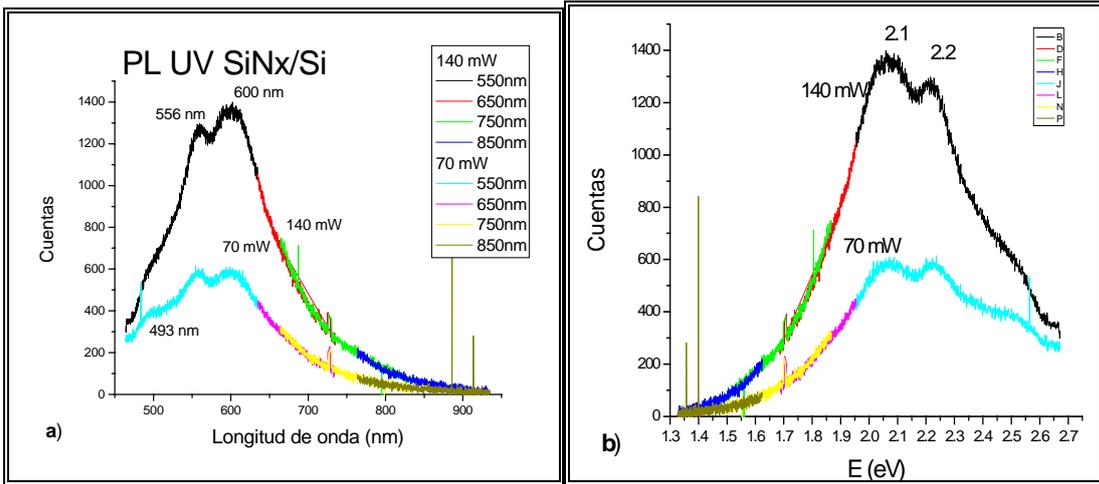


Fig. 4.11a Comportamiento de la PL en función de la potencia de excitación para una película de nitruro de silicio sobre silicio, tratada térmicamente. b) Energía de los picos fotoluminiscentes de una película de SiN_x de 330 nm sobre silicio.

En el caso de las estructuras conocidas como guías de onda ($\text{SiO}_x/\text{SiN}_x/\text{SiO}_x$), se obtuvo su espectro fotoluminiscente, para un tiempo de depósito fijo de la película matriz de los nc-Si, y se realizó una comparación de los espectros fotoluminiscentes para diferentes potencias del laser (figura 4.12). Se puede apreciar el aumento de la intensidad en función del aumento de la potencia del laser, así como la aparición de nuevos picos relacionados con los modos de interferencia.

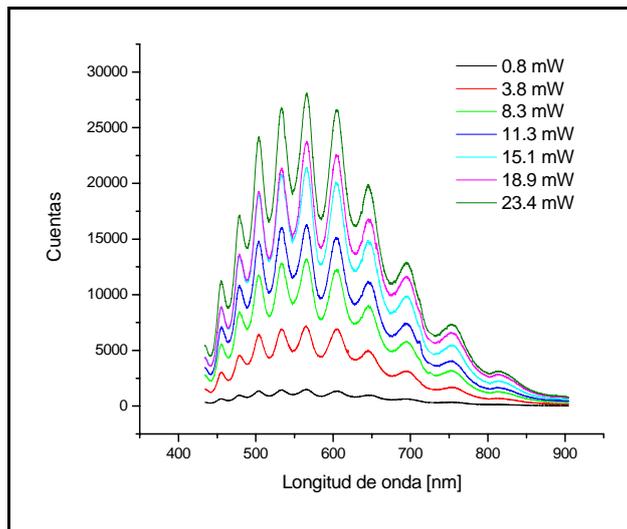


Fig. 4.12 Comparación de los espectros fotoluminiscentes de una guía de onda con TT, de 8 min. de depósito de SiN_x para diferentes valores de potencia del laser.

En la figura 4.13 se observan los puntos experimentales obtenidos (a), y un ajuste lineal (b). Se observa un comportamiento casi lineal, cuando se aumenta la potencia del laser.

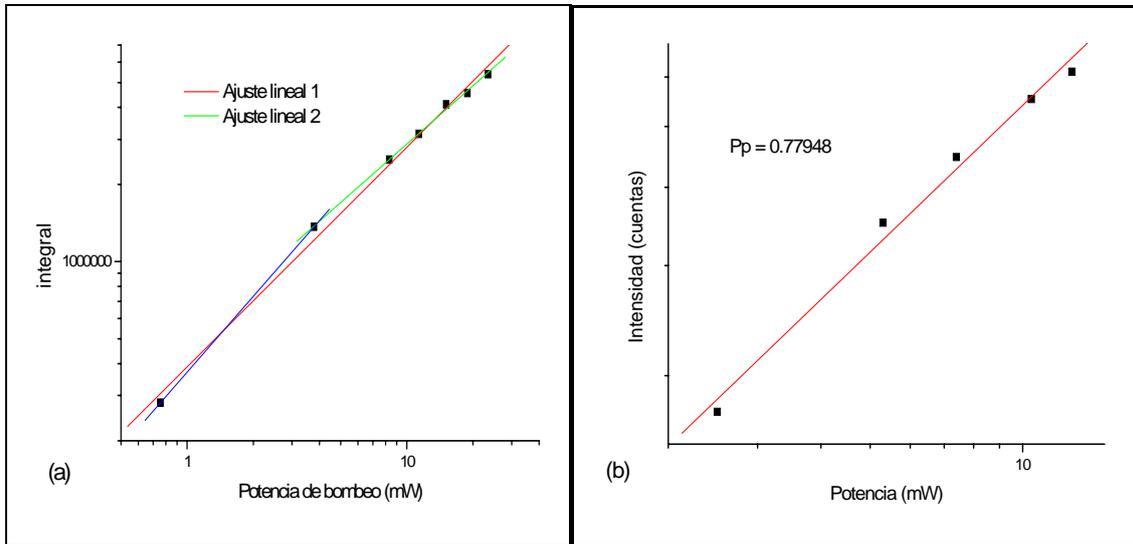


Fig. 4.13 Comportamiento de la fotoluminiscencia en función de la potencia del laser de bombeo, para una potencia de prueba P_p .

Posteriormente se hicieron mediciones de espectroscopía resuelta en el tiempo (*time resolved*) a las guías de onda. La figura 4.14 presenta la respuesta de nuestro material a las condiciones mostradas en el capítulo anterior.

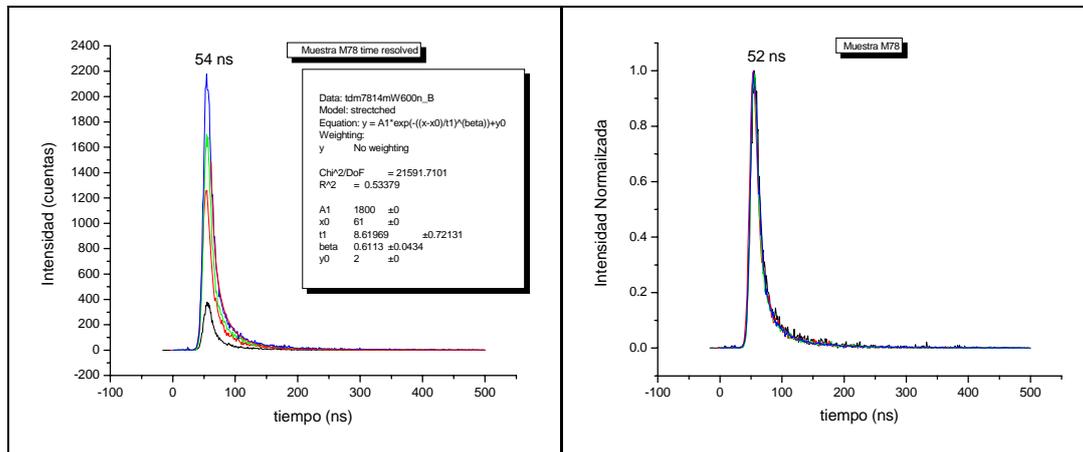


Fig. 4.14 Resultados de la espectroscopía *time resolved* de dos muestras de $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x/\text{SiO}_x$ depositadas sobre silicio.

Notamos que al normalizar las intensidades se alinean entre sí en el pulso de excitación de 52 ns, alcanzando el máximo de intensidad. Ajustando la curva a una exponencial, se encuentra un tiempo de decaimiento radiativo τ_R de 8.6 ns.

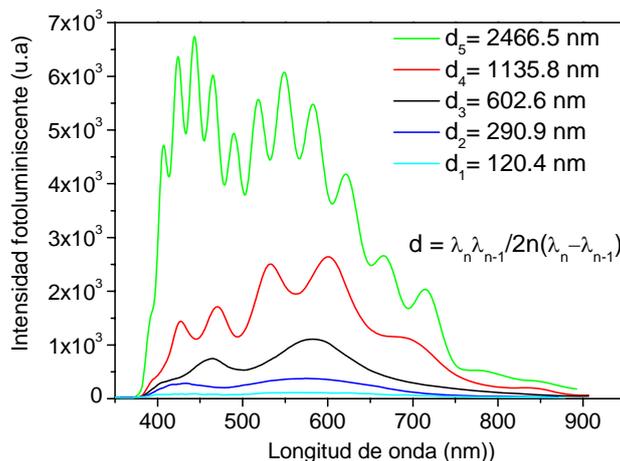


Fig. 4.15 Comparación de la PL para diferentes espesores.

