



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

**Influencia de la potencia de RF y la presión en la intensidad y
posición de los picos de fotoluminiscencia de películas de
nitruro de silicio ricas en silicio obtenidas por PECVD.**

TESIS

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

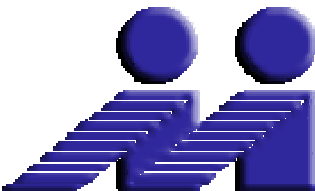
P R E S E N T A:

Físico LUIS ANDRES GÓMEZ GONZÁLEZ

DIRECTOR DE TESIS:
DR. GUILLERMO SANTANA RODRÍGUEZ

MÉXICO D. F.

2011.





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a la UNAM, la cual me ha dado la oportunidad de poder estudiar la licenciatura en Física, así como también por haberme dado la oportunidad de estudiar un posgrado.

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

Agradezco profundamente a la Dra. Betsabée Marel Monroy, por su gran paciencia y ayuda al enseñarme a utilizar todos los aparatos para realizar los depósitos y caracterizaciones, y ayudarme cuando lo requería. Así como al Dr. Mario Fidel García por ayudarme con mi tesis.

Agradezco Al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, por haber aceptado ser uno de mis tutores y haberme permitido utilizar sus equipos para realizar mi proyecto en su laboratorio. Igualmente agradezco al Dr. José Manuel Saniger Blesa. Por formar parte de mi comité tutorial. Y al Dr. Arturo Ponce por su apoyo en las caracterizaciones de microscopia.

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

Mi agradecimiento a los sinodales a quienes les fue asignada la revisión de esta tesis, por su contribución al mejoramiento de este documento, a los Doctores: Alicia María Oliver Gutiérrez, Luis Rodríguez Fernández, Mayo Villagrán Muniz, Dwight Roberto Acosta Najarro.

A Griselda, Lilia, Esther e Isabel, secretarias del posgrado, por su gran ayuda en todos los tramites.

RESUMEN

Se crecieron películas de nitruro de silicio utilizando diferentes presiones en la cámara de depósito y diversas potencias de RF. Que sirvieron como matriz para incorporar nanocristales de silicio (nc-Si). Para ello se empleó la técnica de depósito de vapores químicos asistido por plasma directo PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). El primer parámetro a variar fue la potencia de la fuente de RF, en un intervalo de 5 a 50 Watts. A partir de este resultado se hizo un nuevo experimento fijando la potencia a 30 W y se varió la presión desde 250 a 1000 mTorr.

Se analizó como influían los parámetros de depósito sobre la composición, la estructura y las propiedades de estas películas. La tasa de depósito para la serie que se obtuvo variando la potencia está dentro de un rango de 8.6 a 28 nm/min y para la serie de la presión es de 8.7 a 39.4 nm/min. Este es un resultado importante porque la tasa de crecimiento a niveles industriales se encuentra en un promedio de 7-8 nm/min. El diámetro de los nc-Si se encuentra entre los 2 y los 5 nm en promedio, para las muestras crecidas con parámetros de 25 y 30 W de potencia y 500 mTorr de presión. El índice de refracción varía entre 1.6 y 2.0 al cambiar la potencia de RF y la presión de depósito. Al realizar la caracterización de espectroscopía infrarroja se pueden observar los enlaces Si-H y N-H contenidos en las películas de nitruros de silicio ricos en silicio. La concentración de los enlaces Si-H varió en un intervalo de 0 a $2 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ mientras que en el caso de los enlaces N-H fue desde 1.70×10^{23} hasta $4.25 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. En función de la presión, la concentración de los enlaces Si-H se encontró en un intervalo de 7.5×10^{22} hasta $2 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, mientras que para los enlaces N-H está entre 1.36×10^{23} y $2.15 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Estas concentraciones son buenas porque las películas pueden conservar sus propiedades electro-ópticas.

Para obtener el ancho de banda prohibida de las películas se utilizó el modelo de Tauc para muestras amorfas. El ancho de banda prohibida efectivo del material compuesto por la matriz de nitruro de silicio y los nanocristales de silicio incorporados se encuentra entre 4 y 5.4 eV para el caso en que se varió la potencia y entre 3.2 y 4.2 eV para el caso en que se varió la presión. Los gaps menores a 4 eV son producidos por la absorción que se tiene en los nc- Si.

Para las muestras en que se varió la potencia los picos principales de fotoluminiscencia se encuentran centrados entre 478 y 540 nm. Con el incremento de la potencia de crecimiento se tienen corrimientos de estos picos del azul al verde y después regresa hacia el azul nuevamente. Esto es porque primero se incrementa el tamaño promedio de los nc-Si y después producto del aumento de la potencia se disminuyen estos tamaños corriéndose al azul. De acuerdo al modelo de confinamiento cuántico y tomando el pico principal de la gráficas de fotoluminiscencia, el tamaño promedio de los nanocristales para la muestra crecida a 25 y 30 W de potencia y 500 mTorr de presión es de 1.55 nm de radio. Cuando variamos la presión los picos principales se encuentran en la región del verde alrededor de los 540 nm. Por lo que podemos decir que tiene una distribución de tamaño similar entre ellas. Aunque la que tiene mayor intensidad es la muestra crecida a 750 mTorr debido a una mejor densidad o a una mejor pasivación superficial de los nc-Si. Con algunos parámetros combinados podríamos encontrar un máximo de fotoluminiscencia y entonación de colores en las muestras.

CONTENIDO	pág.
I. Introducción	1
1.1 Antecedentes.	1
1.2 Propiedades del silicio y de las películas delgadas de nitruro de silicio.	5
1.3 Objetivos.	12
III. Desarrollo Experimental.	14
3.1 Depósito químico en fase de vapor asistido por plasma (PECVD).	14
3.2 Sustratos y limpieza.	19
3.3 Caracterización de películas de nitruro de silicio con nanocristales de silicio embebidos.	21
3.3.1. Perfilometría.	21
3.3.2. Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM).	22
3.3.3. Elipsometría de nulidad.	23
3.3.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).	25
3.3.5. Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis).	27
3.3.6. Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).	30
IV. Modelos de Fotoluminiscencia en nanocristales de silicio.	33
4.1. Modelo de confinamiento cuántico (QCE).	33
4.2. Aproximación de masa efectiva (EMA).	34
V. Resultados y Discusión.	37
5.1. Resultados de Tasa de depósito.	37
5.2. Resultados por HRTEM.	40
5.3. Resultados por Elipsometría.	42
5.4. Resultados por FTIR.	44
5.5. Resultados por UV-Visible.	48
5.6. Resultados por Fotoluminiscencia.	50
VI. Conclusiones.	60
VII. Trabajos futuros.	61
VIII. Referencias.	62

I. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

Desde hace más de 50 años se han logrado avances importantes en la integración de dispositivos electrónicos, como transistores, haciendo que éstos tengan cada vez dimensiones más pequeñas. En 1965 la compañía INTEL refería que las innovaciones en los desarrollos tecnológicos harían posible duplicar el número de transistores y aumentar la rapidez en dichos circuitos en un determinado tiempo, esto es conocido como la famosa ley de Moore^{1, 2}. Con esta evolución se ha llevado a la industria electrónica hacia la nanotecnología³ en donde se han alcanzado longitudes de compuertas menores de 100 nm para dispositivos de estructuras MOS⁴.

La reducción en las dimensiones de los dispositivos ha provocado algunos inconvenientes, como por ejemplo la limitación en la velocidad de operación. Otro problema es la introducción de longitudes de interconexión metálicas entre transistores del orden de 10 nm. Esto produce de tiempos de retraso RC mayores que los tiempos de encendido y/o apagado del transistor, así como un sobrecalentamiento por el efecto Joule en los microprocesadores⁵. Esto significa que se alcanzará un tamaño límite para obtener un buen funcionamiento en los circuitos integrados.

La obtención de estos avances en los dispositivos electrónicos se debe al estudio que se ha realizado en el área de los semiconductores, entre ellos el silicio. Éste es uno de los materiales más utilizados en la microelectrónica, con el cual se producen el 95% de los dispositivos electrónicos existentes, como celulares, laptops, computadoras, etc. Estos dispositivos se fabrican de silicio monocristalino y películas delgadas de dióxido y nitruro de silicio⁶. La utilización del silicio se debe principalmente a su abundancia, sus propiedades térmicas y mecánicas, además de tener la posibilidad de purificarlo o impurificarlo de una manera controlada⁷.

Materiales como el dióxido de silicio (SiO_2) y el nitruro de silicio (Si_3N_4) pasivan naturalmente la superficie del silicio, son buenos dieléctricos y pueden funcionar como

barrera de difusión. Algunas de las aplicaciones de las películas de SiO_2 dentro de la microelectrónica son utilizarlas para una pasivación secundaria y como aislantes de conexiones multinivel⁸. Por otro lado, las películas de Si_3N_4 son usadas como capa antirreflejante en celdas solares, pasivadoras de superficie en circuitos integrados⁹, aisladores dieléctricos¹⁰, barreras contra iones¹¹⁻¹³, en dispositivos CMOS¹⁴, dopaje selectivo y grabado de Kolt¹⁵. También se aplican en guías de ondas, en películas delgadas con características óptimas de combinación de fibras ópticas y en otros dispositivos integrados^{16, 17}. En la actualidad las películas de nitruro de silicio son de gran importancia para las industrias microelectrónica y opto-electrónica, ya que este material combina excelentes propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y químicas, lo que es ideal en la fabricación de dispositivos semiconductores.

Una integración completa de un dispositivo opto-electrónico, es la que pueda contener dispositivos emisores de luz, fotodetectores y fotoconductores. La posibilidad de lograr esta integración en donde se obtenga este dispositivo totalmente de silicio, implica que se requieran guías de onda, multiplexores, detectores de luz y diodos emisores de luz (LEDs), o láseres de silicio. Hoy en día esto no ha sido posible aún, y este retraso se debe a que el silicio es un semiconductor de banda prohibida indirecta lo cual impide que sea un buen emisor de luz. Por el contrario, en un semiconductor de banda directa, el mínimo de la banda de conducción coincide con el máximo de la banda de valencia en el espacio de momentos. Esto significa que cuando el electrón excitado regresa a la banda de valencia no cambia su momento y sólo disminuye su energía. En consecuencia de esta disminución se emite un fotón con una energía equivalente a la transición ocurrida. A este proceso se le conoce como recombinación radiativa^{7, 19}.

En la fig. 1.1 se muestra un diagrama de la estructura de bandas (energía, E , en función del vector de onda o momento del cristal, k) de un cristal de silicio, en donde se aprecia que la posición en el espacio k del mínimo de la banda de conducción ($k_{c \text{ mín.}}$) no coincide con el máximo de la banda de valencia ($k_{v \text{ máx.}}$). La excitación de un electrón desde la banda de valencia llena con electrones hasta la banda de conducción vacía origina diversos mecanismos de recombinación electrón-hueco (e-h). El proceso de recombinación radiativa o emisión de luz ocurre cuando un electrón en el borde inferior de banda de conducción se recombina con un hueco del borde superior de la banda de valencia y la energía de recombinación se libera en forma de un fotón. Debido a que la

cantidad de movimiento de un fotón es extremadamente pequeña y a que la energía y el momento del cristal se deben conservar, para que se lleve a cabo este tipo de recombinación en el silicio es necesaria la emisión o absorción de una tercera partícula tal como un fonón (vibración de la red) de momento $k = k_{c, \text{min}} - k_{v, \text{máx}}$. Ya que este proceso es de segundo orden su probabilidad de ocurrencia es muy baja, lo cual significa que el tiempo de vida radiativo, τ_R , es muy largo, del orden de milisegundos. De este modo la eficiencia del silicio como emisor de luz es muy baja, ya que el tiempo de recombinación por procesos no-radiativos es del orden de picosegundos. Además, su brecha de energía prohibida (gap óptico) es muy pequeña ~ 1.1 eV por lo que su emisión cae en el infrarrojo cercano¹⁸.

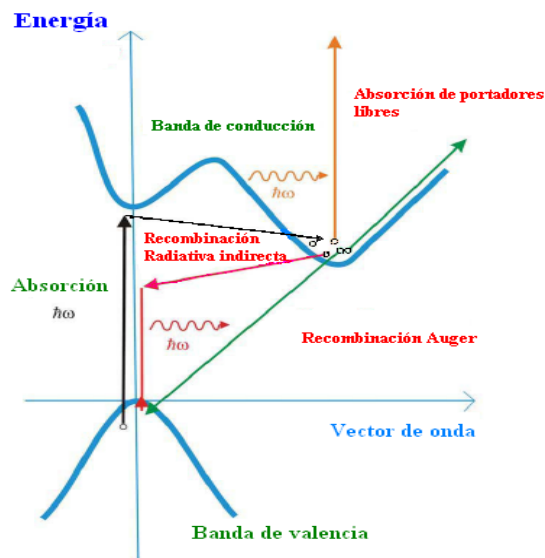


Figura 1.1 Esquema de la estructura de bandas del silicio cristalino.

En años más recientes se han encontrado técnicas para formar estructuras porosas de silicio cristalino. Estas estructuras tienen una luminiscencia roja a temperatura ambiente muy eficiente y son conocidas como silicio poroso (p-Si)²⁰. El estudio del silicio poroso reveló que su estructura consiste en columnas formadas por nanocristales de silicio circundadas por óxido de silicio o hidrógeno (Fig. 1.2). En la mayoría de los casos, se atribuyó su luminiscencia a efectos de confinamiento cuántico^{5, 20, 21}. Este efecto provoca un incremento de la banda prohibida del silicio conforme se disminuyen sus dimensiones, por lo cual la emisión de luz ocurre en el visible o infrarrojo cercano. Además, se incrementa la probabilidad de recombinación radiativa haciendo que este proceso sea más eficiente. Aunque la eficiencia de luminiscencia en el p-Si puede

alcanzar hasta un 10% en condiciones propicias (mayor porosidad y pasivación de la superficie mediante óxido o hidrógeno), su estabilidad y textura causan alta reactividad, baja resistencia mecánica y poca tolerancia a tratamientos químicos que se involucran en el proceso de integración de dispositivos electrónicos. Esto provoca que la intensidad de la luz emitida por una muestra se degrade después de cierto tiempo.

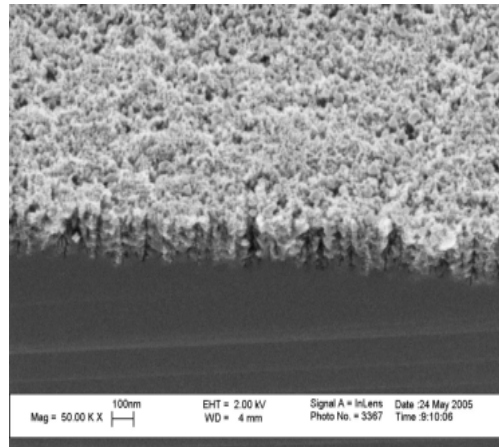


Figura 1.2 Imagen de silicio poroso

Otra variante para que el Si presente luminiscencia adecuada y una buena estabilidad química y estructural, son los nanocristales de silicio (nc-Si) incorporados en una matriz aislante como óxido de silicio (SiO_2) o nitruro de silicio (Si_3N_4)^{22,23}. Sin embargo, para obtener nanocristales incorporados en el óxido de silicio se deben hacer tratamientos térmicos a altas temperaturas, lo cual presenta una desventaja respecto al nitruro. En estos nanocristales las propiedades de luminiscencia dependen de su tamaño, como en el caso del silicio poroso. La posición del pico de emisión, está dada mediante el modelo de confinamiento cuántico (capítulo 4)²⁴.

Hoy en día hay diferentes técnicas para la obtención de nanocúmulos de silicio como: evaporación²⁵, pulverización iónica (sputtering)²⁶, depósito por vapores químicos asistido por plasma (PECVD)²⁷, depósito por vapores químicos a baja presión (LPCVD)²⁸, implantación iónica²⁹, ablación laser (PLD)³⁰ y epitaxia por haces moleculares (MBE)³¹. Entre ellas, una de las más utilizadas en la industria es el PECVD, y el gas más utilizado en esta técnica como fuente de silicio es el silano (SiH_4). Pero éste incorpora demasiado hidrógeno en las películas causando una inestabilidad en propiedades como luminiscencia, absorción óptica y conducción electrónica. Buscando reducir el contenido

de hidrogeno en este tipo de materiales se han estudiado otras fuentes de silicio como el diclorosilano (SiH_2Cl_2) y el tetracloruro de silicio (SiCl_4), para el depósito por PECVD de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio.

1.2. Propiedades del silicio y de las películas delgadas de nitruro de silicio.

El silicio es uno de los elementos más abundantes y utilizados en la producción de películas delgadas de compuestos aislantes. El silicio se encuentra dentro de la tabla periódica en el grupo IV-A. Su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, y tiene los primeros 10 electrones fuertemente ligados al núcleo. Los 4 restantes, llamados electrones de valencia, se encuentran en la última capa y se encuentran menos ligados al núcleo. Para lograr una configuración electrónica estable se debe llenar su capa externa con 8 electrones, por lo que tiene que compartir sus 4 electrones de valencia con átomos cercanos, formando así enlaces covalentes. En la figura 1.3 observamos la celda unitaria del silicio cristalino donde los enlaces covalentes son direccionales y se forma una estructura tetraédrica con ángulos de 109.5° entre cada enlace covalente. Este cubo grande posee ocho cubos menores del tamaño del cubo tetraédrico formado por los cuatro átomos de silicio; sin embargo, sólo cuatro de esos cubos contienen tetraedros. Por lo tanto, el cubo grande es la celda unitaria, el cual presenta una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). Una de las características que determina las propiedades ópticas del silicio cristalino es que su ancho de banda prohibida (E_g) es **indirecta**, con un valor de 1.12 eV. En el silicio amorfo, los tetraedros no están unidos entre sí, como ocurre en el arreglo periódico que tiene en el silicio cristalino. Asimismo, algunos enlaces están incompletos o abiertos y no se tiene orden de largo alcance^{19, 31}. El silicio amorfo presenta una energía de ancho de banda E_g de 1.5-1.6 eV³².

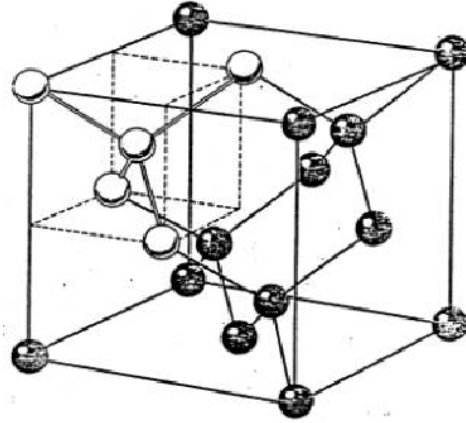


Figura 1.3. Esquema de la celda unitaria del silicio.

Se han utilizado diferentes mezclas de gases, así como diferentes técnicas para obtener películas de nitruro de silicio. Entre ellas podemos citar: $\text{SiH}_4/\text{N}_2/\text{NH}_3$ (PECVD)^{33,34}, $\text{SiH}_4/\text{N}_2/\text{Ar}$ (ECR-PECVD) (PECVD)^{12,35}, $\text{SiH}_4/\text{N}_2/\text{H}_2$ (PECVD), (ECR-PECVD)^{36,37}, $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{Ar}$ (PECVD)³⁸, SiH_4/N_2 (PECVD)^{39,40}, $\text{SiH}_4/\text{N}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2$ (RPECVD)⁴¹. Como podemos observar, el silano (SiH_4) es el gas más usado como un precursor de silicio. Algunas de las ventajas por las cuales se utiliza el silano, es que se descompone a bajas energías, se requiere una menor temperatura para su descomposición y da lugar a radicales químicamente activos que favorecen tasas altas de depósito. Pero el silano es una sustancia peligrosa y altamente tóxica que se inflama espontáneamente con el aire⁴². Una de las desventajas es que el hidrógeno presente en el silano favorece la incorporación de grandes cantidades de hidrógeno, hasta un 20%, formando enlaces de Si-OH, Si-H y N-H en las películas depositadas. A estas películas ricas en H se les denomina nitruro de silicio amorfo hidrogenado (a-SiN_x: H).