En la figura 4.15, podemos apreciar el aumento en la intensidad en función del espesor de las películas; este comportamiento hace pensar que existe una relación directa entre la cantidad de material y su capacidad para emitir luz, aunque no arroja mucha información de qué tanta es la dependencia de la respuesta PL con el tamaño de los nanocúmulos. Sin embargo, y como muestra la gráfica de la figura 4.16, el aumento del espesor da como resultado un comportamiento presumiblemente exponencial, lo que indicaría que hay emisión espontánea por parte de las nanoestructuras.

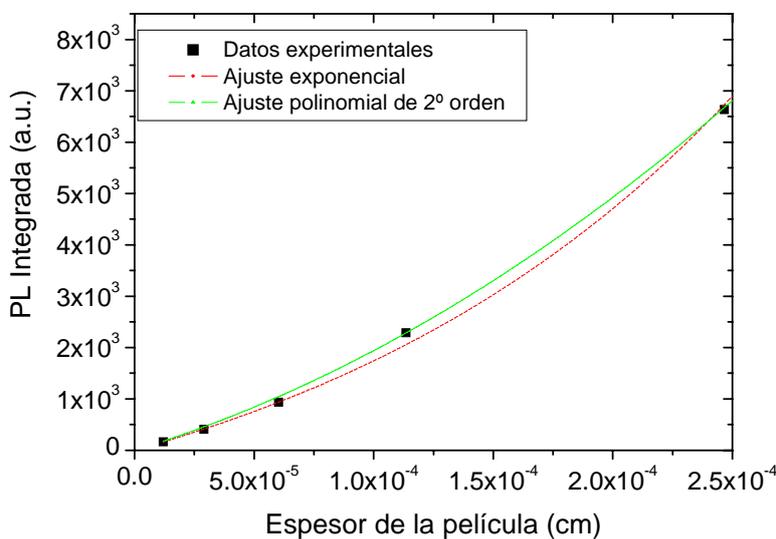


Fig. 4.16 PL integrada en función del espesor de las películas.

Recientemente, se realizaron mediciones de ganancia óptica [40] mediante la técnica de VSL tratada en el capítulo 2. Los datos recabados en conjunto con el equipo técnico y humano del laboratorio de nanociencia (LN) de la Universidad de Trento.

La figura 4.17 muestra el espectro de la superficie, así como del borde de la guía de onda. El análisis espectral presenta una emisión del borde, con una estructura muy similar a la ya reportada con anterioridad[45, 46], lo cual confirma la estructura de guía, al comportarse como un filtro óptico seleccionando longitudes de onda discretas, a lo largo de la banda de fotoluminiscencia (curva negra) obtenida perpendicularmente a la guía de onda.

Como se observa en la misma figura, la intensidad además de ser baja, muestra una discrepancia entre la señal PL y la correspondiente a la VSL, se explica en términos de la naturaleza de las dos mediciones, esto es, la primera es producto de un espectro de emisión, mientras que la segunda corresponde al espectro de emisión modulada de la estructura modal de la guía de onda

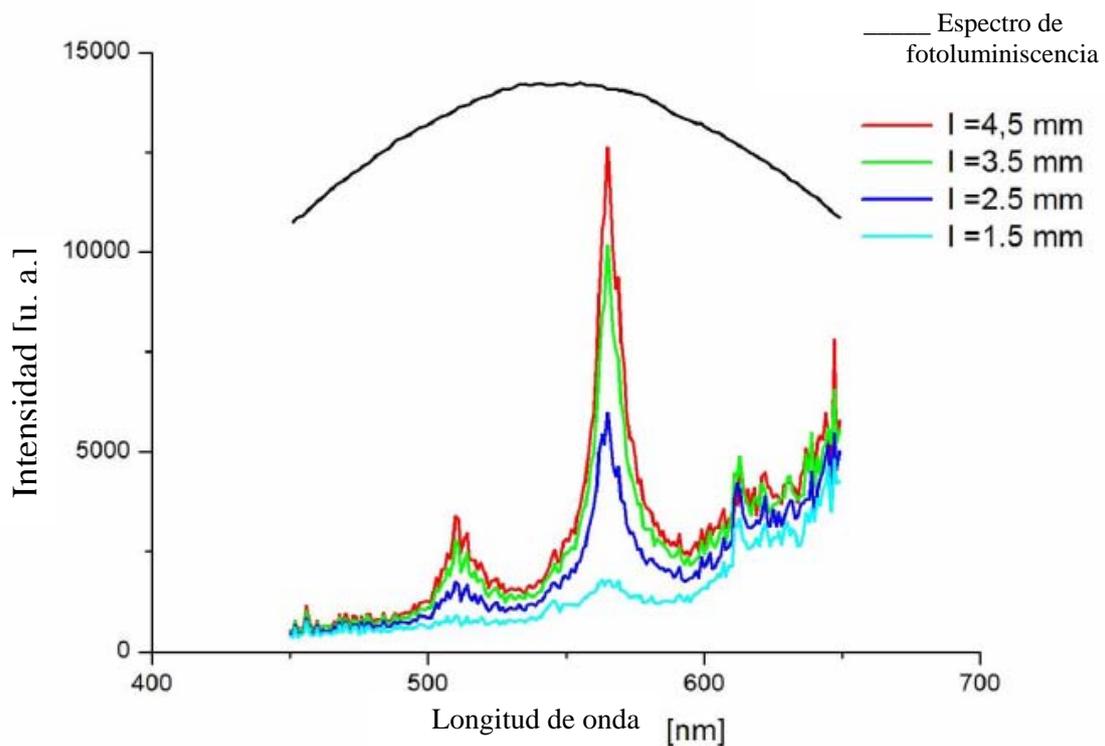


Fig. 4.17 Espectro PL en función de la longitud variable de excitación

Con el fin de encontrar una mejor respuesta, se optó por hacer mediciones de pérdida de ganancia por medio de la técnica SES para cuantificarla. Las mediciones se hicieron a una longitud de onda de 365 nm, excitando la muestra en un punto de alrededor de 50 micras, y potencia óptica de 30 μ W. A baja potencia de excitación, en una zona muy

pequeña, la señal PL tiende al límite de sensibilidad del equipo. La señal se recogió de una zona lejana al borde de la muestra para evitar el efecto de difracción de la luz, a una longitud de onda de observación de 500 nm y 580 nm, correspondiente al rango observado en el pico obtenido por VSL.

La zona utilizada para medir la pérdida se escogió de entre 1.5 mm a 3 mm, por ser una zona muestra la región más homogénea en cuanto a espesor de la guía y del borde de la muestra. La incertidumbre introducida por los efectos de borde es de 50 μm , la cual corresponde a cinco puntos de la figura 4.18.

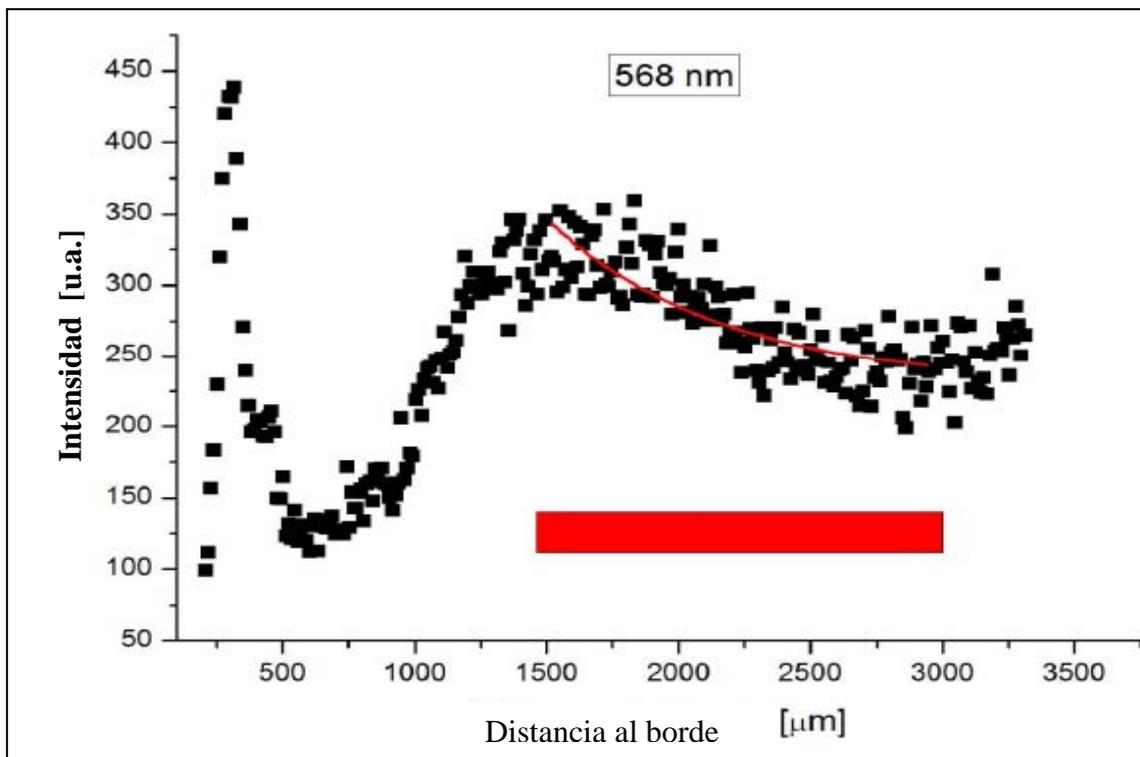


Fig. 4.18 Medidas de SES para la longitud de onda de observación de 568 nm.

Como era de esperarse, para distancias muy cercanas al borde la intensidad aumenta notablemente debido a efectos de borde, disminuyendo drásticamente a medida que la distancia a la que se observa aumenta. Comparando con el espectro de VSL, resultó todavía menor la intensidad de la señal, lo que hace pensar en una influencia negativa de la calidad del borde de la muestra, propagándose parte de la luz por el substrato lo que origina pérdidas de la señal. La pérdida del pico a 568 nm es de 2 cm^{-1} .

En una descripción con óptica geométrica general, la luz se propagará por el interior de la guía, por reflexión total interna, cuando el ángulo de incidencia de la luz sea cercano al ángulo crítico. En nuestro caso, encontramos que parte de la luz se refleja internamente, mientras que otra parte se refracta por el substrato (“modos de escape”, característicos de guías de onda asimétrica). De este modo la pérdida estimada es de $15 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$.

No obstante, dada la gran incertidumbre asociada a este parámetro, la cuantificación más precisa de la pérdida requiere de una señal mucho más intensa, la cual se puede obtener mejorando la calidad del borde de la muestra, y experimentando más con el tratamiento térmico para encontrar las condiciones óptimas de calentamiento de las películas. Estos experimentos se realizarán en un proyecto de investigación posterior, sin embargo, los resultados obtenidos hasta ahora resultan alentadores.

CONCLUSIONES

Tras el trabajo realizado en la parte experimental, se obtuvieron resultados que nos permitieron analizar algunas de las propiedades optoelectrónicas (y en particular, las fotoluminiscentes), así como algunas de las propiedades estructurales que presentan los nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de SiN_x fabricadas en este proyecto; encaminadas a la utilización de estas nanoestructuras en aplicaciones de fotónica, y en particular a la obtención de emisión estimulada de estas estructuras, y de la obtención de una ganancia óptica de las guías de onda, con la consecuente aplicación de estas nanoestructuras a la óptica integrada.

En las pruebas realizadas al material para estudiar las propiedades de composición de estas estructuras (FTIR), se observó concordancia de los resultados con aquéllos reportados en trabajos realizados por el grupo del IIM, y por otros investigadores, en cuanto a que en los espectros se pueden observar los enlaces característicos presentes en las películas tanto monocapas como en las guías de onda (multicapas) correspondientes a la matriz de nitruro de silicio, y a la presencia de los nanocúmulos de silicio; dichos enlaces son independientes del tiempo de depósito de las películas.

Por otra parte, el comportamiento observado en los espectros de fotoluminiscencia (PL) de muestras sin tratamiento térmico, presenta una baja intensidad PL debido a las altas concentraciones de hidrógeno y de cloro, tal y como se encontró en los espectros de FTIR. Consecuentemente, y tras el posterior calentamiento de las muestras, se observó un aumento en la intensidad de la fotoluminiscencia. Para mayores tiempos de depósito, se aprecia el aumento de las oscilaciones; esto se debe al mayor espesor de las películas y a la consecuente presencia de interferencia en las guías de onda, debida a las vibraciones de los diferentes elementos que componen a las matrices.

Para el caso de las películas depositadas sobre silicio, se observa una inversión de las oscilaciones tras el tratamiento térmico, es decir, existe un corrimiento de los picos PL hacia energías más grandes (corrimiento al azul). Se observó que la amplificación de la

intensidad PL se debe al aumento en la densidad de los nc-Si, así como a la mejor pasivación de la superficie de los mismos, provocada por la inserción de los átomos de Cl, N e H, los cuales favorecen la formación de las estructuras cuánticas. Por último, la desaparición de los defectos que provocan la recombinación no radiativa o de trampas en la interfaz entre los nc-Si y la matriz de SiN_x, refuerzan dicha amplificación.

Mediciones de la absorbancia revelaron una banda en el infrarrojo cercano y un pico creciente de absorción a longitudes de onda cortas, el cual se debe a la absorción en los estados cuánticos confinados de los nanocristales; mientras que la característica peculiar de la banda de absorción en el cercano IR es causada por un estado de interfase Si = O (doble enlace). Tanto lo predicho por la teoría como lo inferido del experimento, el estado de interfase está formado entre los nanocristales de Si y la matriz de SiN_x. La naturaleza microscópica de estos estados sigue estando en debate. Se requiere de una muy buena calidad de SiN_x y de nanocúmulos de Si para observar el estado de interfase, el cual, en otros sistemas basados en Si (matrices de SiO₂) está ocultado por interfases con defectos o por la baja calidad de óxido. Notamos la coincidencia espectral de la banda de emisión y la banda de absorción del estado de interfase, sugiriendo que la emisión radiativa en nanocristales de Si aparece a través de un estado radiativo asociado con la interfase nanocristal-nitruro. La luminiscencia de excitación con una resolución en tiempo por debajo de los picosegundos, mostró un tiempo de crecimiento rápido, dentro de una sensibilidad experimental de algunos nanosegundos.

El comportamiento de la PL en función de la potencia del láser de excitación, para el caso de una película de SiN_x depositada sobre Si muestra que, la intensidad aumenta conforme lo hace la potencia del láser. También se alcanzan a notar dos picos muy bien definidos, y otro mucho menos intenso en 493 nm, que no cambian de posición.

La misma situación se presentó en los espectros de las guías de onda (SiO_x/SiN_x/SiO_x), pero con la diferencia de la presencia de múltiples picos. Dentro de estos picos, sobresale uno –el más intenso-, en 565 nm. Para cada potencia de bombeo del láser se aprecia que los picos fotoluminiscentes, aunque no cambian de posición, sí aumentan en intensidad por lo que se procedió a graficar dicha intensidad como función de la potencia. El resultado es un comportamiento lineal de la intensidad fotoluminiscente con la potencia; este hecho, y los resultados presentados en la gráfica anterior, nos dan

indicios de la emisión estimulada causada por los nanocúmulos de silicio embebidas en la matriz de SiN_x , y por ende, de la inversión de población. Es importante aclarar que todas las pruebas fueron realizadas en condiciones de temperatura ambiente, por lo que toman mayor importancia los resultados presentados.

En este mismo sentido, mediante la realización de pruebas de espectroscopía *time resolved* se determinó el tiempo de emisión. Como se observa, el pico de intensidad está alrededor de los 53 ns (correspondiente al pulso de excitación). El orden del tiempo de decaimiento de la emisión fotoluminiscente concuerda con los tiempos de inversión de población reportados con anterioridad, lo cual permite pensar que las matrices de SiN_x también pueden utilizarse –al igual que las matrices de SiO_2 – como parte central de las guías de onda.

Los resultados obtenidos mediante las técnicas de VSL y SES dan ligeros indicios de la existencia de ganancia óptica de las guías de onda –aunque la pérdida óptica obtenida del SES fue de al menos 100 dB/cm^{-1} . Una de las principales dificultades para realizar estas medidas en los laboratorios del Departamento de Nanociencia de la Universidad de Trento, fue que las imágenes de AFM de muchas de las guías de onda, presentaron imperfecciones en la superficie de las películas delgadas, y burbujas, posiblemente ocasionadas por polvo depositado antes del proceso de crecimiento de las películas, puesto que no se cuenta con un laboratorio de Clase 1, en el departamento de Materia Condensada y Criogenia. Dichas imperfecciones presumen ser las causantes de la baja intensidad observada; por ello se hace imprescindible mejorar el tratamiento térmico y las condiciones en las cuales se puedan obtener un material con homogeneidad óptima para la comercialización de las guías de onda. En este sentido, se buscará la realización de un proyecto futuro en estudios de doctorado para encontrar las condiciones más adecuadas, y profundizar en el estudio y análisis de las características del material, y que posiblemente nos lleven a desarrollar un láser basado en nanoestructuras de silicio hecho en México.

APENDICE A

Modelo de confinamiento cuántico (QCE).

Un sistema confinado es aquel en donde la partícula de estudio se encuentra limitada por barreras de potencial, de acuerdo con el caso del pozo de potencial de la mecánica cuántica. Los efectos de confinamiento cuántico (o por sus siglas en inglés QCE: Quantum Confinement Effects) se presentan cuando las dimensiones del pozo son del orden de la longitud de onda de la función de onda de la partícula [47]. Si R es el radio de un nc-Si, y se compara con los radios del electrón (a_e), del hueco (a_h), y con el radio de Bohr del excitón (par e-h generado) $a_B = a_e + a_h$, se observan tres regímenes de confinamiento: confinamiento fuerte, intermedio, y débil [48] (figura A.1).

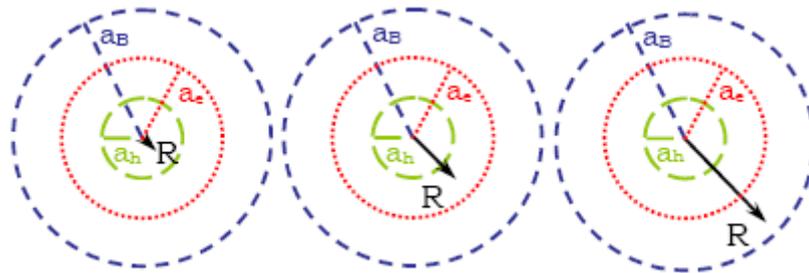


Fig. A.1 Confinamiento cuántico (a) fuerte, (b) débil, y (c) fuerte

Para el caso del confinamiento cuántico fuerte, el radio de confinamiento R es menor a los radios del electrón, del hueco, y de Bohr, por lo que se considera al electrón y al hueco como partículas independientes, pero sujetas al confinamiento. En el confinamiento intermedio, R es mayor al radio del hueco, pero menor al radio del electrón; el hueco interacciona con el electrón por medio de fuerzas de Coulomb considerando así al electrón como una partícula confinada. En el último caso, cuando el confinamiento es débil, el radio del nc-Si R , es mayor tanto al radio del electrón como del hueco, pero es menor al radio de Bohr del excitón. Por tanto, se considera que el par e-h está confinado.