Este material rico en H no es deseado, ya que puede reaccionar con el entorno en el largo plazo. Esto se debe a que el hidrógeno que se encuentra débilmente enlazado provoca inestabilidad química, eléctrica y térmica. Éste tipo de átomo se pueden difundir con facilidad dentro del material e incluso salir del mismo, dejando enlaces sueltos que pueden actuar como estados electrónicamente activos que perjudican la conducción, o bien, generar la formación de nuevos enlaces (oxidación, hidrolización, etc.) que dan lugar a cambios estructurales y de composición⁴³. Los enlaces N-H son responsables de problemas de absorción en las capas del silicio amorfo hidrogenado que dificultan su

aplicación en dispositivos ópticos basados en silicio¹¹. Otro problema derivado del uso de silano, es que las películas crecidas con este precursor a bajas temperaturas poseen estructura porosa y se pueden oxidar cuando son expuestas al ambiente⁴⁴.

Estos inconvenientes han llevado al estudio de precursores de silicio halogenados en sistemas de plasma, como el tetracloruro de silicio (SiCl_4) y el diclorosilano (SiH_2Cl_2) (ver figura 1.4), que son menos peligrosos en comparación con el silano SiH_4 de alta pureza. El tetracloruro de silicio no arde en contacto con aire mientras que el diclorosilano arde solamente a temperaturas y presiones elevadas⁴⁵ o en presencia de agua. Con estos precursores se logra reducir la incorporación de átomos de hidrógeno en las películas de nitruro de silicio. El SiH_2Cl_2 es ampliamente usado como precursor en crecimientos epitaxiales de silicio cristalino por el método de CVD térmico a temperaturas superiores a los 900 °C. También es usado como monómero para el crecimiento de varios tipos de polisilanos; sin embargo, ha sido poco estudiado para el depósito de películas de nitruro de silicio usando bajas temperaturas (<300 °C) por el método de PECVD⁴⁶.

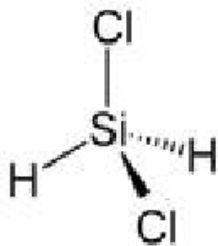


Figura 1.4 Molécula de diclorosilano

El uso de diclorosilano a bajas temperaturas 100 - 300 °C favorece una mejor cristalinidad del silicio y bajo contenido de hidrógeno en la película⁴⁷. Además, bajos flujos de SiH_2Cl_2 mezclado con flujos relativamente altos de hidrógeno en el sistema de PECVD favorecen la formación de partículas de tamaños nanométricos dentro de la película. La formación de estas nanopartículas de silicio (nc-Si)⁴⁶ resultan de una combinación entre los esfuerzos inducidos y la reactividad química del SiH_2Cl_2 creada por el choque con átomos de hidrógeno⁴⁸, lo cual promueve una transición de fase amorfa a fase cristalina bajo condiciones adecuadas⁴⁹. El diclorosilano se descompone fácilmente para formar silicio atómico y HCl gaseoso. Como se mencionó anteriormente en la lista de mezclas de gases, el amoníaco y el nitrógeno molecular son utilizados frecuentemente

como fuentes de nitrógeno. El nitrógeno tiene una configuración $1s^2 2s^2 2p^3$ con 5 electrones de valencia, y generalmente se presenta como una molécula diatómica, la energía de disociación del nitrógeno molecular (N_2) es de $225.9 \text{ Kcal/mol}^{31}$. Para formar la molécula de amoníaco (figura 1.5) tenemos un átomo de nitrógeno que posee cinco electrones de valencia ($2s^2 2p^3$). Tres de estos electrones los ocupa para enlazarse con átomos de hidrógeno, mientras que sus dos electrones de valencia restantes forman un par sin compartir. Para poder disociar completamente el amoníaco (NH_3), se requieren varios pasos: primero para disociar el $NH_3 \rightarrow NH_2 + H$ se requieren 110 Kcal/mol , para disociar el $NH_2 \rightarrow NH + H$ se requieren 90 Kcal/mol y finalmente para disociar el $NH \rightarrow N+H$ se requieren 79 Kcal/mol . Aunque en total la energía requerida para disociar el amoníaco es más grande que la que se necesita para disociar el nitrógeno, la energía entre cada paso es menor y puede llegar a ser más favorable.

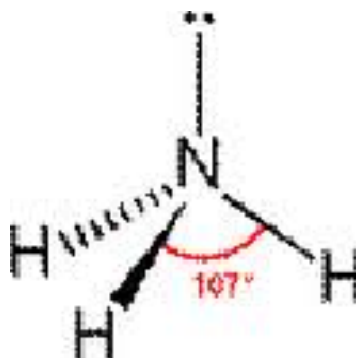


Figura 1.5 Molécula de amoníaco

El argón es utilizado como diluyente y generador de plasma, ya que no es químicamente activo. Su calor de fusión es de 0.27 Kcal/mol y su calor de vaporización es 1.50 Kcal/mol . El hidrógeno ordinariamente se encuentra como gas diatómico H_2 . Su calor de fusión y vaporización son 28 Kcal/mol y 216 Kcal/mol , respectivamente. La energía de enlace de esta molécula diatómica es de $103 \text{ Kcal/mol}^{50}$. El hidrógeno molecular sirve como diluyente al ser mezclado con el amoníaco y el diclorosilano. El flujo de H_2 también influye fuertemente en la cristalinidad de las películas de silicio al mezclarse con el diclorosilano y puede promover una transición de la fase amorfa a cristalina¹⁹.

El uso de óxidos y nitruros de silicio como matrices donde son incorporados nanocristales de silicio, se debe a que ambas matrices son capaces de pasivar de manera estable la superficie de los nanocristales. El nitruro de silicio tiene algunas características

que lo hacen mejor matriz, comparado con los óxidos. El ancho de banda prohibida del nitruro de silicio estequiométrico Si_3N_4 (4.6 - 5.3 eV) permite el confinamiento de cargas en las nanocristales de silicio y el tiempo de recombinación radiativa es más corto que en el óxido. Por otro lado, su barrera de tunelaje (1.5 - 2.0 eV) es más baja que la del óxido de silicio (3.1-3.8 eV) ^{51,52}, lo cual es mejor para inyectar cargas en dispositivos electroluminiscentes.

La obtención de nitruros de silicio estequiométricos Si_3N_4 de alta calidad, se produce cuando calentamos silicio en una atmósfera de nitrógeno o amoníaco a temperaturas entre 1000 °C y 1300 °C. El enlace Si-N tiene una energía de amarre de 112.3 Kcal/mol, una longitud de 0.187 nm y un grado de ionicidad de enlace de 30.2 por ciento iónico. Por lo tanto, la energía de amarre de los electrones de valencia en el Si_3N_4 es menor que en el SiO_2 . Esto explica porqué la banda de energía prohibida del nitruro es menor que la del óxido de silicio que es aproximadamente de 8 eV. La densidad del nitruro de silicio es de 3.1 g/cm³, su índice de refracción de 2.05 (medido a una longitud de onda de 632.8 nm) y tiene un punto de fusión de 1900°C.

La figura 1.6 a) muestra un átomo de silicio en el centro de un tetraedro unido a cuatro átomos de nitrógeno en el vértice. En el nitruro de silicio (figura 1.6 b) cada átomo de nitrógeno se comparte con tres tetraedros. Así tenemos que a cada átomo de silicio le corresponde 4/3 de átomos de nitrógeno lo que da origen a la composición estequiométrica del Si_3N_4 . La estructura mostrada en la figura 1.7 a) del nitruro de silicio estequiométrico es ideal, en donde solo hay enlaces Si-N. Estos enlaces provocan dos bandas de absorción en los espectros de FTIR, una dentro del intervalo de 850-890 cm⁻¹ que corresponde al modo de vibración de estiramiento de Si-N (Si-N stretching vibration mode) y la otra alrededor de 480-500 cm⁻¹ que corresponde al modo de vibración de respiración de Si-N (Si-N breathing vibration mode) ⁵³.

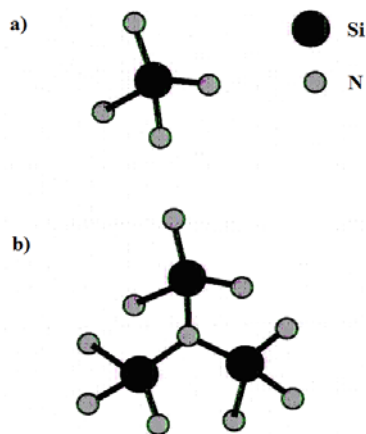


Figura 1.6. a) Esquema de un tetraedro SiN_4 formado por un átomo de silicio en el centro rodeado de átomos de nitrógeno. b) Unión de tetraedros para formar la estructura del Si_3N_4 ideal.

Una de las formas en que los nitruros de silicio obtenidos por el método de PECVD se apartan de la composición ideal es por la incorporación de distintos elementos en su estructura tales como oxígeno, hidrógeno, cloro, flúor etc. El oxígeno puede sustituir al nitrógeno, (figura 1.7 b) y esto da lugar a la formación de enlaces de Si-O que son muy estables químicamente pues tienen una energía de enlace de 193 Kcal/mol. Su banda de absorción en el infrarrojo se encuentra en 1071 cm^{-1} , y puede quedar oculta dentro de la banda de vibración del enlace de Si-N, cuando su concentración en el material es menor al 1%. Existe una diferencia en el estado de oxidación del oxígeno (2) y el nitrógeno (3), lo que hace que se modifiquen las estructuras de enlace, de modo que en lugar de tener los 3 tetraedros unidos por medio del átomo de N, ahora solo se unirán 2 por medio del átomo de O. Esto trae una reducción de la densidad del material a pesar de que la masa del O es mayor respecto al N. Existe un cambio en el ángulo de enlace, que para él Si-N-Si era de 120° y ahora para el Si-O-Si varía entre 144° - 152° . El oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno por lo que la redistribución de la densidad de carga en los enlaces afectará tanto a la constante de fuerza como a la polarizabilidad, produciendo una reducción en el índice de refracción de las películas que contienen oxígeno respecto de aquellas que no lo tienen. Cuando todos los átomos de nitrógeno son sustituidos por oxígeno, se tiene la estructura de dióxido de silicio SiO_2 , el cual tiene una densidad de 2.2 g/cm^3 e índice de refracción de 1.46 que son menores que los correspondientes a los nitruros de silicio.

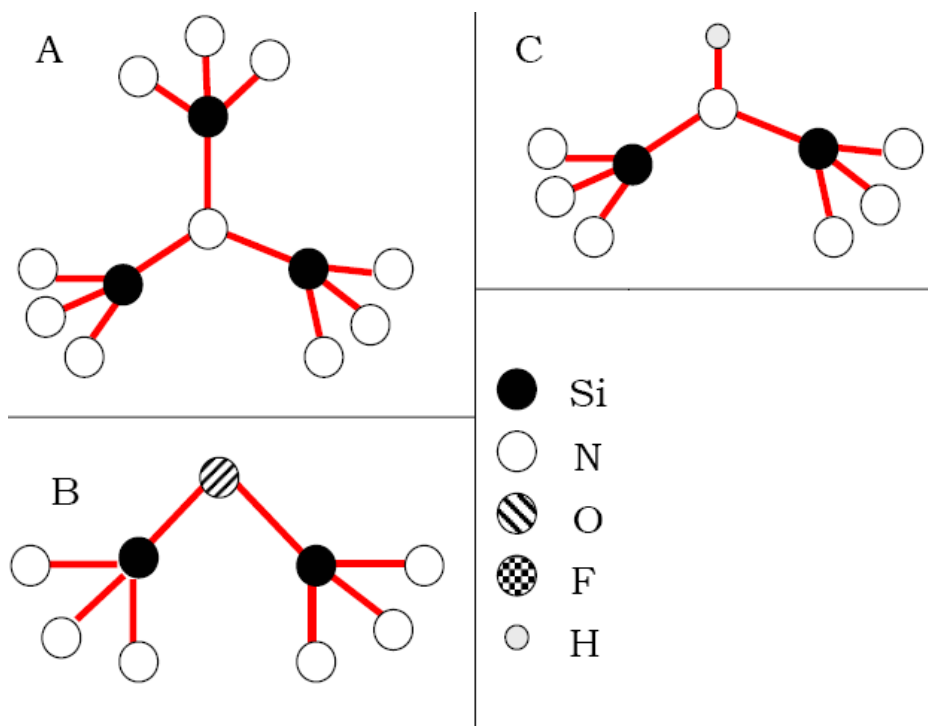


Figura 1.7 a) Disposición de enlaces para el nitruro de silicio estequiométrico. Deformación de la estructura al incorporar distintos elementos: b) oxígeno, c) Hidrógeno.

Quando se incorpora hidrógeno en las películas de nitruro de silicio se obtienen enlaces N-H y Si-H. La configuración del enlace N-H se puede ver en la figura 1.7 c). Si un sólido se formara por la repetición de la estructura 1.7 c) tendría una composición química representada por la fórmula $\text{Si}(\text{NH})_2$. A este compuesto se le conoce como polisilano y tiene un ángulo de 128° en su enlace de Si-N-Si⁵⁴. Al tener hidrógeno en las películas de nitruro de silicio, se forman enlaces N-H con una energía de enlace de 85.9 Kcal/mol. En los espectros de FTIR aparecen dos bandas más de absorción, una ubicada en $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al modo de vibración de estiramiento de N-H (N-H stretching vibration mode) y la otra en $\sim 1175 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al modo de vibración de doblamiento de N-H (N-H bending vibration mode)¹⁶. Además, existe un desplazamiento de las bandas de los enlaces de Si-N el cual se debe a un aumento de la constante de fuerza causada por la reducción de la longitud de los enlaces Si-N cercanos al grupo de N-H⁵⁴.

Como la valencia del hidrógeno es 1, los enlaces de Si-H son terminales. Esto impide la formación de los tetraedros, por lo que se puede reducir la densidad del material. Estos enlaces tienen una energía de 74.7 Kcal/mol y aparecen en los espectros de FTIR en la banda de absorción $\sim 2150 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde al modo de vibración de estiramiento (Si-H stretching vibration mode). Esta banda puede desplazarse a mayores o menores frecuencias dependiendo de los enlaces cercanos, por ejemplo: para el óxido de silicio esta banda se encontraría en 2270 cm^{-1} y para el silicio amorfo hidrogenado en 2000 cm^{-1} .

En este trabajo de tesis se busca obtener nanocristales de silicio (nc-Si) embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio (SiN_x) mediante depósito por vapores químicos asistido por plasma directo (PECVD). Se busca la autogeneración de nc-Si directamente durante el proceso de depósito de la matriz de nitruro de silicio. Asimismo, se estudia la fotoluminiscencia de los nc-Si embebidos en nitruro de silicio depositados en función de la potencia RF del plasma y de la presión en la cámara durante el crecimiento. Se ha escogido el nitruro de silicio como matriz aislante debido a que la barrera de tunelamiento que deben atravesar los portadores de carga es menor que en el dióxido de silicio lo que favorecería su aplicación potencial en dispositivos electroluminiscentes. Además, el nitrógeno puede ser un agente pasivante de los nc-Si tan bueno como el oxígeno, con lo que se garantizaría la estabilidad mecánica y química de las películas.

1.3. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

El propósito de este trabajo es estudiar la emisión fotoluminiscente, de nanocristales de silicio (nc-Si) embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio (SiN_x) depositadas en un sistema de PECVD directo como una función de la presión en la cámara durante el crecimiento y de la potencia de RF aplicada para generar el plasma.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Establecer los parámetros de crecimiento que generen nanocristales de silicio con diferentes tamaños y densidades embebidos en películas de nitruro de silicio.

2. Caracterizar físico-química y estructuralmente las películas de nitruro de silicio con nanocristales de silicio obtenidas bajo diferentes parámetros de crecimiento.

3. Estudiar la fotoluminiscencia de las películas de nitruro de silicio con nanocristales de silicio, obtenidas bajo diferentes parámetros de crecimiento. Evaluar el efecto de los parámetros experimentales de crecimiento sobre la intensidad, la longitud de onda y el ancho del espectro de emisión.

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Depósito por vapores químicos asistido por plasma directo (PECVD).

Existen varias técnicas para la preparación y obtención de nanoestructuras de silicio. Dado que las propiedades químicas y físicas de los nanocristales de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio dependen del método de crecimiento y de los parámetros de depósito^{25-30,55}, es importante establecer un vínculo entre ellos. El método más utilizado en la industria de la microelectrónica para depositar películas delgadas de nitruro de silicio, es el depósito por vapores químicos (CVD-*Chemical Vapor Deposition*). En particular, el CVD asistido por plasma (PECVD-*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) es de los más versátiles y utilizados. Algunos autores definen este proceso como directo cuando todos los gases reaccionantes se excitan directamente por el plasma y cerca del sustrato sobre el cual se realiza el depósito. Este tipo de sistemas nos permite realizar crecimientos a bajas temperaturas, menores a 400°C, lo que posibilita el utilizar una amplia variedad de sustratos. Los parámetros de depósito son fácilmente controlables y se obtienen películas de muy buena calidad y reproducibilidad para diferentes aplicaciones. En la figura 3.1 podemos ver una representación esquemática del reactor típico empleado en el depósito de películas delgadas por plasma directo.

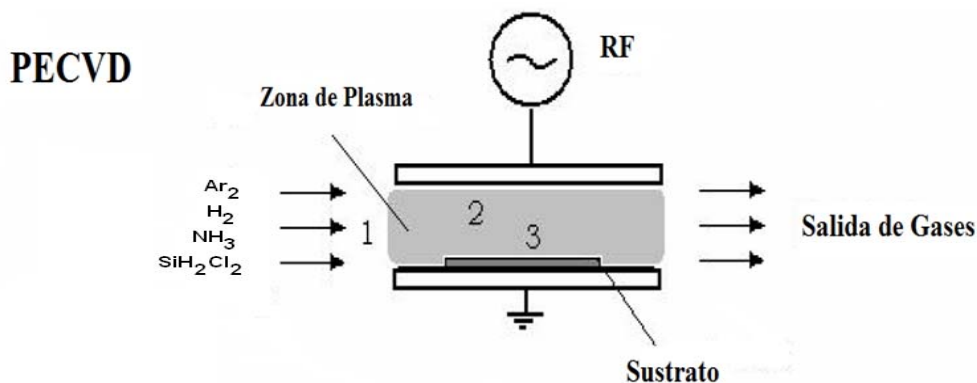


Figura 3.1. Representación esquemática del reactor de PECVD.

Podemos separar los procesos que tienen lugar en el esquema de la figura 3.1 en tres pasos⁵⁶: el primero es la introducción de los gases en la cámara (zona 1), después se da la excitación por plasma de todos los gases precursores (zona 2) y por último el depósito de una película sobre un sustrato caliente inmerso en el plasma (zona 3).

En la figura 3.2 se muestra un diagrama de la cámara de depósito del PECVD de acoplamiento capacitivo que se utilizó para este trabajo. Los electrodos son dos placas paralelas de acero inoxidable de 150 cm² con una distancia entre ellos de 1.5 cm. Una fuente de radiofrecuencia permite la creación de un plasma entre los dos electrodos de la cámara.

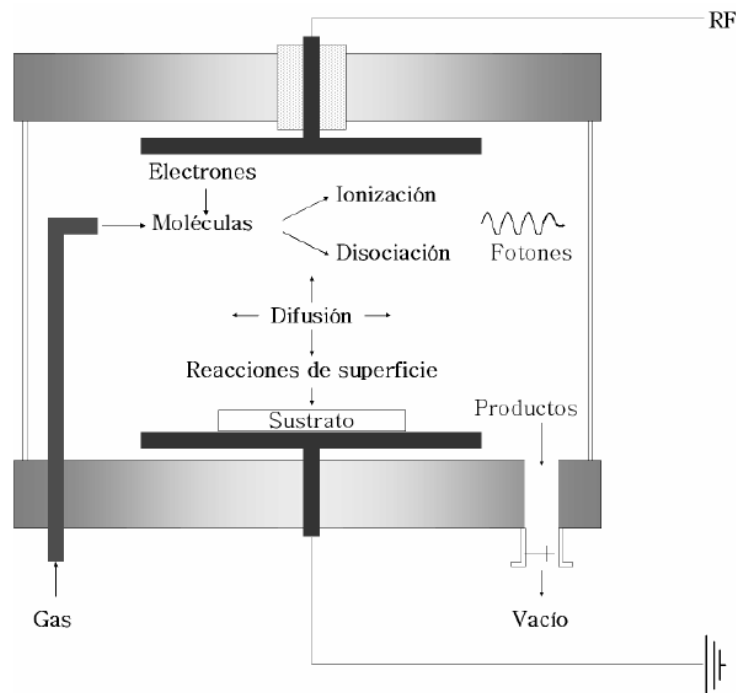


Figura 3.2. Representación esquemática del reactor de acoplamiento capacitivo utilizado para el depósito por PECVD de los nc-Si embebidos en SiN_x.

Además, el sistema cuenta con una resistencia acoplada a un controlador de temperatura que permite el calentamiento del sustrato hasta la temperatura elegida. La frecuencia de excitación utilizada es de 13.56 MHz y proviene de una fuente ENI modelo OEM-6AM-1B-21251 que puede desarrollar una potencia máxima de 700 Watts. También se puede regular la potencia de radiofrecuencia (RF) para controlar la temperatura y la densidad electrónica dentro del plasma.

Esto se relaciona directamente con la densidad y el tipo de las especies activadas dentro de la zona de la descarga. Las reacciones que pueden ocurrir en el plasma son:

- ❖ Reacciones por impacto electrónico: excitación, ionización o disociación. Dependen de la frecuencia de colisión, de la energía de los electrones y de las secciones eficaces de colisión (probabilidad de que ocurran estos eventos).
- ❖ Reacciones químicas entre especies neutras o ionizadas formando compuestos.
- ❖ Recombinación radiativa o no radiativa.
- ❖ Atrapamiento electrónico.
- ❖ Desexcitación radiativa o no radiativa.

Las especies neutras se difunden en todas direcciones y llegan al sustrato donde pueden ser adsorbidas e incorporarse a la película en crecimiento. La adsorción depende de la energía incidente y el tiempo de residencia de las especies, así como de la afinidad química entre especies y sustrato. Se distinguen dos tipos de adsorción principalmente: Adsorción física: cuando la especie incidente interacciona con el sustrato mediante fuerzas de Van der Waals (energías de \sim meV). Adsorción química: cuando la especie incidente forma enlaces químicos con el sustrato (energías $>$ 1 eV). Cuando las especies llegan a la zona del sustrato pueden moverse sobre la superficie. Los átomos buscan sitios favorables que minimicen la energía total del sistema. Éstos pueden ser enlaces sueltos, defectos o regiones donde exista afinidad química. La movilidad de las especies depende principalmente de la temperatura del sustrato, pero también influye la topografía superficial (rugosidad).

En términos generales, el proceso que ocurre en el depósito de una capa se describe a continuación (ver figura 3.3). El átomo incide a una velocidad, temperatura y ángulo con respecto a la normal del sustrato (a). Dependiendo de sus parámetros de incidencia y de las condiciones del sustrato, el átomo puede ser reflejado prácticamente sin presentarse una interacción (b). Por otro lado, si las condiciones son adecuadas, el átomo puede ser adsorbido en la superficie (c). El átomo puede sufrir adsorción o desorción dependiendo

del tipo de interacción que tenga con los átomos del sustrato: si es fuerte, el tiempo de permanencia puede ser alto y el átomo puede ser adsorbido por el sustrato. También, el átomo puede difundirse a lo largo de la superficie hasta que encuentra un punto adecuado para acomodarse (d), llamado sitio de nucleación, alrededor del cual se acomodan otros átomos adsorbidos (e). Por último, cuando los sitios de nucleación se llenan por completo, hay coalescencia y se forma la primera capa (f). El depósito de la película ocurre mediante la producción de centros de nucleación sobre el sustrato, las reacciones químicas de superficie y la difusión de especies químicamente activas hasta los sitios de estabilización. Cabe mencionar que en PECVD directo, también se observa erosión iónica donde las especies en fase gaseosa pueden expulsar átomos o moléculas incorporadas a la superficie.

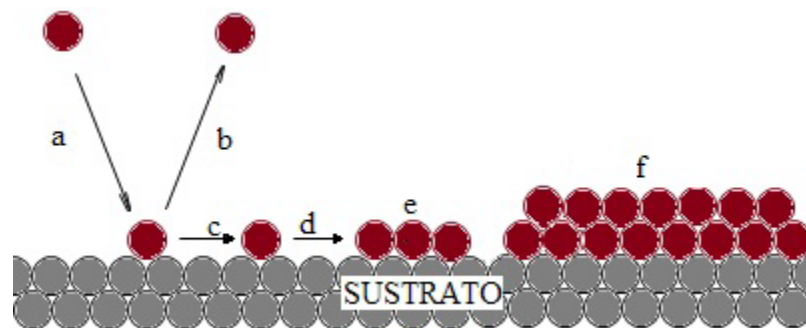


Figura 3.3. Esquema de las interacciones entre las especies en fase gaseosa y la superficie de crecimiento.

Los parámetros que se pueden controlar en cada depósito son:

- La potencia de RF: determina la tasa de ionización y el tipo de especies generadas en el plasma.
- La presión de la cámara: determina la velocidad y homogeneidad de difusión de las especies en fase gaseosa.
- La tasa de flujo másico de cada gas: permite controlar la densidad de cada una de las especies en la cámara.
- La temperatura del sustrato: influye sobre todo en la movilidad de las especies sobre la superficie.
- El tiempo de depósito: determina el espesor de la película.

Los gases que se utilizaron para efectuar los depósitos de este trabajo son: diclorosilano (SiH_2Cl_2) como precursor de silicio, amoniaco (NH_3) como precursor de nitrógeno y argón (Ar) e hidrógeno (H_2) como diluyentes. El flujo de los gases a la cámara se realiza a través de dos tubos: uno para SiH_2Cl_2 e H_2 y el otro para NH_3 y Ar. El flujo de cada gas es regulado mediante un controlador de flujo másico MKS: uno de 0-200 sccm (standard cubic centimeter per minute), dos de 0-100 sccm y uno de 0-10 sccm, conectados a una unidad de control, que brindan una alta precisión en el control de las tasas de flujo másico de gases. Se cuenta con una bomba mecánica de paletas rotatorias para establecer un vacío primario en la cámara de depósito y una bomba Roots para efectuar la evacuación de los gases de desecho. Una válvula de garganta automática permite regular la presión dentro de la cámara. Cabe mencionar que se realiza un alto vacío ($\sim 10^{-6}$ Torr) para limpieza antes de cada proceso de depósito con una bomba turbomolecular. La tasa de depósito de la película puede regularse mediante las tasas de flujo másico de los gases precursores, la presión en la cámara o la potencia de RF disipada en el plasma.

Se realizaron dos experimentos, el primero tuvo como objeto encontrar una potencia en donde se maximizara la intensidad de fotoluminiscencia de la muestra. En la primera serie de procesos se usaron los parámetros que se muestran en la tabla 3.1 manteniendo fija la presión de la cámara, las tasas de flujos másicos, así como la temperatura del sustrato y el tiempo de depósito (30 minutos).

Gas	Flujo másico (sccm)	Presión (mTorr)	Potencia (W)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
H	40		5, 10, 15, 20		
Ar	50	500	25, 30, 40, 50	300	30
Si_2HCl_2	5				
NH_3	25				

Tabla. 3.1. Parámetros utilizados en el primer proceso.

Para el segundo proceso se varió la presión de la cámara de depósito, por lo que los parámetros que se mantuvieron constantes fueron: la potencia RF, la tasas de flujo másicos de cada gas, la temperatura del sustrato y el tiempo de depósito. Estos parámetros se encuentran contenidos en la siguiente tabla.

Gas	Flujo másico (sccm)	Potencia (W)	Presión (mTorr)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
H	40		250, 500		
Ar	50	30	750, 1000	300	30
SiH ₂ Cl ₂	5				
NH ₃	25				

Tabla. 3.2. Parámetros que se utilizaron en el segundo proceso.

3.2 Sustratos y limpieza

Los depósitos se realizaron sobre diferentes sustratos. Se usaron obleas de silicio cristalino tipo “n” (100), con una resistividad de 200 ohms-cm (Ωcm), con superficie rugosa por un lado y lisa por el otro. Este sustrato se cortó de un tamaño aproximado de 1 cm. x 1 cm., y se utilizó para hacer las caracterizaciones de FTIR (pues es transparente a la radiación infrarroja), elipsometría, perfilometría y para la fotoluminiscencia (porque el silicio cristalino no emite en el visible y la emisión que vemos es la que nos da la película de nitruro de silicio). También se usaron piezas de sal (NaCl) para facilitar la preparación de muestras para microscopía electrónica y placas de cuarzo que tienen un tamaño de 1.5 cm x 1.5 cm, para realizar las caracterizaciones de Uv-visible ya que las mediciones que se toman son de transmitancia de la película.

Para poder realizar el proceso de depósito, se hace una limpieza de los sustratos de silicio y cuarzo, para remover polvo y grasa de su superficie. La limpieza se realiza con reactivos químicos de alta pureza, y se utilizan recipientes únicos para cada reactivo químico, con lo cual se procura evitar la contaminación de los sustratos. Para esto también es necesario utilizar batas limpias, guantes de látex y pinzas para no tocar directamente los sustratos.

Los pasos que se siguieron para la limpieza de los sustratos son^{54, 57, 58}:

- Los sustratos (silicio cristalino y cuarzo) se colocan a temperatura ambiente en tricloroetileno y se agitan con ultrasonido por 1 minuto.
- Se secan por soplado de nitrógeno seco ultrapuro.
- Los sustratos se colocan en acetona y se agitan con ultrasonido por 1 minuto.
- Nuevamente, se secan por soplado de nitrógeno seco ultrapuro.
- El cuarzo es depositado en un envase con alcohol isopropílico.
- El silicio es sumergido en solución P (300 partes de H₂O desionizada y 10 partes de HF) por espacio de 2 minutos para remover el óxido presente en la superficie del silicio.
- Se enjuaga el silicio con agua desionizada abundante y se hace un soplado con nitrógeno.
- Se coloca el silicio junto con el cuarzo en el envase con alcohol isopropílico.
- Por último se secan con nitrógeno antes de introducirlos en la cámara de depósito.

A partir de un bloque de NaCl, se cortaron fragmentos de alrededor de 5 mm por 1 cm, que se introdujeron directamente dentro de la cámara de depósito. A estas piezas no se le hizo ningún tipo de limpieza pues se clivaron justo antes del depósito en cada caso y el cristal de NaCl se mantuvo en un envase dentro de un desecador.

3.3 Caracterización de películas de nitruro de silicio con nanocúmulos de silicio embebidos.

Para la caracterización de estas películas, se utilizaron diferentes técnicas. A continuación se describen los fundamentos de cada una y la información que se puede obtener en cada caso.

3.3.1. Perfilometría.

La perfilometría es una técnica que se usa para hacer mediciones muy precisas de los espesores de películas delgadas, usualmente a un nivel micrométrico y nanométrico. Para las mediciones se utilizó un instrumento Sloan Dektak IIA. Éste aparato puede hacer mediciones verticales desde 10 hasta 65000 nm, y tiene una fuerza de arrastre de la aguja de 10 a 50 mg que es aproximadamente 500 mN. Además cuenta con una cámara montada que permite facilitar la colocación de las muestras. Para tener una medida del espesor de la película, se cubrió una zona del sustrato antes de cada proceso de depósito de modo que se forme un escalón entre el sustrato y la película. Después se midió la altura del escalón en un barrido horizontal de la aguja desde la zona sin película hasta la zona con depósito. El espesor se calculó a partir de la altura promedio observada en la zona de depósito. En la figura 3.5 se muestra un perfil representativo y la zona donde se midió el espesor.

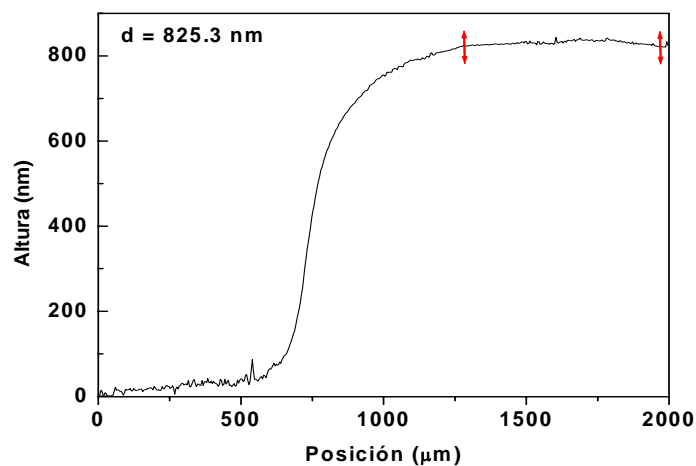


Figura 3.5. Perfil medido para obtener el espesor de una película de SiN_x con nc-Si depositada por PECVD.

3.3.2. Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM).

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM-*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) permite medir el tamaño y densidad de los nanocúmulos de silicio embebidos en la película de nitruro de silicio. Asimismo, se puede determinar si su estructura es cristalina o amorfa. Su principio de funcionamiento es muy similar al de un microscopio óptico (Figura 3.6), pero en lugar de utilizar un haz de luz, se usa un haz de electrones para visualizar escalas muy pequeñas. El límite de resolución s de un microscopio está descrito mediante la ecuación 3.6:

$$S = \frac{(0.61)}{NA} \lambda \quad (3.6)$$

donde λ es la longitud de onda de los electrones del haz y NA es la apertura numérica.

En un microscopio electrónico NA es del orden de 0.01 debido a la imperfección de las lentes electromagnéticas⁵⁹. La longitud de onda de los electrones depende del voltaje de aceleración con que opera el microscopio. Los microscopios electrónicos de transmisión operan con voltajes desde 100kV hasta 1MV. A los microscopios que suministran la energía necesaria para llegar a resoluciones que permitan observar el arreglo atómico de un material se les conoce como microscopios electrónicos de alta resolución.

Las micrografías de HRTEM se obtuvieron con un microscopio de emisión de campo marca FEI-TITAN 80-300 kV, operado a 300 kV, con un foco de Scherzer (-58.3 nm) para maximizar el contraste. Las imágenes fueron registradas con una cámara CCD-1K. Para esta técnica se requiere que el haz de electrones atraviese las películas de nitruro de silicio. La preparación de muestras consistió en disolver el sustrato de NaCl en agua destilada. De esta manera queda la película sobre la superficie del agua debido a efectos de densidad y tensión superficial. Después, con una rejilla de cobre (Cu) se toma la película para meterla al HRTEM.

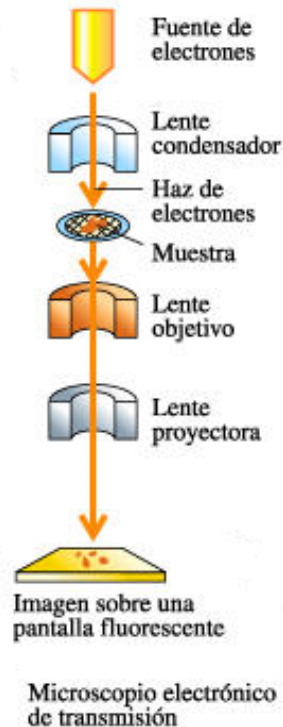


Figura 3.6. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución.

Se analizaron las muestras crecidas a 25 y 30 W con 500 mTorr de presión. Las imágenes de HRTEM se procesaron con el programa Digital Micrograph. Esto permitió realizar la transformada de Fourier de las zonas donde hay nanocristales para obtener el patrón de difracción de los planos cristalinos. Después, con ayuda del software Adobe Acrobat se midieron los tamaños de nc-Si usando la herramienta de medición de distancias con la que cuenta este programa. A partir de estas medidas se encontró el tamaño promedio de una manera estadística.

3.3.3. 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.

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_{\parallel} se obtiene una función de los llamados ángulos elipsométricos Ψ y Δ como se muestra en la ecuación 3.5:

$$\rho = \frac{R_{\perp}}{R_{\parallel}} = \tan(\psi)e^{i\Delta} \quad (3.5)$$

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 3.7). 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.

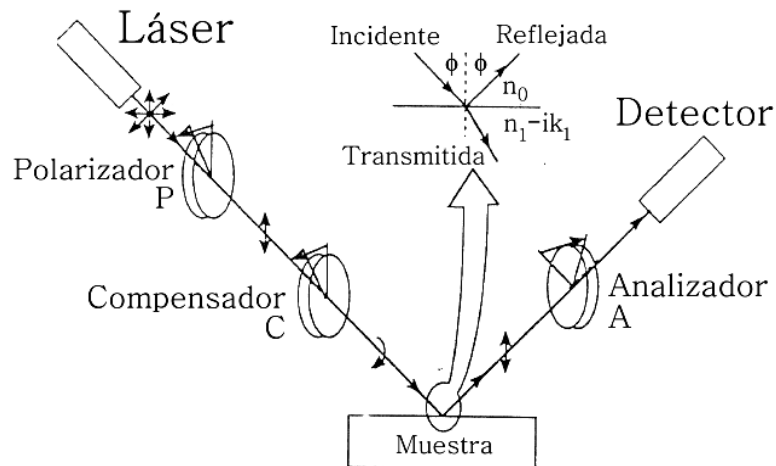


Figura 3.7. Representación esquemática de un elipsómetro⁵⁹.

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 . El índice de refracción de la película n_1 y el coeficiente de extinción k_1 se obtienen a través de las ecuaciones de Fresnel como funciones de los ángulos elipsométricos y el ángulo de incidencia (ϕ)⁵⁹. También se puede determinar el espesor de la película t en función de los ángulos P y A, conociendo la longitud de onda y el ángulo de incidencia. Sin embargo, 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 P_1, A_1 y P_2, A_2 . En este caso se utilizó el programa "AUTOST" para obtener los valores del índice de refracción y el espesor de las películas de SiN_x a partir de las medidas de P_1, A_1 y P_2, A_2 en un elipsómetro de nulidad marca Gaertner L117. La longitud de onda incidente fue $\lambda=632.8$ nm proveniente de un láser de He-Ne, en donde para esta longitud de onda se considera al coeficiente de extinción cercano a cero.

Material	n
Si	3.42 ⁵⁹
SiO ₂	1.46 ⁵⁹
Si ₃ N ₄	2.02 ¹¹

Tabla 3.3. Índices de refracción de referencia.

Cabe señalar que el índice de refracción de una película delgada es muy sensible a su composición, su porosidad y lo abrupto de la interfaz película/sustrato. Asimismo, si la película es muy gruesa, el espesor t se vuelve una función cíclica de los ángulos elipsométricos, por lo que se debe corroborar su medida mediante otra técnica. Como referencia, en la tabla 3.3 se presentan los índices de refracción (a 632.8 nm) del Si cristalino, SiO₂ y Si₃N₄.