Para el silicio cristalino, los radios tienen valores de: $a_e = 3.19$ nm, $a_h = 2.11$ nm y $a_B = 5.30$ nm [49]; tomando en cuenta estas dimensiones, podemos decir que los efectos de confinamiento cuántico dejan de apreciarse para nc-Si con dimensiones superiores a 10

nm. En un semiconductor la consecuencia inmediata del confinamiento cuántico es un incremento en la energía de la brecha prohibida, con el consecuente incremento en la probabilidad de que ocurran recombinaciones radiativas; para estudiar la influencia de los radios en este modelo, se han realizado varios métodos computacionales y modelos teóricos para calcular la energía del gap óptico de los nanocúmulos, en función de este parámetro radial.

Ia. Aproximación de masa efectiva (EMA).

La aproximación de masa efectiva (EMA-*Effective Mass Approximation*) [50, 51] considera barreras de potencial infinitas en la superficie de los nc-Si y bandas de energía parabólicas. Aún cuando es la aproximación más idealizada, es la más utilizada para comparar con valores experimentales de absorción o emisión [52, 53]. En el régimen de confinamiento débil se considera al excitón como una cuasipartícula y la cuantización ocurre en el movimiento del excitón (se modifican los grados de libertad de traslación). Resolviendo la ecuación de Schrödinger para el par e-h y asumiendo que la energía Coulombiana es el término dominante, la diferencia en la energía entre el estado base y el primer estado excitado ΔE está descrita por la ecuación A.1:

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2} \quad (\text{A.1})$$

donde $M = m_e^* + m_h^*$ es la suma de las masas efectivas del electrón (m_e^*) y del hueco (m_h^*) y R es el radio del nc-Si. De esta manera, la energía correspondiente al gap óptico (E_{op}) del par electrón-hueco con respecto a la energía del gap óptico del silicio en bulto (E_g) es:

$$E_{op} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2} \quad (\text{A.2})$$

Para el caso de confinamiento intermedio se considera que éste afecta en mayor medida a los electrones, mientras que el movimiento de los huecos estará dominado por la fuerza Coulombiana entre huecos y electrones. Asimismo, se considera que la masa

efectiva del electrón es mucho menor que la masa efectiva del hueco. Resolviendo la ecuación de Schrödinger para el electrón confinado, tomando en cuenta estas consideraciones, el cambio en energía para el primer estado excitado es:

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* R^2} \quad (\text{A.3})$$

En este caso, la relación entre E_{op} y E_g es:

$$E_{op} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* R^2} \quad (\text{A.4})$$

Cuando se tiene confinamiento fuerte se ignora el término Coulombiano y se considera al electrón y al hueco como partículas independientes en la ecuación de Schrödinger. En este régimen el cambio en energía está dado por:

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \quad (\text{A.5})$$

donde μ es la masa reducida del excitón:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (\text{A.6})$$

De esta manera, E_{op} (del electrón y el hueco confinados) se expresa con respecto a E_g como:

$$E_{op} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \quad (\text{A.7})$$

En general, se espera que las brechas ópticas de los nc-Si se sobreestimen utilizando EMA. Se han realizado algunas comparaciones de E_{op} calculadas i) por EMA y ii) mediante simulaciones semi-empíricas con combinaciones lineales de orbitales

moleculares, para nc-Si de diferentes tamaños [54]. Se observaron resultados muy similares para nc-Si con tamaños superiores a 1.5 nm por lo que se estima que EMA es una primera aproximación adecuada para describir la dependencia de E_{op} con R en nc-Si.

Ib. Aproximación de masa efectiva corregida.

Se ha observado que cuando los nc-Si disminuyen de tamaño la interacción Coulombiana entre electrones y huecos no sólo es significativa, sino que además aumenta, por lo que debe ser incluida en el régimen de confinamiento fuerte. Al resolver la ecuación de Schrödinger incluyendo este término así como una energía de correlación entre el electrón y el hueco se obtiene que la energía en función del tamaño R se expresa como:

$$E (R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon_r R} + 0.248E_R \quad (A.8)$$

donde aparecen la carga del electrón (e) y la permitividad relativa (ϵ_r) en el término Coulombiano y la energía de Rydberg (E_R) en el término de correlación. La energía de Rydberg está dada por la ecuación A.9, donde m_0 es la masa en reposo del electrón.

$$E_R = \left[\frac{13.606m_0\mu}{\epsilon_r^2} \right] eV \quad (A.9)$$

Esto produce una mejor aproximación. Sin embargo, cálculos posteriores [55] han incluido hipótesis más adecuadas a la realidad como son: barreras de potencial finitas en la superficie de los nc-Si, funciones de onda que pueden propagarse fuera del diámetro de los nc-Si o bandas de energía no parabólicas [56]. Esto trae como consecuencia que la energía varíe como $R^{-\delta}$ donde $1 < \delta < 2$ en el segundo término de la ecuación A.8.

Ic. Influencia de la distribución de tamaños en la emisión.

La presencia de una distribución de tamaños de nc-Si es inherente a cualquier método de obtención de los mismos. Trabajos previos han demostrado que es razonable suponer una distribución normal de tamaños (P_d) alrededor de un diámetro promedio (d_0) dada por ^[10]:

$$P_d = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(d-d_0)^2}{2\sigma^2} \right] \quad \text{A.10}$$

donde d es el diámetro de los nc-Si y σ es la desviación estándar.

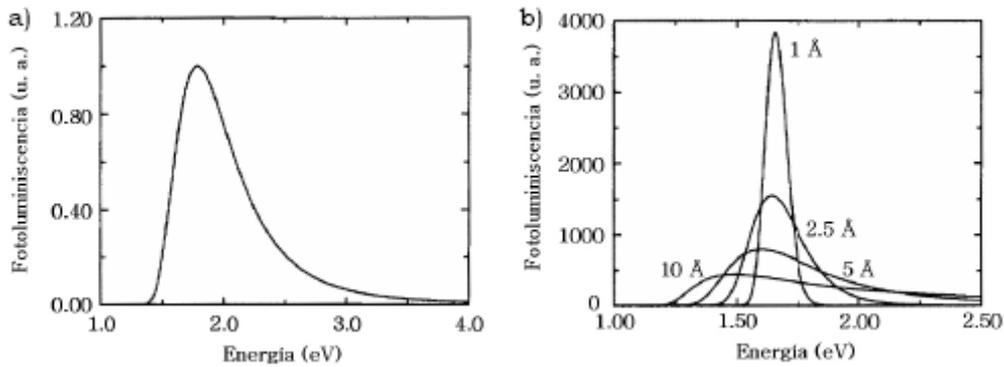


Fig. A.2 a) Espectro de fotoluminiscencia simulado para nc-Si con diámetro promedio de 40 Å y 10% de dispersión en tamaños. b) Efecto de cambiar la desviación estándar de una distribución de tamaños alrededor de $d_0=50$ Å. (Reproducidos de [56])

Puesto que la relajación de las reglas de selección es mayor en nc-Si de menor tamaño, su eficiencia de recombinación radiativa es mucho mayor que la de nc-Si de diámetros mayores. Esto causa una desviación de la forma gaussiana del espectro de fotoluminiscencia como se muestra en la figura A.2a [57]. Esta asimetría es más apreciable cuando el tamaño promedio de los nc-Si disminuye. Cuando aumenta la desviación estándar de la distribución de tamaños, se puede observar un corrimiento del pico principal hacia energías menores acompañado de una disminución en la intensidad de emisión (figura A.3b).

Id. Influencia de la cristalinidad de los nanocúmulos de silicio.

La emisión fotoluminiscente se ha observado experimentalmente en nc-Si cristalinos y amorfos [58, 59]. La diferencia entre ambas es que para un mismo diámetro de nc-Si, la energía de emisión es mayor en los nanocúmulos cristalinos que en los amorfos. Esto se debe a que las funciones de onda están más localizadas en los nc-Si amorfos por lo que son menos sensibles al efecto de confinamiento [52].

Sin embargo, los nc-Si cristalinos retienen el carácter de semiconductores indirectos hasta dimensiones más pequeñas que los amorfos. La relajación en las reglas de selección que permite las transiciones directas se debe fundamentalmente a la ruptura de la simetría en las funciones de onda al pasar del sistema macroscópico al nanocúmulo. Por esta razón la probabilidad de que ocurra recombinación radiativa directa aumenta a medida que disminuye el tamaño de los nc-Si cristalinos, o bien, cuando se introducen defectos en su estructura que reducen la simetría [57]. Por lo tanto, se habla de nanocúmulos de gap “cuasidirecto” puesto que, en muchos casos, la recombinación es asistida por fonones [56]. Otra propiedad que se ha relacionado con la simetría es el tiempo de recombinación. En nc-Si con menor simetría se observa mayor eficiencia de emisión debido a que el tiempo de recombinación disminuye.

APENDICE B

Luminiscencia ocasionada por defectos.