3.3.4. 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 moléculas⁶⁰. 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 el nitruro de silicio, sobre todo los relacionados con hidrógeno. Los espectros de absorción infrarroja fueron obtenidos en el intervalo de 400- 4000 cm^{-1} con un espectrómetro Nicolet 210. Antes de colocar la película se obtiene un espectro de referencia de un sustrato de silicio de alta resistividad del mismo tipo que el utilizado durante el crecimiento de las películas. Esto permite sustraer la contribución del sustrato y obtener la información correspondiente únicamente al nitruro de silicio depositado. En la tabla 3.4 se muestra la posición correspondiente a las bandas de interés en el espectro de absorción infrarroja.

Enlace	Modo	Número de onda (cm^{-1})
Si-N	Respiración	460 ⁶¹
Si-N	Doblamiento	527 ⁶²
Si-Cl	Estiramiento	527 ⁶²
Si-O	Respiración	473 ⁶³
Si-N	Estiramiento	830 y 972 ^{61, 63}
Si-O	Doblamiento	810 ^{61, 63}
Si-O	Estiramiento	1040 y 1070 ^{61, 63}
Si-H	Estiramiento	2150-2220 ^{61, 63}
N-H	Doblamiento	1175-1200 ^{61, 63}
N-H	Estiramiento	3350-3360 ^{61, 63}

Tabla 3.4. Números de onda correspondientes a la absorción infrarroja de los enlaces de interés presentes en una película de SiN_x .

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 puede calcular mediante las ecuaciones 3.1 y 3.2^{11, 65}:

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

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

en donde t es el espesor de la película, $K_{[Si-H]}$ (2150 cm^{-1}) = $7.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$, $K_{[N-H]}$ (3350 cm^{-1}) = $8.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ son constantes obtenidas experimentalmente¹¹ 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} .

3.3.5. 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 (B_V) y estados en la banda de conducción (B_C) 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 cristalinos corresponde a la diferencia entre el mínimo de la B_C y el máximo de la B_V (ver Figura 1.1). Sin embargo, en materiales amorfos existen estados localizados (producidos por el desorden en la red) entre la B_C y la B_V , por lo que la determinación exacta de la brecha o "gap" óptico (E_{op}) es más complicada y existen varias definiciones.

Las más utilizadas para semiconductores amorfos son: brecha de isoabsorción (E_{04}), definido como la energía en la cual el coeficiente de absorción $\alpha(E)$ alcanza el valor 10^4 cm^{-1} ; brecha de Tauc que se obtiene a partir de la ecuación 3.3. En general, este último modelo es considerado como la mejor estimación de la brecha óptica en materiales semiconductores amorfos

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

donde $\alpha(E)$ 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 estructural⁶⁴. El modelo de Tauc se aplica cuando en la muestra solo se tienen materiales amorfos.

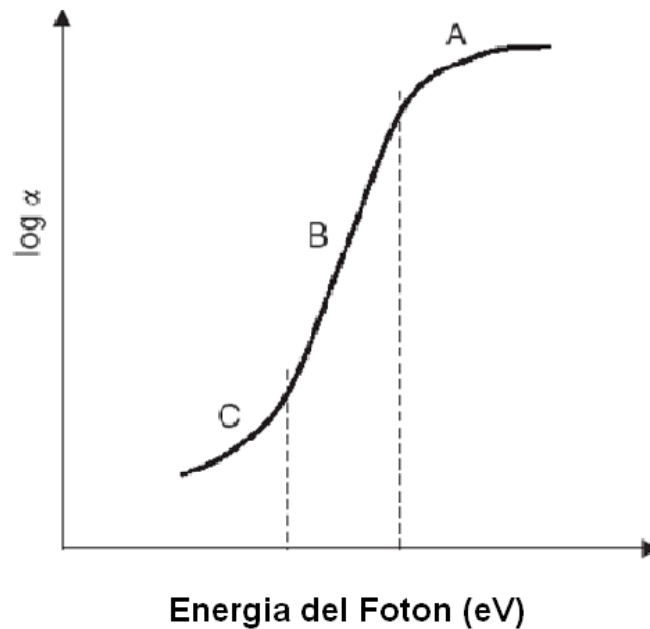


Figura 3.8. Representación de las tres regiones A, B, y C del coeficiente de absorción óptico en los semiconductores amorfos⁶⁵.

En la figura 3.8 se muestran tres diferentes regiones A, B, y C, en donde se puede observar el comportamiento del coeficiente de absorción. En la región A que se encuentra por encima del borde de movilidad de los electrones y en donde se encuentran los estados extendidos, se obtiene la relación del coeficiente de absorción con la energía del fotón que se describe en la ecuación 3.4.

$$\alpha \hbar \omega \sim \exp(\hbar \omega - E_0)^2 \quad (3.4)$$

en donde α es el coeficiente de absorción y $\hbar\omega$ es la energía absorbida por el fotón y E_0 es la energía de la gap óptico del material. Para la región B, donde se define el borde de absorción, α se incrementa exponencialmente con la energía del fotón y este comportamiento se describe con la ecuación 3.5, donde E_U es la energía de Urbach que se relaciona con la banda de los estados localizados.

$$\alpha \sim \exp\left(\frac{\hbar\omega}{E_U}\right) \quad (3.5)$$

En la región C, podemos describir al coeficiente de absorción como otra función exponencial que se encuentra en función de la frecuencia del fotón (ecuación 3.6), donde la energía E_d se relaciona con la banda de los estados de defectos y es más grande que E_U .

$$\alpha \sim \exp\left(\frac{\hbar\omega}{E_d}\right) \quad (3.6)$$

La llamada gráfica de Tauc se realiza al graficar $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ contra la energía del fotón $\hbar\omega$ y sigue el comportamiento descrito por la siguiente figura.

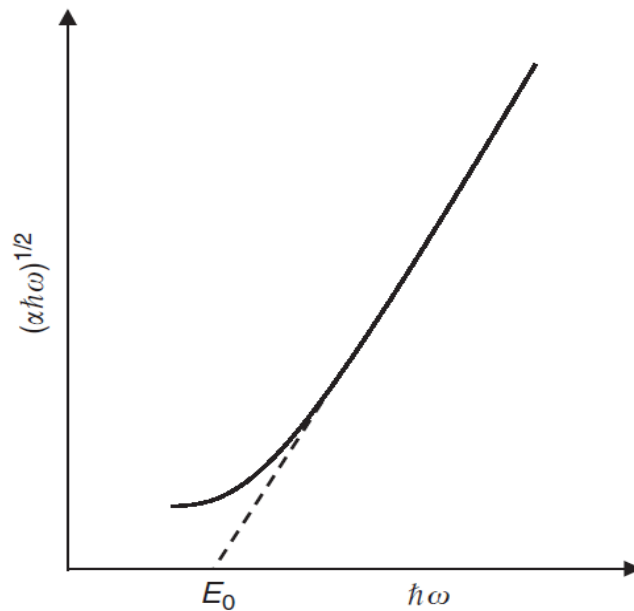


Figura 3.9. Representación esquemática de la grafica de Tauc en los semiconductores amorfos⁶⁵.

El coeficiente de absorción α se obtiene a partir de medidas de transmitancia UV-Visible con la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T} \quad (3.7)$$

donde d es el espesor de la película y T es la transmitancia obtenida en %. Este modelo se utiliza para la obtención del coeficiente de absorción efectivo del material (compuesto por matriz amorfa de SiNx y nc-Si) y para hacer una comparación de las diferentes muestras que se midieron. Esta relación no toma en cuenta efectos de dispersión y de reflexión de las películas, pues se considera que las superficies son muy similares entre sí.

En nuestro caso, se midió la absorción en función de la longitud de onda en el intervalo entre 200 y 900 nm. Posteriormente se hicieron gráficas de $(\alpha(E) \cdot E)^{1/2}$ vs. E y se realizó un ajuste lineal sobre la parte de la gráfica correspondiente al cambio lineal 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 (figura 3.9).

3.3.6. Espectroscopía de fotoluminiscencia (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. En la figura 3.10 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. La energía de los fotones de excitación debe ser mayor a la brecha prohibida (E_g) del semiconductor estudiado. Esto inyecta electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia.

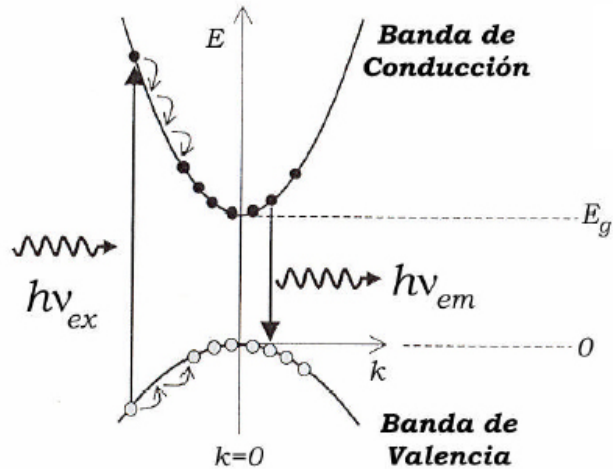


Figura 3.10. Esquema correspondiente a un proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor de brecha directa⁶⁶.

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)⁶⁸, hasta que los electrones alcanzan el mínimo en la banda de conducción (B_C). El proceso inverso ocurre con los huecos en la banda de valencia (B_V). El electrón sólo puede pasar de la B_C a la B_V 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.

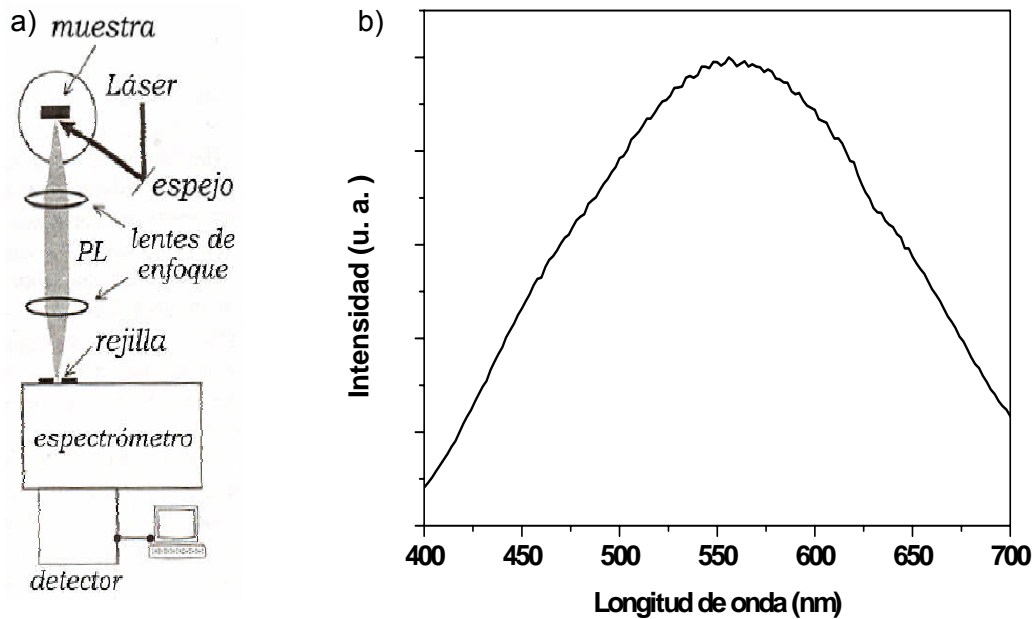


Figura 3.11. a) Esquema del dispositivo experimental utilizado para medir espectros de fotoluminiscencia. b) Ejemplo de un espectro de fotoluminiscencia⁶⁶.

El dispositivo experimental que se utiliza para la espectroscopía de fotoluminiscencia está esquematizado en la figura 3.11. 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 en dirección normal a la muestra 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 fotomultiplicador. En nuestro caso, la fuente de excitación fue un láser de He-Cd con $\lambda = 325$ nm a una potencia de 16 mW. La luz del láser se enfocó sobre la muestra con lentes de UV con capa antirreflejante. La radiación emitida por la muestra se enfocó mediante lentes condensadoras para introducir la señal hacia la entrada de un monocromador doble marca 1403-SPEX automatizado con sistemas de procesamiento de datos.

IV. MODELOS DE FOTOLUMINISCENCIA EN NANOCÚMULOS DE SILICIO.

Desde el descubrimiento de fotoluminiscencia en silicio poroso (p-Si) ³ se han propuesto numerosos mecanismos para explicar las diferentes observaciones experimentales de luminiscencia en nanocristales de silicio (nc-Si). A continuación se detallan las teorías más representativas.

4.1 Modelo de confinamiento cuántico (QCE).

Un sistema confinado es aquél en donde la partícula de estudio (en este caso el electrón y el hueco generados durante la excitación de un nc-Si se encuentra limitada por barreras de potencial. Los efectos de confinamiento cuántico (QCE-*Quantum Confinement Effects*) surgen cuando las dimensiones de confinamiento son del orden de la longitud de onda de la función de onda de la partícula⁶⁷. Si representamos el radio de un nc-Si por R y lo comparamos con los radios del electrón (a_e) y del hueco (a_h), y el radio de Bohr del excitón (par electrón-hueco generado) $a_B = a_e + a_h$, se pueden distinguir tres regímenes de confinamiento [68], esquematizados en la figura 4.1.

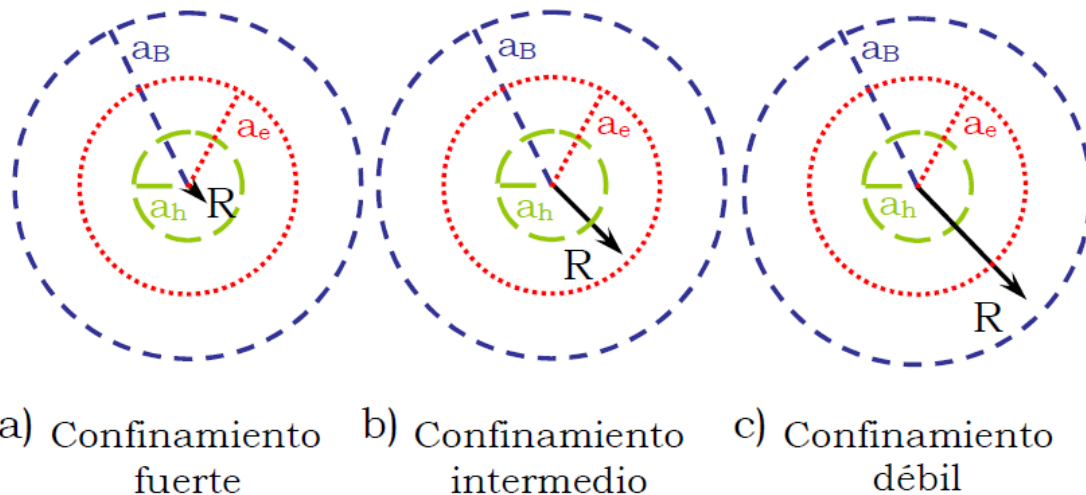


Figura 4.1. Regímenes de confinamiento dependiendo de las relaciones entre los radios:

a_e (electrón), a_h (hueco), a_B (Bohr) y R (nc-Si).

Los regímenes que se muestran en la figura 4.1 se presentan de la siguiente forma: el confinamiento débil es cuando el radio de la partícula $R \leq a_B$, en el confinamiento intermedio el radio de la partícula se encuentra en el intervalo $a_h < R < a_e$ y para el confinamiento fuerte $R < a_h$. Los radios correspondientes en el caso del silicio cristalino son: $a_e = 3.19$ nm, $a_h = 2.11$ nm y $a_B = 5.30$ nm⁶⁶, por lo que se considera que los efectos de confinamiento dejan de apreciarse para nc-Si con diámetros superiores a 10 nm. Los valores del radio de Bohr, del electrón y del hueco se obtienen mediante las siguientes ecuaciones.

$$a_e = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon_r \epsilon_0}{m_e^* e^2} \quad (4.1)$$

$$a_h = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon_r \epsilon_0}{m_h^* e^2} \quad (4.2)$$

$$a_B = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon_r \epsilon_0}{\mu e^2} \quad (4.3)$$

En consecuencia, por medio del confinamiento cuántico se da un incremento en la energía de la brecha prohibida y un aumento en la probabilidad de la recombinación radiativa en un semiconductor. Existen varias teorías y métodos de cómputo para calcular la energía del gap óptico de los nc-Si en función de su tamaño (R).

El silicio cristalino en bulto tiene un gap de 1.12 eV (~1107 nm) y el silicio amorfo tiene un gap de 1.5 eV (~827 nm) por lo que su emisión se encuentra en el infrarrojo. Además, la eficiencia de emisión en estos materiales es muy baja ya que la probabilidad de relajación radiativa es del orden de 10^{-6} . Sin embargo, cuando las dimensiones del silicio se reducen se producen efectos de confinamiento cuántico. De acuerdo a este modelo, la energía de la brecha prohibida (E_g) en nanocristales de silicio está dada por [19]:

$$E_g = E_{bulto} + \frac{C}{D^2} \quad (4.4)$$

donde E_{bulto} es la energía de la brecha del silicio cristalino o amorfo de dimensiones macroscópicas, C es una constante de confinamiento que depende de la estructura del material (cristalina o amorfa) y D es el diámetro de los nanocúmulos de silicio. De acuerdo a esta teoría mientras más pequeños sean los nc-Si, más grande es la energía del *gap* y, en consecuencia, la emisión por fotoluminiscencia se encuentra más hacia la zona visible del espectro. Es importante mencionar que debido al confinamiento se aumenta considerablemente la probabilidad de recombinación radiativa debido a la mayor disposición de niveles de estados en los que se encuentra confinada la partícula dentro de la barrera de potencial.

4.2 Aproximación de la masa efectiva.

Este modelo es un método para aproximar la estructura de bandas de un sólido. La relación del vector de onda con la energía del electrón libre está dada por la ecuación 4.5, asumiendo que se trata de un semiconductor de banda prohibida directa los eigenvalores de energía determinados por la ecuación de Schrodinger son^{69, 71, 72}:

$$E = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} \quad (4.5)$$

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

$$\kappa = \frac{\pi n}{R} \quad \text{con } n=1, 2, 3, \dots \quad (4.6)$$

Sustituyendo la ecuación 4.6 en 4.5 obtenemos la relación siguiente:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mR^2} \quad \text{con } n= 1, 2, 3, \dots \quad (4.7)$$

Así, tenemos que la energía de la banda prohibida del nanocrystal para $n=0$ y $n=1$ es [67,69].

$$\Delta E = E_{op} - E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2} \quad (4.8)$$

De la ecuación 4.1 y 4.5 podemos obtener la constante de confinamiento cuántico como:

$$\frac{\hbar^2 \pi^2}{2} = C \quad (4.9)$$

En el caso de semiconductores y basado en el modelo de aproximación de la masa efectiva y reemplazando el radio R de la partícula por \check{R} que es el radio promedio de las partículas. Tenemos que el régimen de confinamiento débil se da cuando el cambio de la energía de los estados más bajos de energía es:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2M\check{R}^2} \quad (4.10)$$

donde M es la masa del excitón que esta dado por:

$$M = m_e^* + m_h^* \quad (4.11)$$

Para el confinamiento fuerte los huecos y los electrones son partículas independientes. Su espectro óptico consiste de una serie de líneas debido a las transiciones entre subbandas en donde el cambio de la energía es:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu\check{R}^2} \quad (4.12)$$

donde la masa del excitón es reemplazada por la masa reducida μ .

Para nanocristales la masa reducida se reemplaza por la masa del electrón. En donde el hueco y el electrón al estar confinados pueden interactuar por un potencial de Coulomb y se puede expresar por la relación siguiente.

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^*\check{R}^2} \quad (4.13)$$

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización descritas anteriormente. En un trabajo previo donde se varió la relación entre SiH_2Cl_2 y NH_3 se encontró que la relación de flujos de $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ de 5/25 sccm producía películas de nitruro de silicio con luminiscencia en el visible⁷⁰. A partir de estos resultados se variaron dos parámetros más que son: la potencia de la fuente de RF y la presión dentro de la cámara durante el depósito. Primero se presenta cómo se comporta la tasa de depósito en función de los parámetros que se variaron, después se analiza la composición de las películas y finalmente se estudian las propiedades ópticas como función de la presión y de la potencia de RF.

5.1. Resultados de tasa de depósito.

En las tablas 5.1 y 5.2 se muestran los resultados obtenidos por medio de la perfilometría y la elipsometría de nulidad como son: el índice de refracción y el espesor de las películas.

Potencia (W)	Tasa de depósito (nm/min)	Índice de Refracción	Espesor (nm)
5	9.4	1.71	281.5
10	8.7	1.62	260.2
15	11.7	1.82	351.0
20	27.4	1.87	822.3
25	28.0	1.75	842.4
30	22.9	2.02	688.3
40	17.0	1.91	511.4
50	25.3	1.79	759.3

Tabla 5.1 Tasa de depósito e índice de refracción de muestras crecidas a una presión fija de 500 mTorr y variando la potencia de RF.

Presión (mTorr)	Tasa de depósito (nm/min)	Índice de Refracción	Espesor (nm)
250	8.7	1.84	799.8
500	22.9	2.02	688.3
750	31.3	1.99	1001.5
1000	39.4	1.79	1182.1

Tabla 5.2 Tasa de depósito e índice de refracción de muestras crecidas a una potencia de 30 W y diferentes presiones de depósito.

La tasa de depósito se define como la razón entre el espesor y el tiempo de depósito. Este es un parámetro importante para las aplicaciones industriales en las cuales se tiene una tasa de depósito de entre 7-10 nm/min y donde se busca obtener altos valores de este parámetro para acortar los tiempos de fabricación de los dispositivos, pero sin degradar las propiedades de las películas.

Las gráficas 5.1 muestran las tasas de depósito en función de la presión (a) y de la potencia (b), de las muestras depositadas con un flujo fijo de SiH_2Cl_2 y NH_3 de 5/25. Las barras de error muestran la desviación estándar de las medidas de espesor. En la gráfica 5.1(a) podemos observar que hay una tendencia lineal y creciente de la tasa de depósito conforme se va aumentando la presión dentro de la cámara. Esto se debe a que al incrementar la presión dentro de la cámara de crecimiento también aumentamos la velocidad de arribo de las especies gaseosas a la superficie de crecimiento, con lo que se provoca un mayor espesor de la película. Esto favorece a su vez mayor porosidad en las películas, que al tener contacto con el medio ambiente puede dar lugar a un proceso de oxidación.

La grafica 5.1 (b) muestra la tasa de depósito de las películas en función de la potencia. Se observa que se obtiene un espesor máximo alrededor de 20 a 30 W y después la tasa de depósito disminuye. Esto es una evidencia de que el aumento en la potencia de RF en ocasiones favorece la formación de especies condensables aumentando la tasa de depósito y en ocasiones favorece el ataque de la película disminuyendo así la tasa de depósito. Este comportamiento ha sido observado en trabajos previos en nuestro grupo⁷¹.

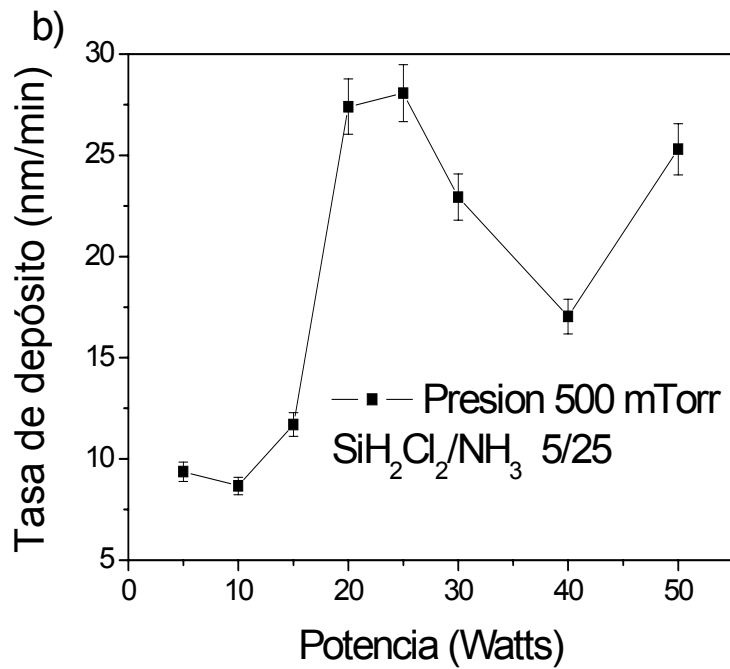
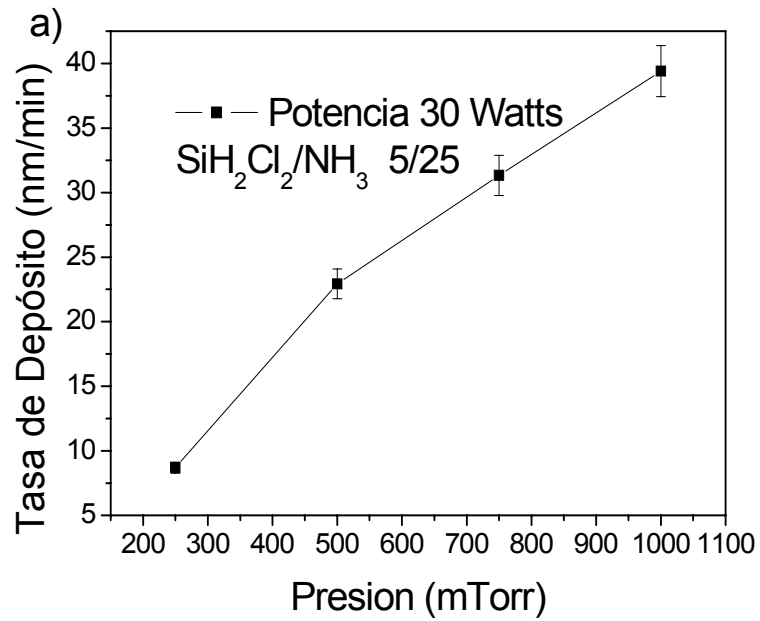


Figura 5.1. Gráficas de las tasas de depósito en función de la presión (a) y de la potencia (b).

5.2. Resultados de HRTEM.

La figura 5.2 muestra la imagen de nanocristales de silicio dentro de una película de nitruro de silicio tomadas por un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) a una película crecida a 500 mTorr y 30 watt de potencia. Los nanocristales aparecen como puntos oscuros y la matriz de nitruro de silicio como una región gris. En la figura también se muestra la transformada de Fourier de la región correspondiente a un nanocristal mostrando su cristalinidad. Del análisis de esta imagen de alta resolución se pudo calcular la densidad de los nanocristales de silicio y su tamaño promedio.

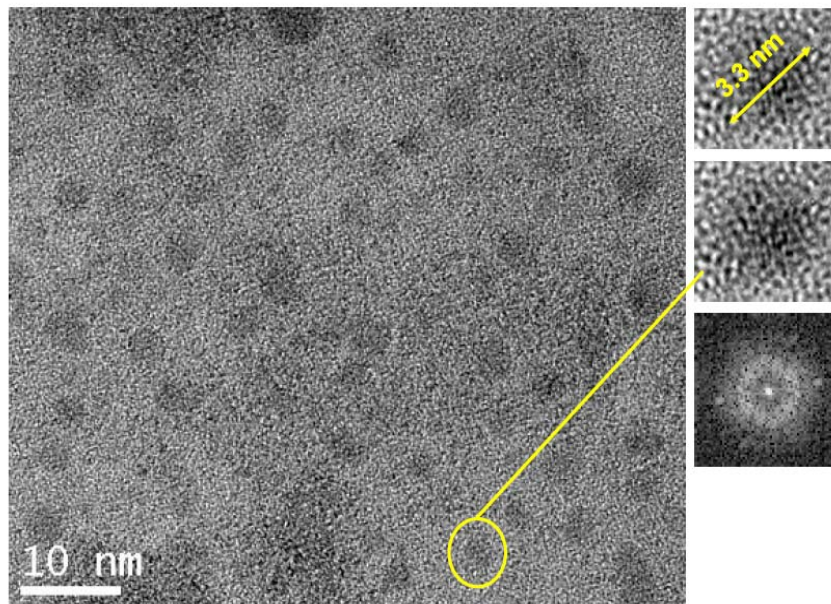


Figura 5.2. Imagen de HRTEM de nanocristales de silicio crecida a 30 W de potencia y 500 mTorr de presión.

El análisis consiste en contar el número de nc-Si de la fotografía de HRTEM y medirlas con la ayuda del programa Adobe. Así podemos realizar nuestra distribución de tamaños promedio que se muestra en la figura 5.3. En donde el tamaño promedio de los nanocristales observados es de 3.5 nm, con una desviación estándar de 0.83 nm y una densidad promedio de 6×10^{12} nc/cm².

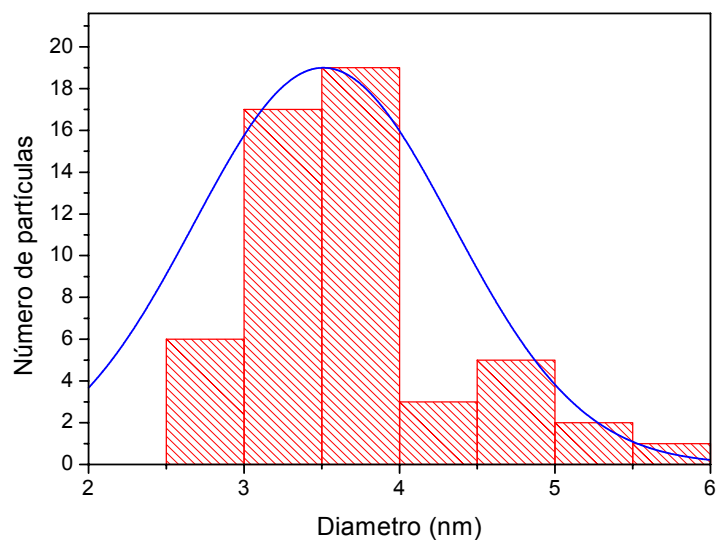


Figura 5.3. Imagen de HRTEM de nanocristales de silicio crecida a 30 W de potencia y 500 mTorr de presión.

La figura 5.4 muestra la imagen de nc-Si dentro de una película de nitruro de silicio tomadas por HRTEM a una película crecida a 500 mTorr y 25 watt de potencia. Los nanocristales aparecen como puntos oscuros y la matriz de nitruro de silicio como una región gris. En la figura también se muestra la trasformada de Fourier de la región.

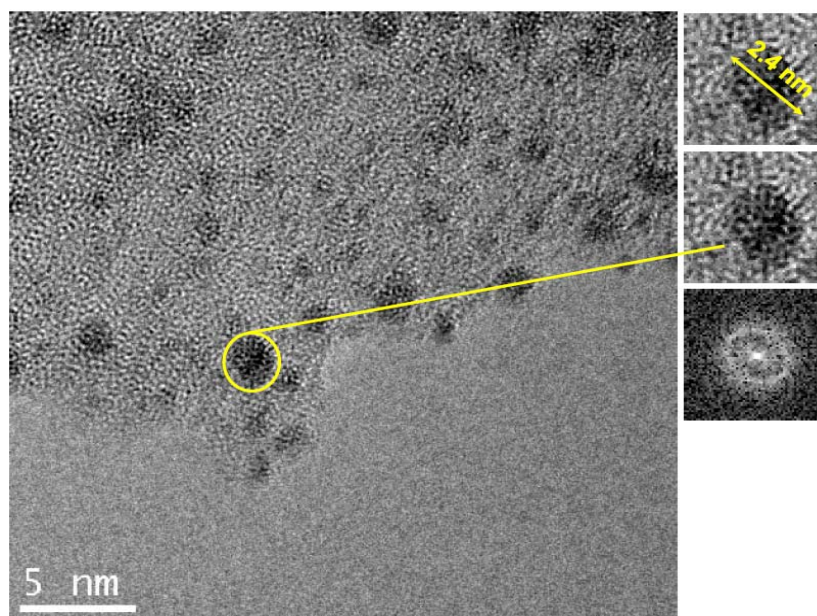


Figura 5.4. Imagen de HRTEM de nanocristales de silicio crecida a 25 W y 500 mTorr.

Haciendo el mismo análisis que a la muestra anterior se pudo obtener una distribución de tamaños de nc-Si que se muestra en la figura 5.5. El tamaño promedio es de 1.7 nm con una desviación estándar de 0.44 nm y una densidad de 3.5×10^{12} nc/cm².

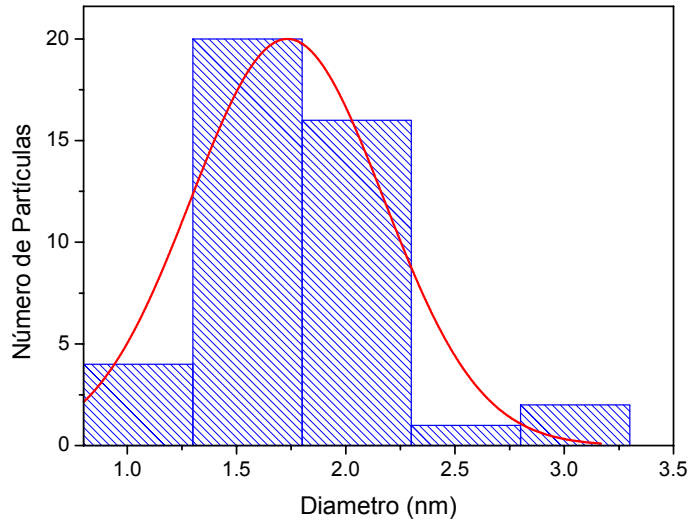


Figura 5.5. Imagen de la distribución de tamaños de los nanocristales de silicio crecida a 25 W y 500 mTorr.

5.3. Resultados de elipsometría.

Índice de refracción.

El índice de refracción es una propiedad óptica que depende de la composición del medio estudiado ya que la interacción de la luz es diferente para cada tipo de material. Por lo anterior, se midió el índice de refracción en diferentes puntos de la película y se realizó un promedio de estas medidas. También se obtuvo la desviación estándar de las medidas que se asoció a la homogeneidad del depósito en cuanto a composición. Las variaciones del índice de refracción con respecto a la presión y la potencia se muestran en la figura 5.4. Estas gráficas se realizaron en base a los datos que se tienen en las tablas 5.1 y 5.2.

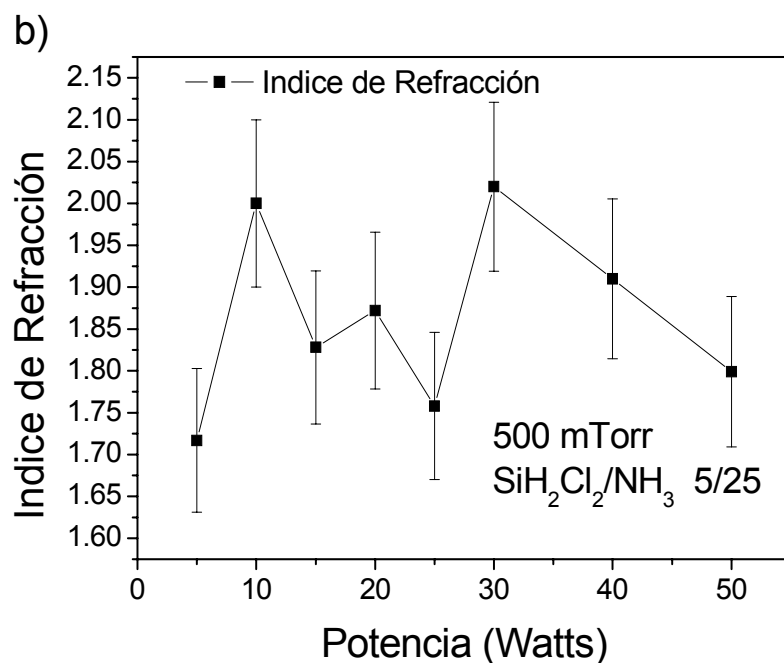
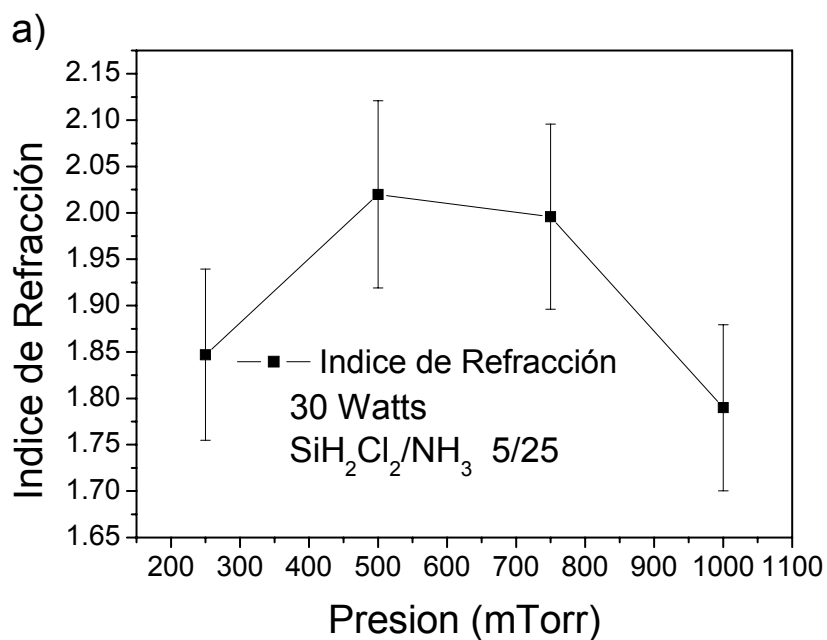


Figura 5.6. Variación del índice de refracción de las películas con respecto a la) presión y b) potencia.

En la figura 5.6 a) se observa que cuando se incrementa la presión de 250 a 750 mTorr el índice de refracción aumenta de 1.85 a 2.02. Esto indica un aumento en el contenido de silicio de las muestras lo cual se asocia con un incremento en el contenido

de nanocristales de silicio (nc-Si) en la película. Para la muestra crecida a 1 Torr el índice de refracción disminuye. Esto puede ser debido a que cuando se aumenta mucho la presión las altas tasas de depósito hacen que las películas crezcan menos densas y porosas y con un alto contenido de cloro, lo cual provoca oxidación parcial de la película. Por otro lado, en la figura 5.6 b) se muestran los resultados de índice de refracción para películas crecidas variando la potencia. En este caso no es posible observar una tendencia clara, pues solamente 4 muestras están dentro del intervalo que corresponde al nitruro de silicio estequiométrico y estas son las de 10, 20, 30 y 40 Watts, mientras que en las demás películas se obtiene un índice de refracción más bajo, posiblemente debido a un menor contenido de silicio y efectos de oxidación. En la muestra crecida a 30 Watts de potencia se tiene el mayor índice de refracción de 2.02.

5.4. Resultados de FTIR.

En la figura 5.7 y 5.8 se muestran los espectros de absorción obtenidos por FTIR de las películas que se crecieron a diferentes presiones y potencias de RF. A partir de estas mediciones se puede obtener el contenido total de hidrógeno enlazado dentro de las películas de nitruro de silicio. Los espectros de las muestras crecidas en función de la presión, muestran una banda de absorción relacionada con los enlaces Si-N en su modo de vibración de estiramiento (Stretching), $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$. A un lado de esta banda se localiza un hombro $\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$ que se relaciona a los enlaces N-H teniendo un modo de vibración de doblamiento (Bending). Por otro lado, en la figura 5.5 se pueden observar dos picos más. El pico situado a $\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ está relacionado con los enlaces de Si-H en su modo de vibración de estiramiento, mientras que el pico localizado a $\sim 3365 \text{ cm}^{-1}$ se relaciona con los enlaces N- H en su modo de vibración de estiramiento.