La teoría de confinamiento cuántico no puede describir correctamente las observaciones experimentales en donde la influencia de la superficie de los nc-Si (o su interfaz con la matriz) en sus propiedades luminiscentes es significativa [58]. Para tener un panorama más amplio y lograr una descripción correcta de los mecanismos probables de emisión en un sistema de nc-Si embebidos en una matriz dieléctrica se presentan a continuación las teorías que toman en cuenta la influencia de la pasivación superficial de los nc-Si y la emisión atribuida a defectos en la interfaz con la matriz [60].

IIa. Influencia de la pasivación superficial de nanocúmulos de silicio.

La configuración de estabilidad de un nanocúmulo de silicio está invariablemente ligada a un proceso de reconstrucción de la superficie donde se busca eliminar los enlaces sueltos [61]. La reconstrucción superficial provoca una distorsión significativa en los enlaces correspondientes a los átomos de la superficie con respecto de los átomos en el centro del nc-Si. Por lo tanto se introducen estados asociados a estos defectos en el gap óptico de los nc-Si [40]. Esto es mucho más evidente en el caso de nc-Si cristalinos que en los amorfos.

Todos los modelos de confinamiento cuántico anteriormente descritos asumen una pasivación completa de la superficie de los nc-Si con enlaces de hidrógeno. Esto implica que no se consideran estados introducidos por defectos superficiales ya que, teóricamente, el gap óptico de un nc-Si pasivado con H antes del proceso de relajación de la estructura no tiene defectos asociados al proceso de reconstrucción superficial [40]. Sin embargo, en la mayoría de los casos se tienen otros enlaces en la superficie de los nc-Si. Además, a medida que el tamaño de los nc-Si disminuye, se incrementa considerablemente la razón superficie/volumen por lo que sus propiedades físicas y químicas están ligadas a la reconstrucción superficial, pasivación y química de la superficie, en general. Debido a esto, se han realizado numerosas modelaciones moleculares para investigar la influencia de la pasivación superficial en el gap óptico de los nanocúmulos de Si [61]. Estas simulaciones generalmente calculan la brecha energética entre los orbitales moleculares HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) de nc-Si cristalinos para describir cualitativamente las tendencias del gap óptico, pues el cálculo cuantitativo subestima el valor real de E_{op} .

En general, se ha encontrado que la presencia de grupos pasivantes enlazados mediante un enlace simple reduce muy poco el gap óptico de los nc-Si con respecto al caso de pasivación completa con hidrógeno mientras que pasivantes con enlaces dobles disminuyen considerablemente el tamaño del gap óptico. En la Figura B.1a se muestra el cálculo teórico de la densidad de estados para nc-Si de 1.1 nm de diámetro en cuya superficie se introducen diferentes pasivantes. En la columna de la izquierda se muestra el efecto de reemplazar un enlace de H por enlaces simples de $-OH$, $-F$ o $-Cl$, en cada caso. Se puede observar que el tamaño del gap óptico disminuye muy poco: de 3.4 eV a 3.2 eV en el caso de F y a 3.3 eV en el caso de Cl y OH. En la columna de la derecha se reemplazan dos hidrógenos por enlaces dobles $=O$, $=S$ o $=CH_2$, respectivamente. Contrario al caso anterior, el gap óptico disminuye de 3.4 eV a 2.5 eV en el caso de CH_2 , a 2.2 eV en el caso de O y hasta casi la mitad (1.8 eV) en el caso de S. Asimismo, se calculó la densidad de probabilidad de los orbitales HOMO y LUMO de nc-Si con diferentes pasivantes y se observó que la presencia de enlaces dobles en la superficie introduce estados localizados alrededor de ellos. Estos estados localizados son insensibles al tamaño de los nc-Si. Como se muestra en la Figura B.1b la introducción

de un enlace doble de oxígeno produce que la densidad de probabilidad de los orbitales HOMO y LUMO se concentre en la vecindad de éste.

En cambio, con la introducción de cloro no se observa una localización de la densidad de probabilidad de estos orbitales en una zona específica.

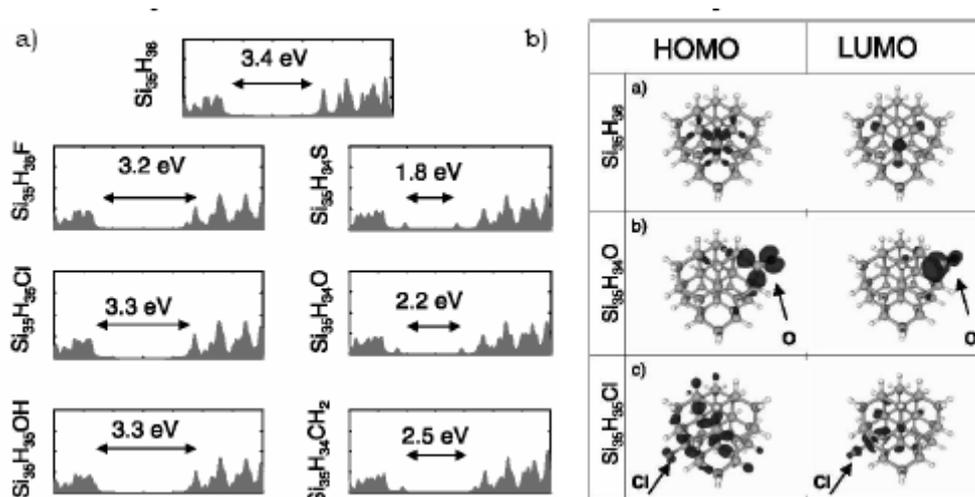


Fig. B.1 a) Densidad de estados calculada para nc-Si de 1.1 nm con la introducción de diferentes pasivantes. b) Densidad de probabilidad de HOMO y LUMO comparando la presencia de oxígeno y cloro en la pasivación con hidrógeno. (Reproducidos de [41])

La misma sensibilidad del gap óptico a la presencia de enlaces dobles se presenta con cualquier enlace que distorsione significativamente la hibridación sp^3 de la superficie como el puente Si-O-Si o Si-N-Si. Además, recientemente se ha confirmado que este efecto está relacionado con la introducción de esfuerzos en la superficie, más que con la simetría [50]. De esta manera, se presenta una disminución en el tamaño del gap óptico de los nc-Si mediante la introducción de enlaces superficiales que induzcan mayor distorsión (y por lo tanto mayor tensión), sin importar el elemento o compuesto enlazante. Esta disminución es progresiva con el número de enlaces que se introducen hasta llegar a un valor de saturación [42].

I**ib**. Defectos relacionados con nitruro de silicio.

Numerosos trabajos han reportado fotoluminiscencia en películas de nitruro de silicio amorfo. Existen tres bandas de emisión comúnmente reportadas alrededor de 1.8 eV (689 nm), 2.3 eV (539 nm) y 3.0 eV (413 nm). Estas bandas se han relacionado fundamentalmente con la presencia de enlaces sueltos de Si o N, respectivamente. De

acuerdo al modelo propuesto [64, 66], éstos enlaces introducen estados localizados en el gap óptico del nitruro de silicio. Las bandas observadas por fotoluminiscencia corresponden a diferentes transiciones entre estados localizados y las bandas de conducción o valencia o entre dos estados localizados. En particular, la emisión alrededor de 2.3 eV se atribuye en todos los casos al enlace suelto de silicio (llamado centro K^0 o Si^0) que introduce un estado localizado justo en el centro de la brecha. Por otro lado, los enlaces relacionados con nitrógeno introducen estados localizados cercanos a la banda de conducción (N_4^+) y a la banda de valencia (N_2^0). La emisión alrededor de 3 eV proviene de la recombinación entre una de las bandas y uno de estos estados como se muestra esquemáticamente en la figura B.2 Por otro lado, la recombinación entre estados localizados da lugar a la emisión alrededor de 1.8 eV.

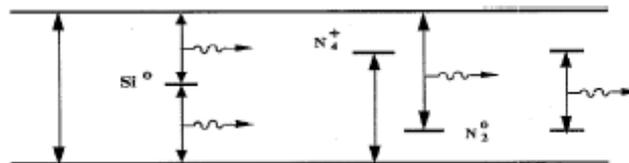


Fig. B.2 Esquema de las transiciones responsables de la emisión fotoluminiscente en nitruro de silicio amorfo. (Reproducido de [65])

IIC. Defectos relacionados con óxido de silicio.

Los nanocúmulos de silicio embebidos en una matriz de óxido de silicio (SiO_x) o el silicio poroso oxidado son de los sistemas más estudiados [59]. Los defectos en la interfaz nc-Si/ SiO_x se han modelado teóricamente. A través de estos estudios se han caracterizado principalmente dos bandas de fotoluminiscencia que no exhiben sensibilidad al tamaño de los nc-Si y sí dependen del tratamiento superficial que se lleve a cabo: exposición al ambiente o tratamiento térmico a temperaturas < 700 °C en diferentes atmósferas como N_2 , O_2 , H_2 o Ar. La primera de estas bandas aparece alrededor de 1.8-1.9 eV (688-652 nm) y la segunda entre 2.7-3.1 eV (450-400 nm). La primera se atribuye a la presencia de vacancias de oxígeno en la interfaz nc-Si/ SiO_x [46, 62] mientras que la segunda se ha relacionado con estados en la interfaz de los nc-Si introducidos por la presencia de enlaces Si-O-Si o Si=O [33, 38, 45]. Es importante mencionar que estos defectos son estables aún para tratamientos térmicos hasta temperaturas del orden de los 700 °C.

La disponibilidad de técnicas de depósito altamente controladas y de métodos de litografía a escalas nanométricas y fabricación de dispositivos, ha estimulado un creciente interés en el estudio de los efectos cuánticos en las propiedades electrónicas y ópticas de las nanoestructuras, desde las superredes confinadas unidimensionalmente hasta los puntos cuánticos confinados tridimensionalmente [46].

Para producir un láser basado en silicio, debemos demostrar su amplificación de luz o emisión estimulada. La amplificación luminiscente del silicio es complicada debido a que [47] tiene una eficiencia de absorción de portadores libres, lo que reduce la ganancia neta disponible para la acción láser; hay una saturación Auger significativa de la intensidad luminiscente a alta potencia; y hay una dependencia significativa con el tamaño de las energías radiativas en nanoestructuras de Si [48], lo que provoca un ensanchamiento considerable inhomogéneo y pérdidas ópticas significativas en el sistema. La inversión de población es realizada entre el estado fundamental y uno radiativo asociado con la interfase nanocristal óxido [72]. Estos hallazgos pueden conducir al láser de silicio.

El espectro de absorbancia y luminiscencia a temperatura ambiente se muestra en la figura B.3. Se observa una banda de emisión amplia con energía pico en 800 nm, característico de la recombinación radiativa de portadores en nanocristales de Si.

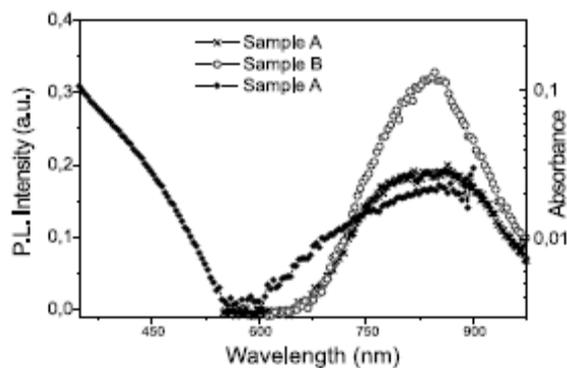


Fig. B.3 Espectros PL para muestras A y B; y espectro de absorbancia de la muestra A.

APENDICE C. Propiedades de películas delgadas de SiN_x.

Dentro de las características que el nitruro de silicio presenta, podemos mencionar que en su forma cristalina es muy estable a altas temperaturas, además de tener una dureza extrema por lo que se le utiliza como refractario. Posee también un amplio rango de transparencia (desde el UV hasta el IR). Todas estas propiedades hacen este material un buen candidato en forma de películas delgadas para aplicaciones ópticas que requieran pérdidas pequeñas o bien, como recubrimientos duros. Por ello, su aplicación se ha extendido a la electrónica y a la optoelectrónica; y es principalmente, en el reto de disminuir al máximo las pérdidas ópticas y obtener ganancias superiores.

Un hecho importante es que para cada uno de los campos en donde se utilizan estas películas, se requieren diferentes propiedades de películas de SiN_x y de las interfases Si/SiN_x. En la microelectrónica por ejemplo, se necesita que las películas presenten una alta resistencia específica, un alto campo de ruptura, y una densidad de carga Q_f baja; mientras que en aplicaciones fotovoltaicas, lo más importante es que posean una velocidad de recombinación efectiva de superficie baja (SRV) en la interfase Si/SiN_x, que haga más estable al dispositivo cuando se pone en contacto con los fotones UV, y así poder aumentar la eficiencia de conversión de energía [63]. Las diferentes propiedades de las películas de SiN_x no se pueden variar independientemente, por lo que cada aplicación precisa una especial optimización de sus propiedades más importantes.

Trabajos realizados por el investigador americano V. I. Doo mostraron que las películas de SiN_x poseían la propiedad de funcionar como barrera de iones de varios metales; por lo que hacia 1965 se les empezó a considerar en los dispositivos electrónicos como capa pasivante. Son importantes en la microelectrónica debido a su alta resistividad, alta constante dieléctrica (si se le compara con la del SiO₂), y su poca reactividad química [66,68]. En la fabricación de dispositivos electrónicos, se usan en el encapsulado, pasivación y empaquetamiento en circuitos integrados y como puertas dieléctricas en transistores de película delgada [70], como recubrimientos antirreflectantes en celdas solares y en dispositivos metal-nitruro-óxido de silicio [71].

Para el crecimiento de las películas delgadas, se utilizaron diversas técnicas siendo la primera de ellas la conocida como depósito químico en fase de vapor (CVD); la cual, a grandes rasgos, consiste en la reacción de una mezcla de gases (SiH₄ y NH₃ como

precursores en este caso), en el interior de una cámara de vacío (reactor) para dar lugar a la formación de un material sólido en forma de capa delgada. Dicha reacción química se lleva a cabo de manera más eficiente cuando se trabaja a temperaturas elevadas, digamos, entre 400 y 1000 °C.

Sin embargo, en aplicaciones basadas en la tecnología de dispositivos de silicio, con el objeto de no dañar las capas preparadas anteriormente, se requieren técnicas de depósito que se realicen a bajas temperaturas y con partículas de baja energía. Esto se ha logrado a través de métodos CVD optimizados o mejorados; tal es el caso de el depósito químico en fase de vapor a baja presión (LPCVD) [29]. En esta técnica se utilizan las mismas mezclas de gases precursores que en la técnica CVD [67], pero con la diferencia de que el depósito se realiza a presiones del orden de 1 Torr, con lo que se incrementa la velocidad de difusión en relación con la velocidad de reacción en la superficie. Con este método se obtienen películas delgadas de alta calidad, a temperaturas de sustrato de 700 °C, con estequiometría Si_3N_4 y con un contenido de hidrógeno del 5%.

Para disminuir aún más la temperatura de crecimiento, se introdujo una nueva modificación a las técnicas ya establecidas. En este punto surgió el método de depósito de vapores químicos asistido por plasma (PECVD) [64], en el cual las moléculas del medio se activan por efecto de una descarga eléctrica y llegan a un estado más reactivo. Se trabaja con presiones en el rango de 0.01 a 1 Torr y la temperatura de operación se encuentra por debajo de los 400 °C. Son estas películas crecidas mediante esta técnica, las que son más adecuadas para usarlas como capas de adhesión y puertas dieléctricas en transistores de película delgada (TFT's) basados en silicio amorfo o policristalino. Las propiedades físicas, como la densidad, resistencia al ataque químico, índice de refracción y stress son propiedades que resultan no tan satisfactorias usando como técnica de crecimiento a la PECVD comparado con la LPCVD, aunque se consiguen ritmos de crecimiento del mismo orden.

Uno de los inconvenientes que presenta crecer películas delgadas, mediante estos procedimientos, es el alto contenido en hidrógeno que poseen, pues para aplicaciones como capas pasivantes se requieren concentraciones muchos más bajas. Por ejemplo, en dispositivos MOS, el hidrógeno puede difundir desde el nitruro y generar trampas en el óxido [68] con lo que el dispositivo queda dañado.

Para poder superar esta dificultad, se han desarrollado técnicas para depositar nitruros con poco contenido de hidrógeno a bajas temperaturas y conseguir películas de alta resistividad y campos de rotura altos, por ejemplo utilizando amoniaco fluorado [73] y tetrafluoruro de silicio; no obstante, la incorporación de flúor molecular (F_2) a la película, ocasiona que este tipo de películas sean inestables al contacto con el aire.

Para disminuir lo más posible este efecto, se ha trabajado con mezclas a las cuales se les añade moléculas de helio, u otro gas noble -como el argón, principalmente, y que es el que se utilizó para el crecimiento de las películas que se analizaron en este trabajo-, para influir en la formación de los enlaces de hidrógeno y tiende a promover la formación de películas con bajo contenido de hidrógeno, aunque no se elimina por completo la presencia de hidrógeno en estas películas. La temperatura de operación en estos procesos, suele ser de 250 °C.

Por otro lado, se ha continuado con el perfeccionamiento de las técnicas basadas en CVD, con el fin de obtener películas delgadas de SiN_x con mejores propiedades físicas, y mayor durabilidad. Para tal fin se desarrolló la variante conocida como depósito de vapores químicos asistido por plasma remoto (RPECVD), que al igual que el anterior, presenta la ventaja de que la zona de descarga en donde se llevan a cabo las reacciones está lejos de la zona de crecimiento, a diferencia de lo que ocurre con la técnica de CVD asistido por plasma directo, en el cual la zona de descarga se localiza directamente sobre el sustrato.

Dados los buenos y amplios resultados que se han obtenido en el estudio de las películas delgadas de SiN_x , en la dirección de su utilización en dispositivos optoelectrónicos, se ha continuado la investigación del origen de estos resultados. Como parte de este desarrollo, se han analizado numerosos aspectos relacionados a las propiedades de este tipo de películas, y sus ventajas frente a otras películas –principalmente de SiO_2 - que se han utilizado como matrices para contener los cúmulos de dimensiones nanométricas de silicio.

Uno de los aspectos que se ha estudiado, es la dependencia de la fotoemisión de películas delgadas de SiN_x hidrogenadas con su composición, obtenidas mediante la

técnica de PECVD sobre obleas de silicio (100), usando diferentes parámetros de plasma [60]; dicho estudio ha llevado a pensar que dicha dependencia está relacionada no solamente con la cantidad de nitrógeno incorporado, sino también con la distribución de hidrógeno entre los subsistemas de silicio y nitrógeno, lo cual involucra una saturación diferente de los enlaces “balancines” formados.