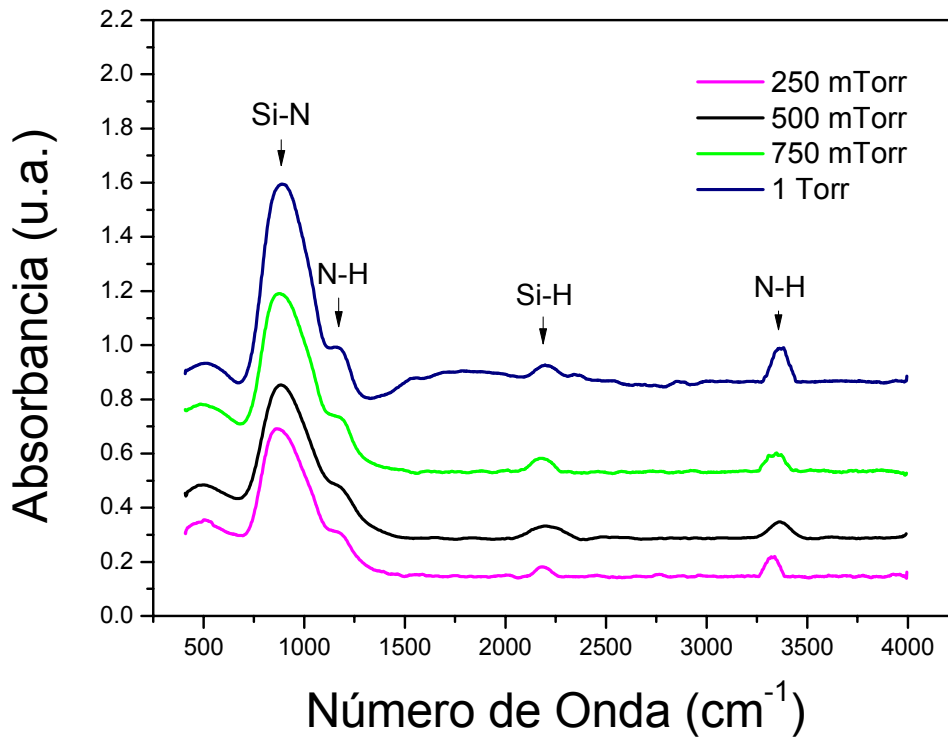


Figura 5.7. Espectros de absorción encontrados para diferentes presiones, en películas de nitruro de silicio depositadas por PECVD.

En la siguiente figura se muestran los espectros de absorción obtenidos para muestras crecidas variando la potencia. Todos los espectros muestran una banda de absorción relacionada con los enlaces Si-N en su modo de vibración de estiramiento (Stretching), que se encuentran $\sim 896 \text{ cm}^{-1}$, confirmando de esta manera la presencia de una matriz de nitruro de silicio. En estos espectros, el hombro correspondiente a los enlaces N-H se define bien para dos muestras correspondientes a 25 y 40 W y se encuentra en $\sim 1187 \text{ cm}^{-1}$. Por otro lado, los enlaces de Si-H no se pueden observar para todas muestras, sólo para aquellas crecidas a mayor potencia. Esta variación en el contenido de hidrógeno enlazado a silicio en función de la potencia, está relacionada a la presencia de cloro y a la formación de HCl gaseoso durante las reacciones que ocurren en el plasma y en la superficie, las cuales son favorecidas bajo determinadas condiciones.

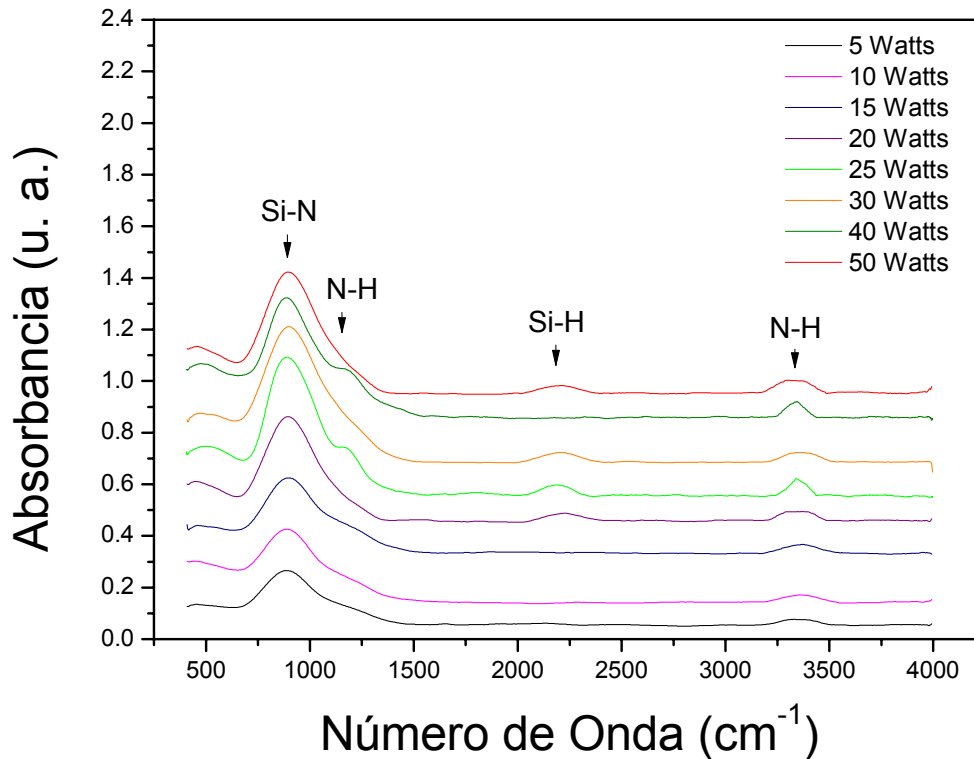


Figura 5.8. Espectros de absorción de FTIR para diferentes potencias, para películas de nitruro de silicio depositadas por PECVD.

Concentraciones de hidrógeno.

A partir de los espectros de FTIR, se puede cuantificar el contenido de hidrógeno que se encuentra enlazado con Si y N en las películas de nitruro de silicio. Para calcular las concentraciones de enlaces Si-H y N-H se utilizaron las ecuaciones (3.1) y (3.2), respectivamente. Las concentraciones de enlaces relacionados con hidrógeno se presentan en la figura 5.9. En la gráfica 5.9 (a), podemos observar que al variar la presión no se aprecia ninguna tendencia en el comportamiento de la concentración de un tipo particular de enlace. Sin embargo para los dos tipos de enlaces Si-H y N-H hay un aumento similar cuando la presión es de 500 mTorr. Era de esperarse que con el aumento de la presión y el aumento en la tasa de crecimiento de las películas obtuviéramos una mayor incorporación de hidrógeno. Sin embargo, hay una disminución del contenido de hidrógeno en el intervalo de 500 y 750 mTorr. Esta disminución puede ser generada por la

formación de HCl ⁷². Por otro lado, hay un aumento de ambas concentraciones cuando se tiene una presión de 1000 mTorr. Cabe señalar que esta muestra mostró degradación en la película al poco tiempo ya que se formaron sales de amonio NH₃Cl en su superficie. Esto se debe a que la película presentaba una porosidad importante y el alto contenido de hidrógeno débilmente enlazado provoca reacciones de la película con el ambiente como ya se ha observado anteriormente en estos casos⁷³.

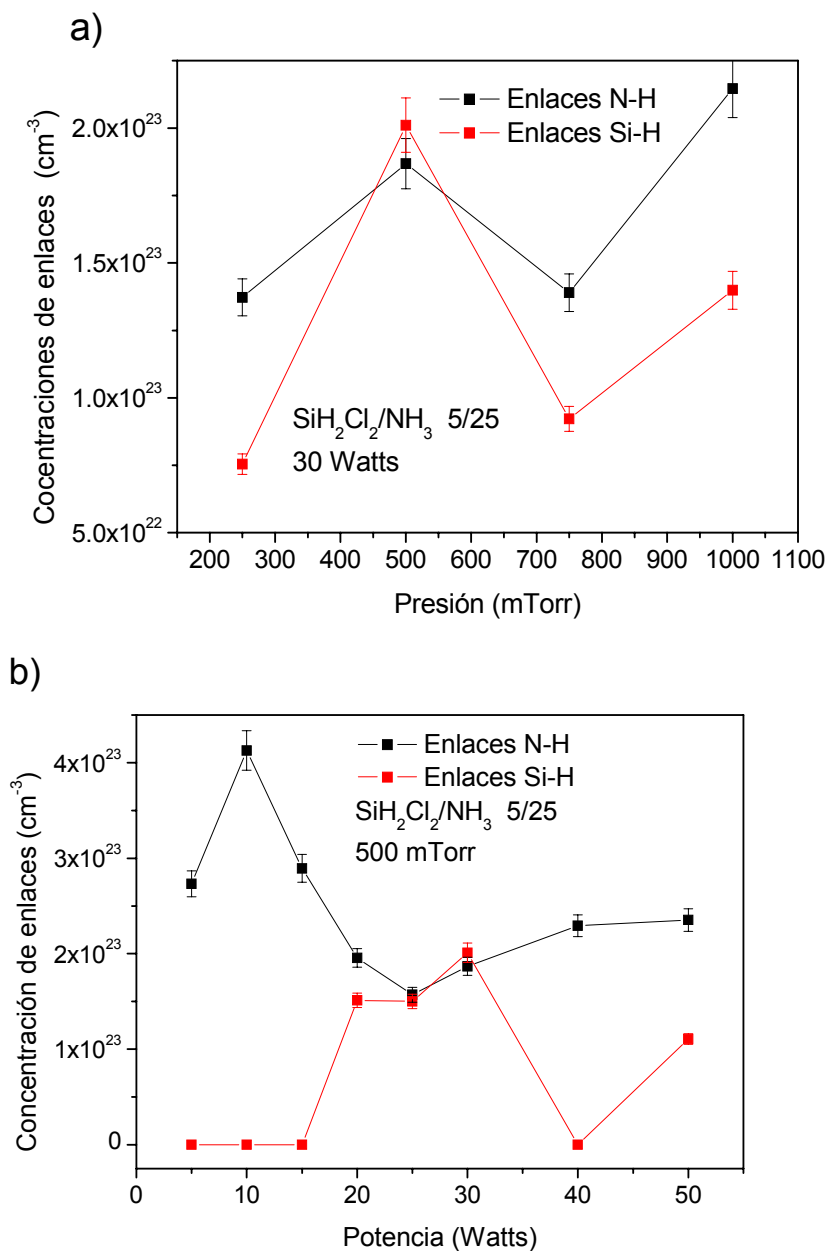


Figura 5.9. Concentración de enlaces de hidrógeno presentes en las películas en función de a) presión y b) potencia.

En la gráfica 5.9 (b), se hace un análisis del contenido de hidrógeno pero esta vez para un presión fija de 500 mTorr y variando la potencia de la fuente de RF. En la figura se puede observar que para algunas potencias no aparecen enlaces del tipo Si-H. Esto indica que se encontraban por debajo del límite de detección de la técnica de FTIR. En el caso de los enlace N-H con forme se incrementa la potencia la cantidad de estos enlaces disminuye manteniéndose constante entre 20 y 50 W. Para potencias bajas no se muestran enlaces Si-H. Esto es porque la potencia que se le aplica al plasma disocia estos enlaces. Al ir aumentando la potencia se incrementan los enlaces Si-H. Lo que provoca en estos valores una variación interna en las películas de nitruro de silicio. Para las potencias de 40 y 50 W decae la cantidad de estos enlaces. Esto es porque el plasma genera la formación de HCl ⁷².

Es importante destacar que las concentraciones de enlaces de hidrógeno son del orden 10^{23} cm^{-3} , por lo que podemos considerar que la incorporación de H en las películas se encuentra dentro de los límites aceptados para que las películas conserven propiedades electro-ópticas apropiadas para su aplicación en dispositivos opto-electrónicos.

5.5. Resultados de UV-visible.

La figura 5.10 muestra una grafica representativa del comportamiento de estas películas siguiendo el modelo de Tauc. La gráfica mostrada corresponde a la muestra crecida a 30 W y 500 mTorr. Es importante notar que solo se observa el gap efectivo producto de las contribuciones a la absorción de lo nc-Si y de la matriz de nitruro de silicio. No es posible separar con claridad cada una de las contribuciones. A partir de esta gráfica se calculó el gap óptico de la muestra utilizando las ecuaciones (3.3) y (3.4) y se encuentra en 4.19 eV. Esta es una medición directa del gap efectivo de nuestro material.

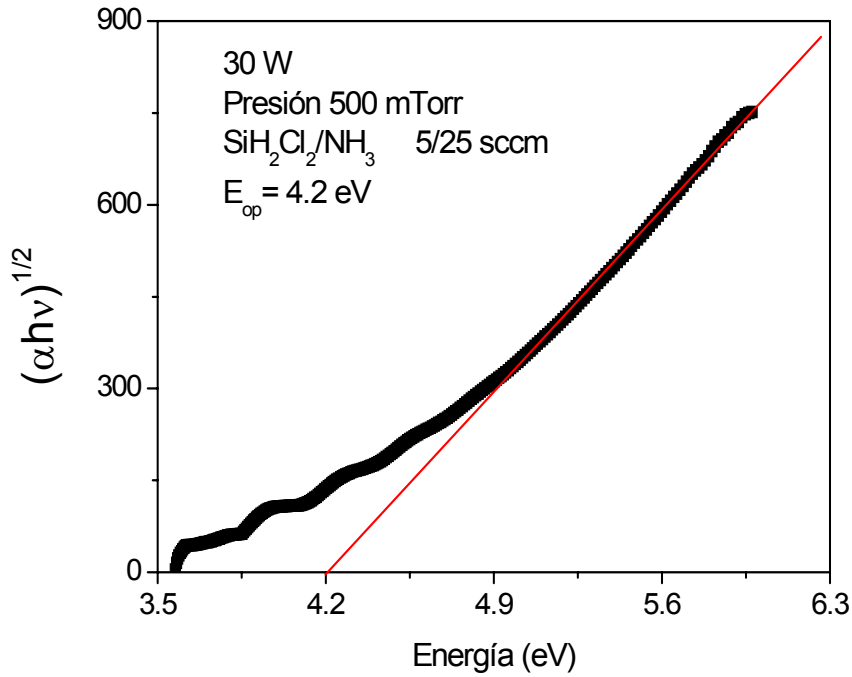


Figura 5.10. Gráfica de Tauc con su correspondiente a la muestra crecida a una potencia de 30 W y presión de 500 mTorr.

En las siguientes tablas se muestran los valores obtenidos utilizando el modelo de Tauc en función de la potencia y de la presión. Estos gaps se encuentran dentro del intervalo correspondiente al nitruro de silicio entre 4-6 eV. Por lo que la matriz de nitruro domina la absorción medida con esta técnica. Los gaps que se encuentran por debajo de 4 eV, son en los que se tiene la absorción de los nc-Si de las películas.

Potencia (W)	Eg (eV) ± 0.1 eV	Presión (mTorr)	Eg (eV) ±0.1eV
5	5.3	250	3.7
10	4.9		
15	5.4	500	4.2
20	4.0		
25	4.1	750	3.4
30	4.2		
40	5.1	1000	3.2
50	4.3		

Tabla 5.3. Energía del gap efectivo en función de la potencia y de la presión.

5.6. Resultados de fotoluminiscencia.

Fotoluminiscencia en función de la potencia de RF del plasma.

La figura 5.11 muestra los resultados que se obtuvieron de la técnica de espectroscopía de fotoluminiscencia para las muestras en donde se varió la potencia de 5 a 50 W a una presión fija de 500 mTorr. Podemos observar que todas las emisiones fueron en el visible. Puesto que todas las muestras tienen un espesor mayor a 200 nm, se observan efectos de interferencia en los espectros de emisión. La metodología que se utilizó para el análisis de estas gráficas es la siguiente: se les realizó un ajuste con una curva por la parte externa de la gráfica en donde se tomara en cuenta el pico principal así como sus bandas de interferencia (línea roja). Posteriormente se le ajustó otra curva por dentro de la gráfica, tomando en cuenta los bordes internos de las bandas de interferencia (línea verde). Este análisis se realiza para evitar los efectos producidos por la interferencia en la determinación del pico de máxima emisión de las películas de nitruro de silicio.

En las inserciones colocadas dentro de cada uno de los gráficos se pueden observar los colores de las emisiones de las diferentes muestras observadas a simple vista con la luz del laboratorio encendida. Para la muestra crecida a 30 W la emisión fue intensa de color verde (pico en 514 nm). Para el caso de la muestra crecida a 50 W la emisión es de un color azul (pico en 484 nm). Las fotografías que se tomaron para hacer las inserciones se hicieron con una cámara de celular. Es importante notar que el semiancho de los espectros de emisión es distinto. En el caso de la muestra crecida a 50 W se tiene un semiancho espectral menor que en el caso de la muestra crecida a 30 W, por lo que ésta última se ve más “blanca”.

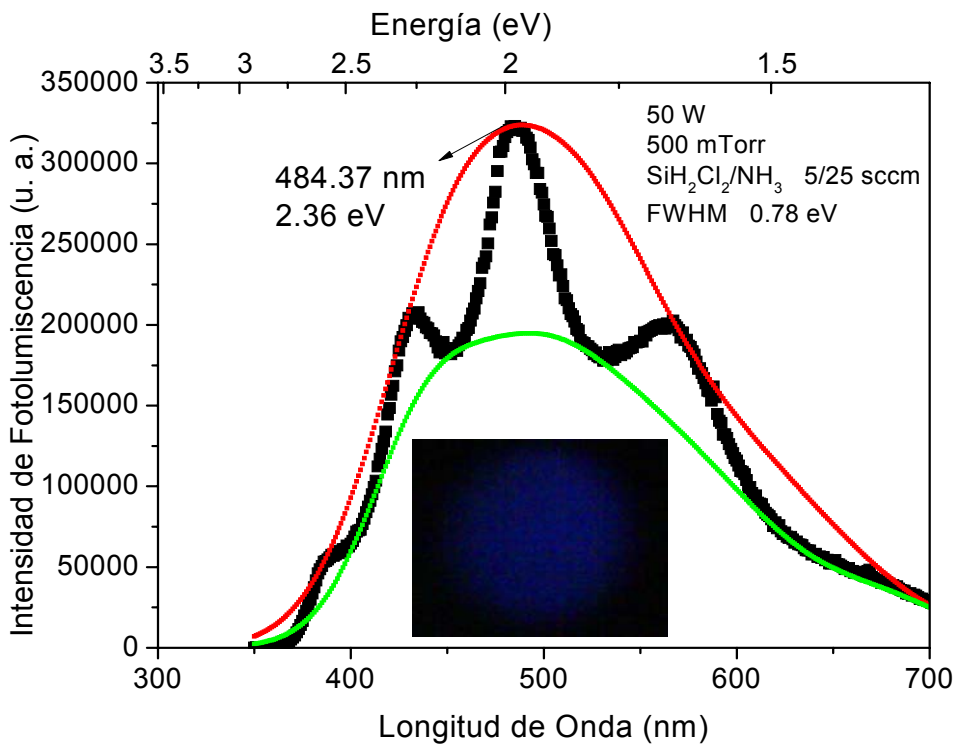
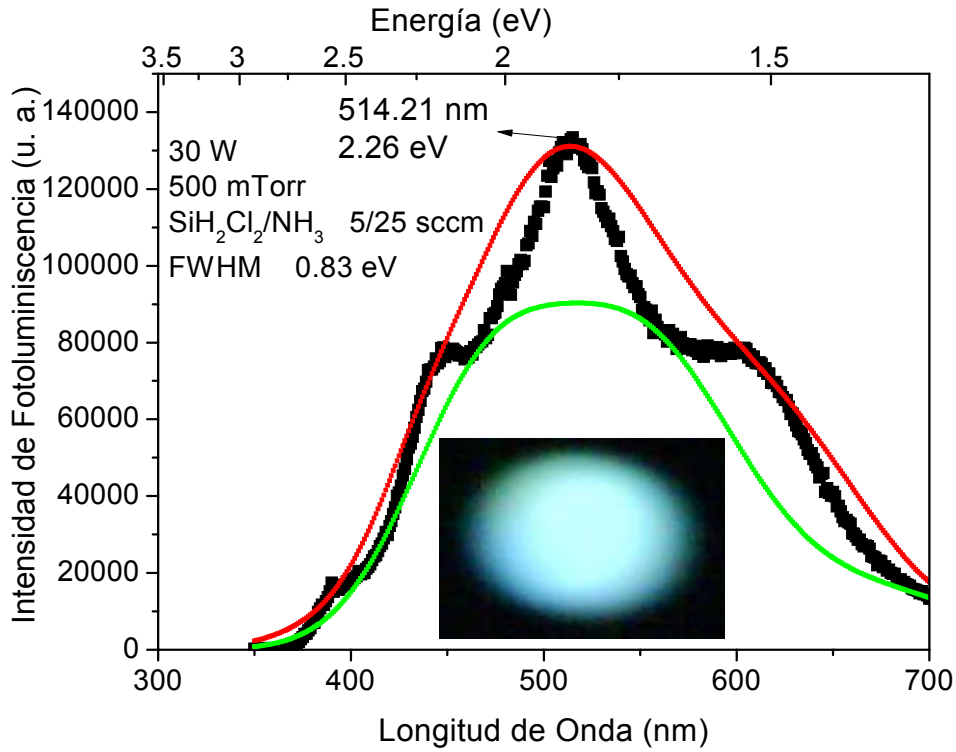


Figura 5.11. Espectros de fotoluminiscencia y sus deconvoluciones para las muestras crecidas en función de la potencia en un intervalo de 30 y 50 W.

A continuación se presentan los espectros de fotoluminiscencia correspondientes a cada una de las películas depositadas. La longitud de onda de excitación fue de 325 nm. La intensidad de PL está normalizada con respecto al espesor de las muestras. La mayor intensidad de fotoluminiscencia se presenta en la muestra crecida a 5 W cuya máxima emisión se encuentra en 478.1 nm. Los espectros no muestran simetría. Esto es debido a la distribución de tamaños de los nc-Si^{30, 67, 74, 75, 76}.

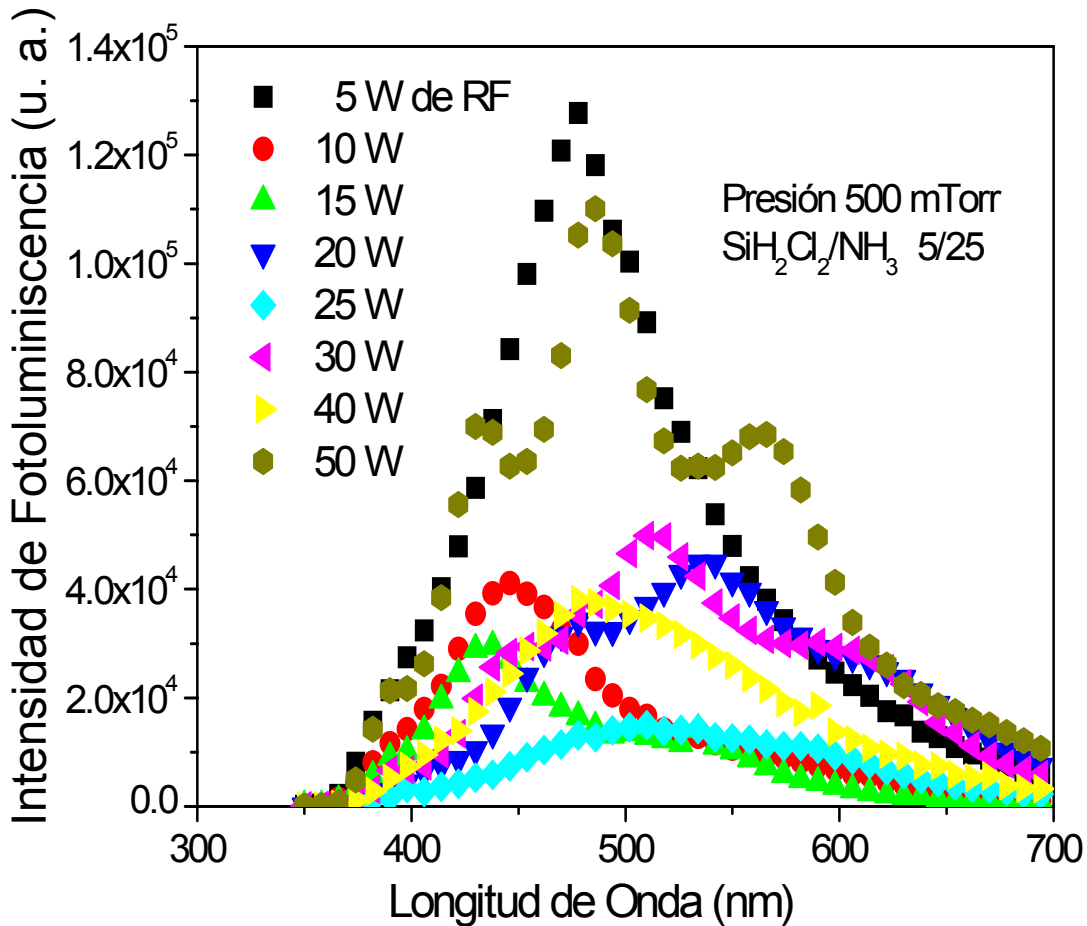


Figura 5.12. Espectros de PL normalizada a su espesor donde se puede apreciar la ubicación del pico principal de PL en diferentes posiciones y una variación en la intensidad de emisión.

En los casos de las películas crecidas a 5 y 50 W, son las más intensas y la forma del espectro es similar. Presentando para el caso de 50 W dos bordes producidos por efectos de interferencia. Y los picos principales se encuentran en la región del azul. El que estas muestren mayor intensidad nos indica que hay una mejor densidad de nc-Si o que

su pasivación superficial es mejor con respecto de las demás muestras. Esto nos quiere decir que disminuye la cantidad de enlaces sueltos y hay más centros de recombinación radiativa. Para las películas crecidas a 10 y 15 W se tiene una estructura similar en los espectros de PL. La intensidad de la muestra de 10 W es mayor con respecto a la de 15 W. Los picos principales se encuentran en el azul. A partir de la muestra de 20 W se ve un corrimiento hacia el verde. Esto significa que hay un aumento del tamaño de los nc-Si. Desde la película de 20 W hasta la de 40 W se mantiene un comportamiento similar en el espectro de estas películas. Estas muestras presentan un corrimiento del verde hacia el azul. Esto es un indicativo que el tamaño va disminuyendo conforme se va aumentando la potencia. La intensidad es similar entre estos espectros, con excepción de la película de 25 W, donde se presenta una disminución de la intensidad a que probablemente no se encuentre bien pasivada la superficie o no haya una buena densidad de nc-Si.

La siguiente tabla muestra la medición del ancho a media altura (*FWHM-Full Width at Half Maximum*) que se calculó para cada uno de los espectros de PL. Para las muestras que se crecieron con potencias bajas no se tiene una variación en el semiancho. Lo que nos indica que la distribución de tamaños no cambia en estas potencias. Cuando se incrementa la potencia hay un aumento en los semianchos. Esto se debe a que existe una mejor distribución de tamaños.

Potencia (Watts)	FWHM (eV)
5	0.49
10	0.49
15	0.49
20	0.76
25	0.77
30	0.83
40	0.67
50	0.78

Tabla 5.4. Anchura a media altura (FWHM) en función de la potencia.

La figura 5.13 muestra las posiciones de los picos principales de PL en función de la potencia, en donde podemos ver que a potencias bajas de 5, 10 y 15 W la emisión de estas películas va desde el azul hasta el violeta. Esto indica que hay una disminución en los tamaños promedio de las nanocristales de silicio. Esto se puede explicar debido a que para potencias bajas de RF no aumenta la reactividad del precursor del silicio y no está favoreciendo el crecimiento de los nc-Si.

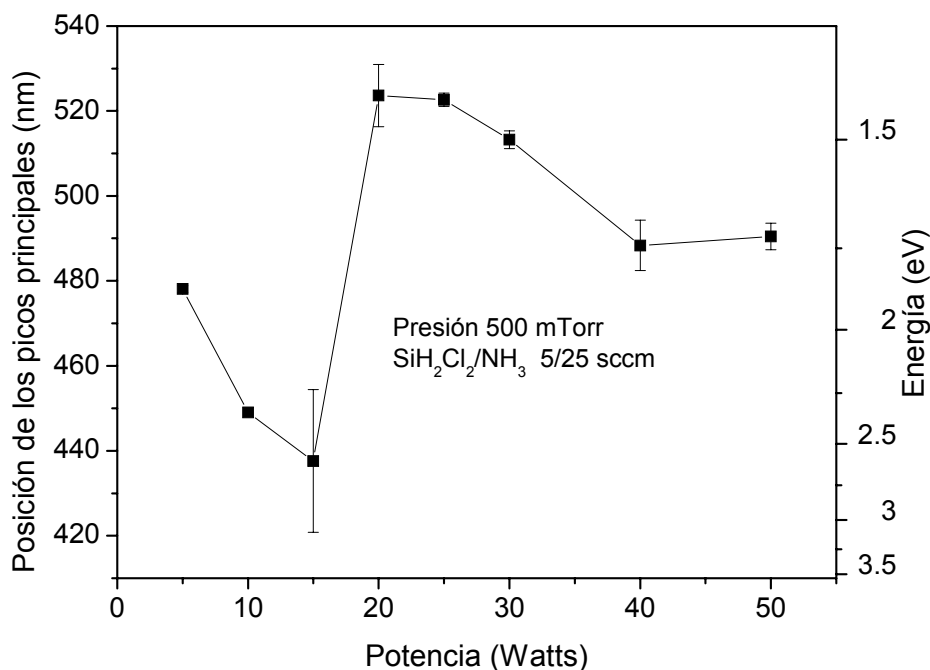


Figura 5.13. Corrimiento del pico de fotoluminiscencia en función de la potencia.

Por otro lado, para las potencias intermedias de 20 a 30 W existe una emisión en el verde. Esto está asociado a que hay un incremento en los tamaños promedio de los nanocristales de silicio y se tiene una mayor distribución de tamaños. Ya para mayores potencias, 40 y 50 W, vuelve a observarse un corrimiento al azul por lo que hay una disminución en el tamaño de los nc-Si. En este caso la potencia RF funciona como atacante de la película y disminuye la creación de centros de nucleación que a su vez favorece la disminución de radicales de silicio.

La figura 5.14 muestra el tamaño de los nc-Si, considerando la posición de los picos principales de fotoluminiscencia obtenidos por la gráfica 5.10. Utilizando la ecuación

4.3, se pueden estimar los tamaños promedio de los nanocristales en función de la potencia de la fuente de RF. En la obtención de los tamaños promedio de las nanopartículas, la constante de confinamiento que se utilizó es de 11.8 reportada por Kim *et al.* y Santana *et al.*^{24, 48}. Si a la energía que se le asocia a cada pico le corresponde un tamaño promedio de las nanocristales de silicio, según la teoría de confinamiento cuántico, entonces el diámetro promedio de los nanocristales estaría variando entre 2.6 nm y 3.1 nm como una función de la potencia de la fuente de excitación de RF (Figura 5.14).

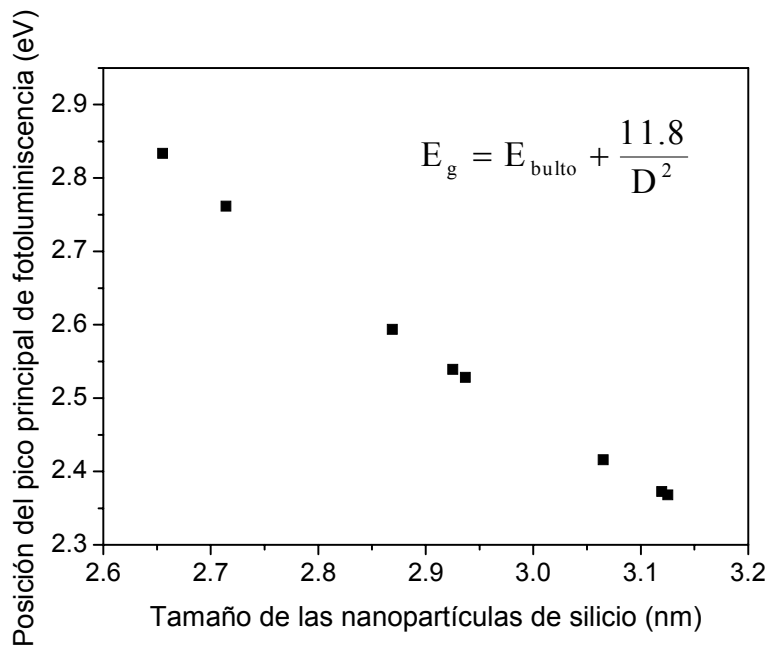


Figura. 5.14. Tamaño promedio de las nanopartículas de silicio embebidas en la matriz de nitruro de silicio calculadas según el modelo de confinamiento cuántico.

Para las muestras crecidas a 25 y 30 W se obtuvo por HRTEM un tamaño de los nc-Si promedio de 1.7 y 3.5 nm de diámetro. Y el diámetro de los nc-Si que se obtienen por medio de la constante de confinamiento cuántico son de 3.0 y 3.1 nm respectivamente. Por lo que el radio de los nc-Si para estas muestras son de 1.5 y 1.55 nm, es decir, que se encuentran en el régimen de confinamiento fuerte. Aunque para estas muestras se tomó el diámetro promedio, existen diferentes tamaños de nc-Si que se encuentran en el régimen intermedio y débil.

Es de notar que hay una diferencia entre los resultados de tamaño para la muestra de 25 W. Esto puede ser originado porque el análisis del tamaño realizado a partir de la

imagen de HRTEM se refiere a una región en específico de la muestra, mientras que la fotoluminiscencia es el promedio sobre una región más grande. Para la película crecida a 30 W si se muestra una similitud en las mediciones del tamaño de los nc-Si que se obtuvieron mediante estas dos técnicas. En cualquier caso es necesario realizar más experimentos para confirmar la validez de este modelo en nuestros materiales.

Fotoluminiscencia en función de la presión.

Para estudiar el efecto que tiene la presión dentro de la cámara de crecimiento sobre la emisión luminiscente de las películas de nitruro de silicio, se tomó una potencia de RF fija de 30 Watt. La figura 5.15 muestra los resultados obtenidos mediante la técnica de espectroscopía de fotoluminiscencia, en la cual el pico principal se encuentra siempre en el verde con poca variación entre 515 y 540 nm. Todos estos espectros muestran efectos de interferencia relacionados con los espesores de las películas, que en este caso fueron más grandes que en la serie anterior.

A estas gráficas se les realizó el mismo análisis que para los espectros obtenidos en función de la potencia: se les hizo un ajuste externo al espectro de PL tomando en cuenta los picos adicionales al pico principal (línea roja) y otro por dentro de la gráfica tomando ahora los bordes internos del espectro (línea verde). Como en todos los casos se tienen varios picos además del principal, este análisis nos ayuda a determinar el pico de máxima emisión evitando los efectos producidos por interferencia de la emisión luminiscente en las películas de nitruro de silicio.

Del mismo modo, dentro de cada uno de los gráficos se insertan fotos de las emisiones de diferentes colores observadas para cada película. Para la muestra crecida a 500 mTorr la emisión fue intensa de color verde (514 nm). Para el caso de la muestra crecida a 750 mTorr la emisión es de un color verde (538 nm) con un tono en amarillo. Esta combinación de colores es atribuida al semiancho y la forma del espectro.

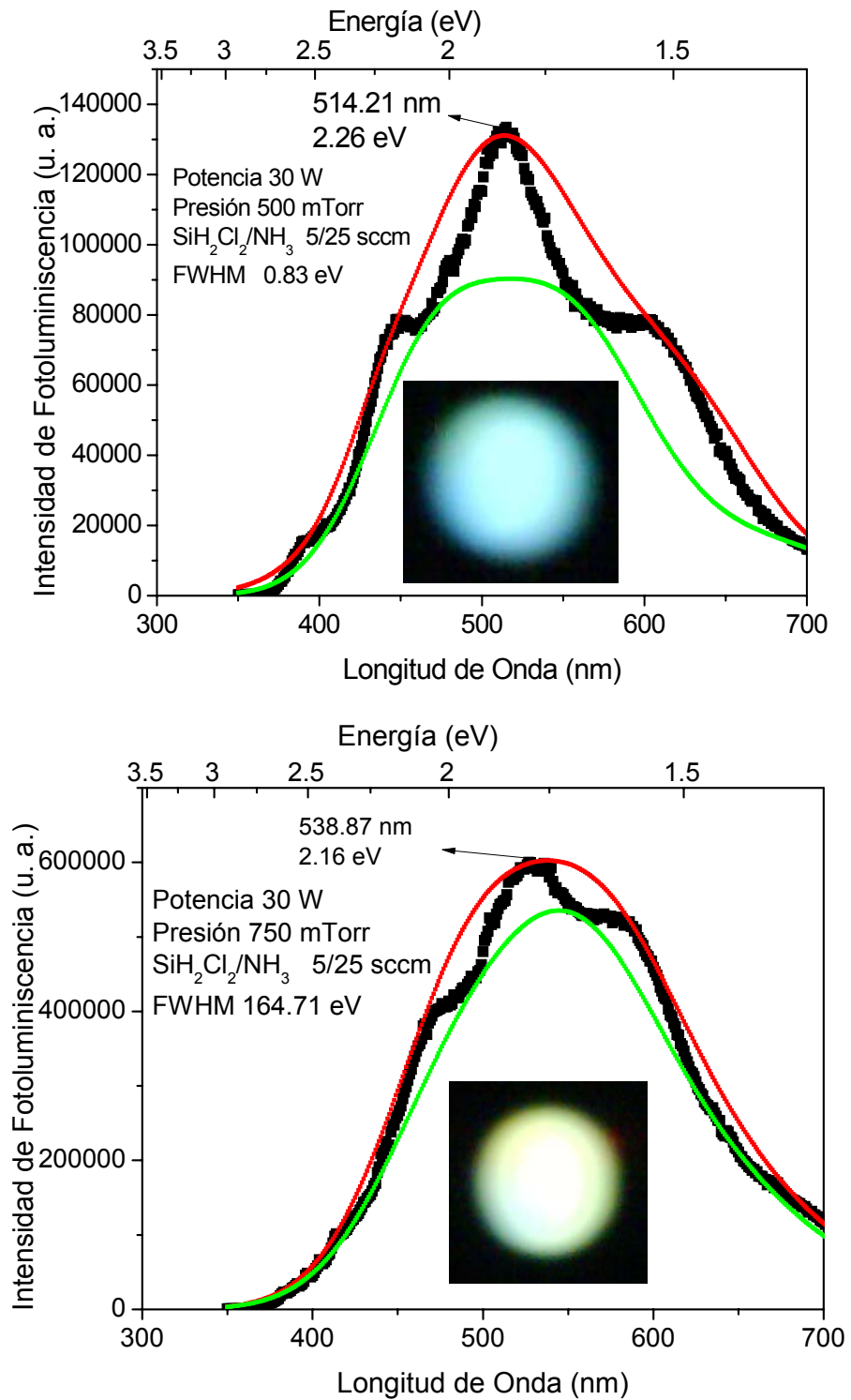


Figura 5.15. Espectros de fotoluminiscencia con sus deconvoluciones obtenidas en función de la presión.