Sin embargo, el hecho de que el hidrógeno se interponga entre el silicio y el nitrógeno presenta ciertos problemas con la estabilidad de las películas; por ello, se ha buscado una forma de disminuir su presencia y por consiguiente su influencia negativa. Uno de los métodos propuestos ha sido el de disminuir la temperatura (a aproximadamente 250 °C) de sustrato a la cual se trabaja para el crecimiento de las películas, y la diversificación de flujo de los gases precursores y la radiofrecuencia del plasma utilizado en el método de PECVD [74].

APENDICE D. Técnicas de Caracterización de Películas Delgadas

Para caracterizar el plasma y las películas se utilizan diferentes técnicas. A continuación se describen brevemente los fundamentos de algunas de ellas y la información que se puede obtener en cada caso.

D.1 Espectroscopía óptica de emisión (OES).

La espectroscopía óptica de emisión es una técnica que permite conocer las especies ópticamente activas en el plasma que se relajan mediante la emisión de luz. Es una técnica no intrusiva que permite detectar la luz emitida por el plasma en un determinado intervalo de longitudes de onda, generalmente en el visible o ultravioleta (200-800 nm). La radiación es procesada en un espectrómetro donde un monocromador dispersa la luz según su longitud de onda y un foto-multiplicador registra la intensidad o número de fotones que se detectaron a una determinada longitud de onda.

Cada longitud de onda proveniente del plasma corresponde a la diferencia de energías entre el estado de menor energía y el estado excitado al que pasó el átomo o molécula responsable de la emisión. Un espectro atómico está compuesto por líneas que corresponden a las transiciones entre niveles discretos de energía. En cambio, en el caso

de moléculas, la energía de un estado está compuesta a su vez por la energía electrónica, correspondiente a los niveles electrónicos externos, la energía vibracional y la energía rotacional, lo que produce un ensanchamiento de sus líneas de emisión.

Especie	Longitud de onda (nm)
SiCl	281
Si atómico	221, 251, 288
NH	325, 405
SiH	414
H atómico	434, 486
Cl ₂	450
Ar	420

Tabla D.1.1 Longitudes de onda correspondientes a las especies de interés presentes en una descarga de SiH₂Cl₂/H₂/NH₃/Ar utilizada en el depósito de películas de SiNx.

En la Tabla D.1.1 se muestran las líneas características que se utilizan para diagnosticar las especies presentes en las descargas de SiH₂Cl₂/H₂/NH₃/Ar durante el depósito de películas de nitruro de silicio con nc-Si embebidos. Cabe mencionar que la mayoría de las líneas observadas en los espectros corresponden al Ar, siendo la más intensa la de 420 nm. Asimismo, en los espectros se pueden apreciar las emisiones continuas en el intervalo entre 250 y 425 nm que han sido identificadas anteriormente con la presencia de moléculas de H₂, SiCl₂ y especies SiH_xCl_y [65], entre otras.

D.2 Espectroscopía Fotoluminiscente (PL).

Los átomos de un material pueden emitir luz espontáneamente cuando sus electrones decaen desde un estado excitado a otro de menor energía. A este proceso se le llama luminiscencia. La fotoluminiscencia (PL-*Photoluminescence*) es el proceso de emisión de luz que se observa en un material después de haber absorbido fotones de mayor energía. La generación de luz por luminiscencia está íntimamente ligada a los mecanismos de relajación inherentes al material de estudio.

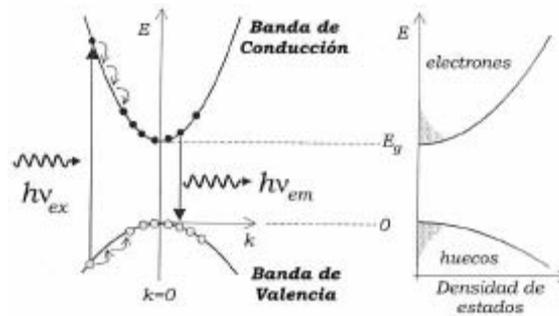


Figura D.2.1 Esquema correspondiente a un proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor de brecha directa. (Reproducido de [23]).

En la figura D.2.1 se muestra una representación esquemática de un proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor de brecha directa. Los fotones de excitación provienen de una fuente luminosa, generalmente un láser o lámpara. Esto inyecta electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Para que esto sea posible, la energía de los fotones de excitación debe ser mayor a la brecha prohibida (E_g) del semiconductor estudiado. Los electrones inicialmente son inyectados a un estado superior en la banda de conducción y casi inmediatamente pierden energía emitiendo fonones de una determinada energía y momento que satisfacen las leyes de conservación. Este proceso ocurre muy rápidamente en un sólido ($\sim 10^{-13}$ s) en comparación con los tiempos de recombinación radiativa ($\sim 10^{-9}$ s) [33], hasta que los electrones alcanzan el mínimo en la banda de conducción (BC). El proceso inverso ocurre con los huecos en la banda de valencia (BV). El electrón sólo puede pasar de la BC a la BV emitiendo un fotón cuando existe un estado desocupado en la banda de valencia. Esto produce distribuciones térmicas de electrones y huecos en los bordes de las bandas lo cual induce una distribución de energías de emisión alrededor de E_g . Sin embargo, el proceso de recombinación de electrones y huecos puede involucrar también estados discretos en medio de la brecha prohibida introducidos por defectos y/o la emisión de fonones o electrones Auger. La muestra es iluminada por un láser o lámpara intensa. La energía de excitación debe ser superior a E_g para inducir la emisión. La luminiscencia se produce a menor energía y en todas direcciones. Una porción de la luz emitida se enfoca mediante un sistema de lentes hacia la entrada de un espectrómetro. El espectro se registra midiendo la intensidad emitida en cada longitud de onda con un detector que generalmente consiste en un tubo foto-multiplicador.

Referencias

1. **Chambers English Dictionary**, W and R Chambers Ltd, Edimburgo (1990)
2. **Stimulated optical radiation in ruby**, TH Maimon, nature 4736, vol 187, pp 493-494 (1960)
3. **Visible light emission from Si materials**; E.F. Steimmeier, H. Auderset, B. Delley and R. Morf; Journal of Luminiscence 75 (1993), pp 9-12
4. **Electrolyc shaping of germanium and silicon**, A Ulhir, The Bell System Technical Journal, vol 35, pp 333-347 (1956)
5. **Silicon quantum wire array fabricated by electrochemical and chemical dissolution of wafers**, LT Canham, Appl Phys Lett, vol 57, No 10, pp 1046-1048 (1990)
6. **Fabrication of MSM photoconductor on porous Si using micromachined silicon mask**, LZ Yu and CR Wie, Electronic Letters, vol 28, No 10, pp 911-913 (1992)
7. **Highly sensitive photodetector using porous silicon**, JP Zheng, KL Jiao, WP Shen, WA Anderson and HS Kwok, Appl Phys Lett, vol 61, No 4, pp 459-461 (1992)
8. A. Benami, G. Santana, A. Ortiz, A. Ponce, D. romeo, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, and J.C. Alonso, *Strong White and Blue Photoluminescence from Silicon Nanocrystals in SiN_x grown by remote PECVD using SiCl₄/NH₃*, Nanotechnology 18 (2007), 155704, pp 1-5
9. **Porous silicon: material processing, properties and applications**, A Halimaoui, en JC Vial and J Derrien (editors), Porous silicon science and technology, Springer-Verlag (1995)
10. Zingway Pei, H. L. Hwang; **Formation of silicon nano-dots in luminescent silicon nitride**; Applied Surface Science 212-213, (2003), pp 760-764
11. A. G. Nassiopoulou, **Silicon Nanocrystals in SiO₂ Thin Layers**; Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Vol 9, (2004), pp 793-813
12. M. Rückschloss, O. Ambacher and S. Veprek; **Structural aspects of light emitting nc-Si prepared by plasma CVD**; Journal of Luminiscence 57, (1993), pp 1-4
13. Cressoni J. C., and Pettifor D. G., J. Phys.: Condens. Matter, 3, (1991), pp 495
14. G. Santana, B. M. Monroy, A. Ortiz, L.Huerta, C. Alonso; *Influence of the surrounding host in obtaining tunable and strong visible photoluminescence from silicon nanoparticles*, Applied Physics Letters 88, (2006)
15. L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 57 (1990), pp 1046