La figura 5.16 muestra la intensidad normalizada al espesor de las películas crecidas en función de la presión. En el caso de la película crecida a 250 mTorr, la intensidad y la forma del espectro de fotoluminiscencia es similar a la de 500 mTorr, pero ésta tiene una intensidad ligeramente mayor (mayor área bajo la curva). En el caso de la muestra de 750 mTorr hay un aumento en la intensidad, siendo esta película la de mayor emisión de fotoluminiscencia. Esto se debe a que la densidad de los nanocristales aumenta y mejora la pasivación superficial. Con el incremento de la presión dentro de la cámara de crecimiento disminuye el tiempo de residencia de las especies, aumenta la velocidad de crecimiento y se favorece la formación de más nanocristales en el plasma.

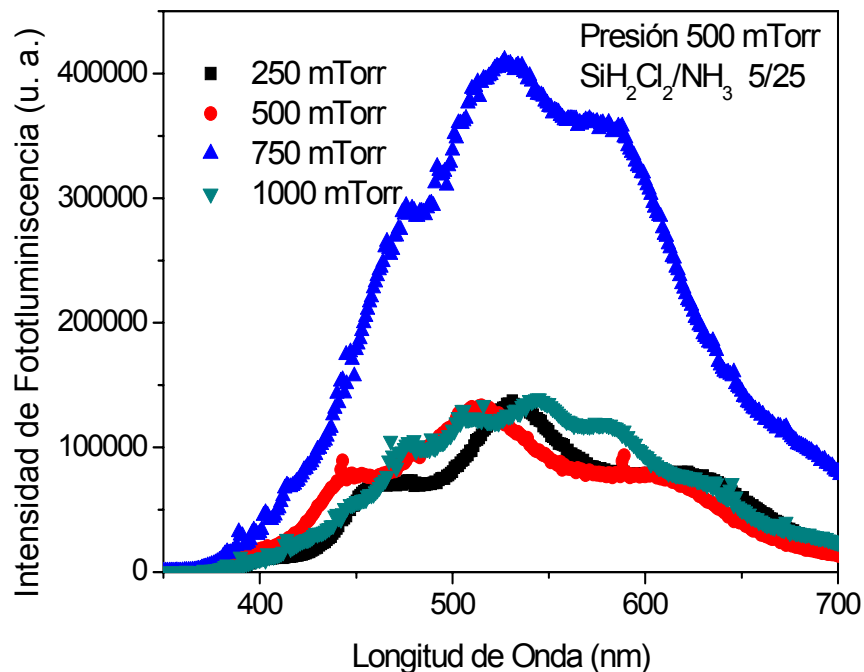


Figura 5.16. Espectros de fotoluminiscencia de películas de SiN_x con nc-Si depositadas normalizados al espesor con diferentes presiones.

Pero ya a la presión de 1 Torr la velocidad de crecimiento es tal que la muestra queda porosa, queda mucho cloro dentro de la película y al sacarla de la cámara de crecimiento se degrada. Esto hace que haya más centros de recombinación no radiativa en la película, disminuyendo así su fotoluminiscencia. Esto se puede relacionar también con una mejor pasivación superficial de los nanocristales. Es decir, la cantidad de enlaces sueltos disminuye y existe un incremento de la probabilidad de recombinaciones

radiativas. Esto se sustenta en el hecho de que se incorporaron muchos enlaces débiles Si-H en la película y el tipo de crecimiento (poroso) aumenta la incorporación de defectos estructurales en el material. Otro aspecto importante es que la posición del pico de fotoluminiscencia tiene muy poca variación con la presión. Ya se discutió que la posición del pico depende del tamaño de los nanocristales. Esto es una evidencia que el aumento de la presión de la cámara cambia la velocidad de depósito y la densidad de los nanocristales, pero no varía su tamaño.

Para estas películas también se calculó el ancho a la mitad de la altura del pico de emisión (FWHM) y los resultados se muestran en la tabla 5.5. Existe muy poca variación del FWHM como función de la presión en la cámara de crecimiento. Sólo la muestra de 500 mTorr tiene un ancho ligeramente mayor con respecto a las demás. Esto último nos dice que el efecto de la presión sobre la distribución de tamaños de los nanocristales de silicio embebidas en las matriz de nitruro de silicio no es significativo.

Presión (mTorr)	FWHM (eV)
250	0.71
500	0.83
750	0.72
1000	0.70

Tabla 5.5. Anchura a media altura (FWHM) en función de la presión.

VI. CONCLUSIONES.

Se obtuvieron películas de nitruro de silicio con nanocristales de silicio embebidos para todas las condiciones de crecimiento estudiadas. El aumento de la presión produce un incremento de la velocidad de crecimiento al aumentar la concentración de las especies en el plasma. Aunque a la presión a 1 Torr la muestra resultó ser muy porosa, con alto contenido de cloro, lo que provocó su degradación al exponerla con el medio ambiente. Esto hace que se pierdan sus propiedades eléctricas y ópticas. Por otra parte, la variación de la potencia RF cambia las reacciones en el plasma y por tanto la velocidad de crecimiento de la película. Para algunos valores de potencia se obtienen altas velocidades de crecimiento mientras a otros valores se favorece el ataque del plasma sobre la superficie disminuyendo esta velocidad. Se observó una relación entre la concentración los enlaces silicio-hidrógeno y la velocidad de crecimiento. A potencias bajas no se observaron estos enlaces y con el incremento de la potencia aumentan. Esto indica que al modificar la potencia se cambia la relación ataque-crecimiento sobre la superficie, disociando los enlaces Si-H y provocando la formación de enlaces sueltos y HCl.

Para las muestras que se crecieron en función de la potencia el índice de refracción varió entre 1.62 y 2.02. El hecho de que el índice de refracción de algunas muestras esté por debajo del estequiométrico se relaciona a un menor contenido de Si o a efectos de oxidación. El mayor índice de refracción (2.02) se obtuvo para la muestra crecida a 30 W. Para las películas crecidas en función de la presión se obtuvo un índice de refracción entre 1.85 y 2.02. Esto se relaciona a un alto contenido de silicio. Por HRTEM se observó que las películas crecidas a 25 y 30 W tienen una distribución de tamaños promedio de 1.7 y 3.5 nm con densidades de nanocristales entre 3.5 y de 6×10^{12} nc/cm², respectivamente.

Al aumentar la potencia entre 5 y 25 W las películas muestran un corrimiento en la posición de su pico principal de fotoluminiscencia del azul hacia el verde. Esto se relaciona a que el tamaño promedio de los nc-Si aumenta conforme se aumenta la potencia. A potencias más altas la posición del pico principal de fotoluminiscencia se corre hacia el azul. Es decir, para estas potencias el tamaño de los nanocristales de silicio disminuye y esto se asocia con el ataque de las películas. Por otro lado la fotoluminiscencia más intensa se obtuvo para las muestras crecidas a 5 y 50 W. Esto se asocia a una mayor densidad de los nanocristales de silicio y a una mejor pasivación,

creando de esta manera un mayor número de centros de recombinación radiativa. Se observó que el semiancho de los picos de fotoluminiscencia aumentaba con el incremento de la potencia, lo que indica que la distribución de tamaños de los nc-Si aumenta.

Para las películas crecidas en función de la presión los picos de fotoluminiscencia se mantienen en la región del verde y no hay un corrimiento importante del pico principal. Esto se asocia a que no se presentan grandes diferencias el tamaño de los nanocristales en estas películas. Lo que cambia en estas películas es la intensidad de emisión. La muestra de 750 mTorr es la más intensa debido a que se encuentra mejor pasivada o tiene una mayor densidad de los nanocristales de silicio.

De estos resultados se concluye que al modificar la presión se cambia el tamaño y la distribución de los nanocristales, implicando un cambio en la posición y semiancho de los picos de fotoluminiscencia. El aumento de la presión implica un aumento de la velocidad de crecimiento y de la concentración y pasivación de los nanocristales, sin cambiar su tamaño promedio o la distribución de tamaños. Combinando estos parámetros podemos obtener un candidato más adecuado para su aplicación potencial en dispositivos optoelectrónicos.

VII. TRABAJOS FUTUROS.

Todavía nos queda una larga investigación de la luminiscencia en el silicio, en donde podemos variar una gran cantidad de parámetros como los flujos de hidrógeno y argón, también realizar estudios de ganancia óptica, electroluminiscencia, espectroscopía óptica de emisión, así como se espera que este trabajo haya contribuido en el estudio de la fotoluminiscencia de los nanocristales de silicio y sea de utilidad para su aplicación en dispositivos electroluminiscentes

VIII. REFERENCIAS.

- [1] *International Technology Roadmap for Semiconductors, Update, Interconnect* (<http://public.itrs.net>) (2000)
- [2] Radhakrishna Hiremane, From Moore's Law to Intel Innovation — Prediction to Reality, *Technology@Intel Magazine*. (2005).
- [3] Dawn A. Bonnell, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21(5), (2003)
- [4] www.intel.com/technology/silicon_brochure_05.pdf
- [5] L. Pavesi, *J. Phys: Condens. Matter* 15 R1169-R1196. (2003).
- [6] Juan Carlos Alonso Huitron, *Materiales Avanzados*. Núm 4, 7-12. (2005).
- [7] G. Santana, J. C. Alonso, *Materiales Avanzados*. Núm 8, 21-28, (2007).
- [8] J.C. Alonso, R. Vázquez, A. Ortiz, V. Pankov, E. Andarde, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16 (6), 3211, (1998).
- [9] A. Zerga, M. Carrada, M. Amann, A. Slaoui, *Physica E*. 38, 21-26 (2007)
- [10] R.B. Becka, M. Giedz, A. Wojtkiewicz, A. Kudla, A. Jakubowski, *Vacuum*. 70, 323–329, (2003).
- [11] G. Santana, J. Fandió, A. Ortiz, J. C. Alonso, *J. Non-Crystall. Solids*. 351, 922-928. (2005).
- [12] Sanghoon Bae, David G. Farber, Stephen J. Fonash, *Solid-State Electronics*. 44, 1355-1360, (2000).
- [13] X.J. Liu, J.J Zhang, X.W Sun, Y.B. Pan, L.P. Huang, C.Y. Jin, *Thin Solid Films*. 460, 72-77. (2004).
- [14] R.B. Beck, M. Giedz, A. Wojtkiewicz. A. Kudla, A. Jacubowski, *Vacuum* 70 (2003) 323.
- [15] I.K. Naik *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* 460 (1984) 56.
- [16] M.J. Rand, R.D. Standley, *Appl. Opt.* 11 (1972) 2482.
- [17] K.E. Mattsson, A. Morales-Acevedo, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 60 (2000) 135.
- [18] A.M. Ali, *Opt. Mater.*, 30, 238-243 (2007).
- [19] D. R. Askeland, P.P. Phulé, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 4 Edición. Ed Thomson. pp 821. (2005).
- [20] Canham L. T. *Appl. Phys. Lett.* 57, 1046, (1990)
- [21] R.T. Collins, P.M. Fauchet, M.A. Tischler, *Physics Today*, Enero (1997) p. 24.
- [22] T.V. Torchynska, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 352, 2484–2487, (2006)

- [23] I.O. Parm, Junsin Yi, *Materials Science and Engineering*. B 134, 130–132, (2006)
- [24] T.Y. Kim, N.M. Park, K. H. Kim, G. Y. Sung, Y.W. Ok, T.Y. Seong, and C. J. Choi, *Appl. Phys. Lett.* 85, (2004).
- [25] Y.C. Fang, Z.J. Zhang, M. Lu, *J. Lumin.*, 126 (2007) p. 145.
- [26] J.R. Aguilar-Hernández, G. Monroy-Rodríguez, M. Cárdenas-García, G.S. Contreras-Puente, *Mat. Sci. Eng. C*, 27 (2007) p. 1074.
- [27] H.-S. Kwack, Y. Sun, Y.-H. Cho, N.-M. Park, S.-J. Park, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) p. 2901.
- [28] Y. Liu, Y. Zhou, W. Shi, L. Zhao, B. Sun, T. Ye, *Mat. Lett.*, 58 (2004) p. 2397
- [29] R. J. Walters, J. Kalkman, A. Polman, H. A. Atwater, M. J. A. de Dood, *Phys. Rev. B*, 73 (2006) p. 132302.
- [30] D. Riabinina, C. Durand, M. Chaker, F. Rosei, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) p. 073105.
- [31] Gregory R. Choppin, Bernard Jaffe, Lee Summerlin, Lynn Jackson, *Química*, Editorial cultura (1977).
- [32] Tae-Youb Kim, Nae-Man Park, Kyung-Hyun Kim, and Gun Yong Sung, Young-Woo Ok and Tae-Yeon Seong, Cheol-Jong Choi, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 22, 29 (2004)
- [33] Baek-Hyun Kim, Chang-Hee Cho, Tae-Wook Kim, Nae-Man Park, Gun Yong Sung, and Seong-Ju Park, *Applied physics letters* 86, 091908 (2005)
- [34] Atilla Aydmh, Ali Serpengfazel and Didem Vardar, *Solid State Communications*. Vol. 98, No. 4, pp. 273-277, (1996).
- [35] A. Canillas, A. Pinyol, J. Sancho-Parramon, J. Ferré-Borrull, E. Bertran, *Thin Solid Films* 455–456 167–171. (2004).
- [36] Liu Fang Bian, C.G. Zhang, W.D. Chen, C.C. Hsu, L.B. Ma, R. Song, Z.X. Cao, *Optical Materials*. 29, 1071-1074, (2006).
- [37] A.J. Flewitt, A.P. Dyson, J. Robertson, W.I. Milne, *Thin Solid Films* 383.172_177, (2001)
- [38] Kwan Sik Cho, Nae-Man Park, Tae-Youb Kim, Kyung-Hyun Kim, and Gun Yong Sung, Jung H. Shin, *Appl. Phys. Lett* 86, 071909 (2005)
- [39] L. Dal Negro, J. H. Yi, M. Hiltunen, J. Michel, L. C. Kimerling, S. Hamel, A. J. Williamson, G. Galli, T. W. F. Chang, V. Sukhovatkin and E. H. Sargent, *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol. 1, No. 1, , 29–50 March (2006)
- [40] L. Dal Negro, J. H. Yi, and L. C. Kimerling, S. Hamel, A. Williamson, and G. Galli, *Applied physics letters*. 88, 183103 (2006)
- [41] F. Duerinckx, J. Szlufcik, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 72, 231–246. (2002).

- [42] W. Beyer, R. Carius, M. Lejeune, J. Müller, B. Rech, U. Zastrow, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 338–340, 147–150 (2004).
- [43] Xue-Jian Liu, Jun-Ji Zhang, Xing-Wei Sun, Yu-Bai Pan, Li-Ping Huang, Cheng-Yu Jin, *Thin Solid Films*. 460, 72–77, (2004).
- [44] Wen-Shiang Liao, Chi-Huei Lin, Si-Chen Lee, *Appl. Phys. Lett.* **65** (17), 24 October (1994).
- [45] H. Liu, S. Jung, Y. Fujimura, Y. Toyoshima, H. Shirai, *Jpn J. Appl. Phys.* 40, L215-L218, (2001)
- [46] Hajime Shirai, Chisato Fukai, Yoshikazu Sakuma, Yoshimizu Moriya, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 266-269, 131-135. (2000).
- [47] H. Liu, S. Jung Y. Fujimura, C. Fukai, H. Shirai, Y. Toyoshima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 44-48. (2001).
- [48] G. Santana, B. M. Monroy, A. Ortiz, L. Huerta, J. C. Alonso, J. Fandiño, J. Aguilar-Hernández, E. Hoyos, F. Cruz-Gandarilla, G. Contreras-Puente, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006)
- [49] Tetsuji ITO, Koji HASHIMOTO and Hajime SHIRAI, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 42 pp. L 1119–L 1122. (2003).
- [50] James E. Huheey, Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter, *Química inorgánica*, Principios de estructura y reactividad, Harla México (1997).
- [51] Ying Wang, Dezhen Shen, Yichun Liu, Jiying Zhang, Zhenzhong Zhang, Yinglin Liu, Youming Lu, Xiwu Fan, *Physica E*. 27, 284–289. (2005).
- [52] V.A. Gritsenko, K.S. Zhuravlev, A.D. Milov, Hei Wong, R.W.M. Kwok, J.B. Xu, *Thin Solid Films*. 353, 20-24. (1999).
- [53] G. Lucovsky and D. V. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (4), (1987).
- [54] Jesús Eduardo Fandiño Armas, Tesis de doctorado, *Estudio de películas delgadas de nitruro de silicio fluorados depositados por IC-RPECVD*.UNAM (2005).
- [55] Y. Ishikawa, N. Shibata, S. Fukasu, *Appl. Phys., Lett.*, 68 (1996) p. 2249.
- [56] G. Lukovsky and D. V. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5** (4), 2231, (1987).
- [57] G. Santana et. al. *Phys. stat. sol. (c)* 2, No. 10,3698-3701 (2005)
- [58] Ernesto Pichardo Pedrero, Tesis de maestría, *Películas delgadas de SiO₂ impurificadas con fluor depositadas por plasma para aplicaciones en microelectrónica*. UNAM (2001)
- [59] D.K. Schroder, “Semiconductor Material and Device Characterization”, John Wiley and Sons, 1998.

- [60] B. C. Smith, "Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy", CRC Press, 1996.
- [61] G. Lucovsky, D.V. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5 (1987) p. 2231.
- [62] S. Rivillon, F. Amy, Y. J. Chabal, M. M. Frank, *Appl. Phys., Lett.*, 85 (2004) p. 2583.
- [63] F. Ay, A. Aydinli, *Opt. Mat.*, 26 (2004) p. 33.
- [64] D.K. Basa, *Thin Solid Films*, 406 (2002) p. 75.
- [65] Jai Singh and Koichi Shimakawa, *Advances in Amorphous Semiconductors*, (2003).
- [66] M. Fox, "*Optical properties of Solids*", Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press. 2001.
- [67] P.F. Trwoga, A.J. Kenyon, C.W. Pitt, *J. Appl. Phys.*, 83 (1998) p. 3789.
- [68] A.D. Yoffe, *Adv. Phys.*, 42 (1993) p. 173.
- [69] S. Gasiorowicz, *Quantum Physics*, 2nd ed. Wiley, New York, (1996).
- [70] V. A. Belyakov, V. A. Burdov, D. M. Gaponova, A. N. Mikhaylov, D. I. Tetelbaum, and S. A. Trushin, *Physics of the Solid State*, Vol. 46, No. 1, , pp. 27–31, (2004).
- [71] R. Rölver, M. Först, O. Winkler, B. Spangenberg, and H. Kurz, *J. Vac. Sci. Technol. A* 24(1), Jan/Feb (2006) [70] A.D. Yoffe, *Adv. Phys.*, 42 (1993) p. 173.
- [72] Félix Santiago Cruz, Tesis de Maestría Influencia de la razón R [SiH₂Cl₂/NH₃] en la intensidad y posición de los picos de fotoluminiscencia de películas de nitruro de silicio ricas en silicio obtenidas por PECVD. UNAM (2008)
- [73] Betsabe Marel Monroy Pelaez, Tesis de Doctorado Obtención de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio: caracterización y estudio de fotoluminiscencia. UNAM (2007)
- [74] D. W. Cooke, R. E. Muenchausen, B. L. Bennett, L. G. Jacobsohn, and Nastasi, *J. Appl Phys.* 96, 1, 197 (2004).
- [75] H. Shirai, T. Tsakamoto, K. Kurosaki, *Physica E* 16, 388-394, (2003).
- [76] T.Z. Lu, m. Alexe, R. Scholz, V. Talalaev, R.J. Zhang, and M. Zacharias, *J. Appl. Phys.* 100, 014310, (2006).