16. M. Fox, *Optical properties of Solids*, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press. 2001.
17. William T. Silfvast, **Laser Fundamentals**, 2nd ed. Cambridge University Press (2004)
18. Jeff Hecht, **The Laser Guide Book**, McGraw-Hill, (2004)
19. Anthony E. Siegman, **Lasers**, University Science Books, California 1986
20. **Optoelectronic system integration on silicon, waveguides, photodetectors, and VLSI CMOS circuits on one chip**, U Hilleringmann, IEEE Transactions on Electron Devices, vol 42, No 5, pp 841-845 (1995)
21. B. P. Pal: *Progress in Optics XXXII*, ed. by E. Wolf (Elsevier, Amsterdam 1993), p. 1
22. David J. Lockwood, Lorenzo Pavesi; *Silicon Photonics*, Springer-Verlag Eds., 2004
23. Vijay Kumar, **Nanosilicon**, Elsevier Ltd., (2007)
24. L. Dal Negro, M. Cazzanelli, B. Danese, L. Pavesi, F. Iacona, G. Franzo, and F. Priolo, “**Light amplification in silicon nanocrystals by pump and probe transmission measurements**,” *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 10, pp. 5747–5755, Nov. 2004.
25. L. Pavesi, L Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, & F. Priolo, *Optical gain in silicon nanocrystals*, Nature 408, (2007), pp 440-444
26. Iacona F., Franzò G., and Spinella C., *Correlation between luminiscence and structural properties of Si Nanocrystals*, J. Appl. Phys. 87, 1295-1303, (2006)
27. A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Grossman, G. Galli, *Surface Control of Optical Properties of Silicon Nanoclusters*, J. Chem. Phys., 117 (2002), pp 6721 [computational nanoscience group]
28. A.R. Reinberg, *Radial Flow Reactor*, U.S. Patent 3,757,733 (1973)
29. **Low-temperature PECVD-deposited silicon nitride thin films for sensor applications** G. Suchaneck, V. Norkus and G. GerlachDresden University of Technology, Institute for Solid State Electronics, Mommsenstr. 13, Dresden D-10602, Germany
30. W. Kern, and R.S. Rosler, *Advances in deposition processes for passivation films*, J. Vac. Sci. Tech. 14 (5), (1977), pp 1082
31. L. Liu, C. S. Jayanthi, S. Y. Wu, J. Appl. Phys., 90 (2001), pp 4143
32. D. Riabinina, C. Durand, M. Chaker, F. Rosei, Appl. Phys. Lett., 88 (2006), pp 073105
33. Thomas Lauinger, Jens Moschner, Armin G. Aberle and Rudolf Hezel; **Optimization and characterization of remote plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon nitride for the pasivation of p-type crystalline silicon surface**; J. Vac. Sci. Technol. A 16(2), (1998), pp 530-543
34. J. R. Aguilar-Hernández, G. Monroy-Rodríguez, M. Cárdenas-García, G.S. Contreras-Puente, Mat. Sci. Eng. C, 27 (2007), pp 1074

35. L. Dal Negro, J. H. Yi, L. C. Kimerling, S. Hamel, A. Williamson, G. Galli, ***Broad band near infrared light emission from silicon rich nitride nanostructures***; Appl. Phys. Lett., 88, (2006), pp 183103
36. R. K. Pandey, L. S. Patil, Jaspal P. Bange and D. K. Gautam, ***Growth and characterization of silicon nitride films for optoelectronics applications***. Department of Electronics, North Maharashtra University, Post Box No. 80, Jalgaon 425 001 (MS), India.
37. A. D. Yoffe, Adv. Phys., 42 (1993), pp 173
38. J.C. Vickerman, ***Surface Analysis: The principal techniques***, John Wiley and Sons, 1997
39. C. Segovia Urbano, ***Estructuras por Microscopía de Fuerza Atómica***, Sociedad Mexicana de Cristalografía, 2003
40. Hui Chen, Jung H. Shin, Philippe M. Fauchet, Joo-Yeon Sung, Jae-Heon Shin and Gun Yong Sung ***Ultrafast photoluminescence dynamics of nitride-passivated silicon nanocrystals using the variable stripe length technique***, Appl. Phys. Lett. **91**, 173121 (2007)
41. J. Valenta, I. Pelant, J. Linnros, ***Waveguiding effects in the measurements of optical gain in a layer of Si nanocrystals***, Appl. Phys. Lett. vol. 81, no. 8 (2002)
42. Mogensen P. C. e Smowton P. M., 1997, Appl. Phys. Lett. Vol. 71, 1975
43. Dal Negro L., 2003, PhD Thesis, “Stimulated Emission and Light Transport in Low Dimensional Silicon Structures”, University of Trento
44. C. Ko, J. Joo, M. Han, B. Y. Park, J. H. Sok, K. Park, ***Annealing Effects on the Photoluminescence of Amorphous Silicon-Nitride Films***; J. Korean Phys. Soc., 48 (2006) p. 1277.
45. Luterova K. et al, 2006, J. Appl. Phys. Vol. 100
46. S. Fujita, T. Oshisi, H. Toyoshima, A. Sasaki, J. Appl. Phys. 57, 436 (1985)35*. K. Nishio, J. Kōga, T. Yamaguchi, F. Yonezawa, ***Theoretical Study of light-emission properties of Amorphous Quantum dots***; Phys. Rev. B, 67 (2003) p. 195304.
47. M. Luppi, S. Ossicini, ***Ab initio study on oxidized silicon clusters and silicon nanocrystals embedded in Si O₂ : Beyond the quantum confinement effect***; Phys. Rev. B, 71 (2005), pp 035340.
48. G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo, ***Electronic Structure of Amorphous silicon Nanoclusters***; Phys. Rev. Lett., 78 (1997) p. 3161-3164.33.
49. Cullis A. G. and Canham L. T., ***Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon***, Nature 353, 335-338, (1991)
50. J. Sée, P. Dollfus, S. Galdin, ***Comparison between a sp^3d^5 tight-binding and an effective-mass description of silicon quantum dots***. Phys. Rev. B, 66 (2002) p. 193307.
51. J. Kōga, K. Nishio, F. Yonezawa, T. Yamaguchi, ***Theoretical study on the relation between structural and optical properties in Si nanostructures***, Physica E, 15 (2002) p. 182-191.34*. Ostanticky T. et al, , Optical Materials, Num 27, 781-786 2005

52. Wilson W. L., Szajowski P. F., and Brus L. E., *Quantum confinement in size selected surface-oxidised silicon nanocrystals*, Science 262, 1242-1244, (1993)35.
53. D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, J. Diener, F. Koch, *Optical properties of silicon nanocrystals*, *Opt. Mat.*, 17 (2001) p. 35.
54. F. Ay, A. Aydinli, *Opt. Mat.*, 26 (2004) p. 33
55. Carl C. Koch; *Nanostructured Materials, Processing, Properties and Potencial Applications*; Noyes Publications / William Andrew Publishing, (2002), pp 527-562
56. S. Ögüt, J. R. Chelikowsky, S. G. Louie, *Quantum confinement and optical gaps in Si nanocrystals*; *Phys. Rev. Lett.*, 79 (1997) p. 1770.
57. Iacona F., Franzò G. and Spinella C.; **Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals**; *J. Appl. Phys.* 87, 1295-1303, (2000)
58. S. M. Sze, *J. Appl. Phys.* 38, 2951 (1967) **Current Transport and Maximum Dielectric Strength of Silicon Nitride Films**
59. **Photoluminescence of porous silicon**, L. Pavesi, M. Ceschini and F. Rossi; *Journal of Luminescence* 57, (1993), pp 131-135
60. X.-H. Peng, S. Ganti, A. Alizadeh, P. Sharma, S. K. Kumar, and S. K. Nayak, *Phys. Rev. B*, 74(2006) p. 035339.
61. 41. A. Puzder, A.J. Williamson, J. C. Grossman, G. Galli, *Passivation effects of silicon nanoclusters*; *Mat. Sci. Eng. B*, 96 (2002) p. 80.
62. **Photo- and electro-luminescence from porous Si**; H. Kaneko, P. J. French and R. F. Wolffenbuttel; *Journal of Luminescence* 57 (1993), pp 101-104
63. S. V. Deshpande, E. Gulari, S. W. Brown, S. C. Rand, *Optical Properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition*; *J. Appl. Phys.*, 77 (1995) p. 6534.
64. S. W. Hiesh, C. Y. Chang, Y. S. Lee, C.W. Lin, S.C. Hsu, *J. Appl. Phys.* 76 (6), 3645 (1994), **Properties of plasma-enhanced chemical-vapor-deposited a-SiN(x):H by various dilution gases.**
65. G. Compagnini, C. Galati, C. Miliani, R. S. CataliottiM; **Dependence of the photoemission of amorphous silicon nitride thin films on their composition**; *Surface and Coatings Technology*, (2002), pp 268-271
66. G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz, J. C. Alonso; **Low temperatura-low hydrogen content silicon nitride thin films deposited by PECVD using dichlorosilane and ammonia mixtures**; *Journal of Non-Crystalline Solids* 351, (2005), pp 922-928
67. Donald L. Smith, *Thin-Film Deposition. Principles & Practice*, McGraw-Hill, Inc. (1995), pp 119-214, 307-365
68. **Study of anodic oxidation of porous silicon: relation between growth and physical properties**; A. Grosman, M. Chamarro, V. Morazzani, C. Ortega, S. Rigo, J. Siejka and H. J. von Bardeleben; *Journal of Luminescence* 57, (1993), pp 13-18
69. Harrison W. A., *Electronic structure and the properties of solids*, W. H. Freeman, San Francisco, (1980), pp 49

70. **Thin film multimerial optoelectronic integrated circuits**, NM Jokerst, MA Brooke, O Vendier, S Silkinson, S Fike, M Lee, E Twyford, J Cross, B Buchanan, and S Wills, IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology – Part B, vol 12, No 1, pp 97-105, (1996)
71. G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz, J. C. Alonso, *J. Non-Cryst. Solids*, 351 (2005) p. 992
72. A. G. Nassiopoulou, **Silicon Nanocrystals in SiO₂ Thin Layers**; Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Vol 9, (2004), pp 793-813
- 73.C. P. Chang, D. L. Flamm, D. Ibbotson, J. A. Mucha, *J. Appl. Phys.* 62, 1406, (1987)**Fluorinated chemistry for high-quality, low hydrogen plasma-deposited silicon nitride films**
74. Donald L. Smith, *Thin-Film Deposition. Principles & Practice*, McGraw-Hill, Inc. (1995), pp 119-214, 307-365