

---

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

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES  
FOTOLUMINISCENTES DE  
PELÍCULAS DE NITRURO DE  
SILICIO NO ESTEQUIOMÉTRICO**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIA E  
INGENIERIA DE MATERIALES  
P R E S E N T A**  
**Carlos David Ramos Vilchis**

**Tutor: Dra. Betsabeé Marel Monroy Peláez**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## AGRADECIMIENTOS



Quiero agradecer al proyecto Proyecto DGAPA-PAPIIT #IN115909-2 por la beca otorgada para cursar mis materias de Maestría, así como al proyecto DGAPA-IACOD #I1100411 por la beca de Tesis de Maestría. También agradezco el apoyo de la Red Temática de Nanociencia y Nanotecnología del Conacyt durante mi estancia de investigación.

Agradezco a los proyectos ICyTDF PICCO10-73 y DGAPA-PAPIIT #IN102411-2 que financiaron el proyecto en el que estuve relacionado durante mis estudios de Posgrado.

Gracias a mis asesores por darme la oportunidad de poder laborar en sus instalaciones

A toda mi familia por darme todo su apoyo y comprensión a lo largo mis estudios

En este trabajo se depositaron películas delgadas de nitruro de silicio no estequiométrico mediante la técnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) para estudiar sus propiedades ópticas y estructurales. Como gases precursores, se utilizaron diclorosilano (DCS) como fuente de silicio, amoníaco como fuente de nitrógeno, hidrógeno y argón como gases diluyentes. Las películas fueron depositadas con 5, 10 y 20 centímetros cúbicos por minuto estándar (sccm), manteniendo la potencia, temperatura del sustrato, presión y flujo de los demás gases constantes.

Una vez depositadas las películas, fueron analizadas por medio de las técnicas de perfilometría (para conocer la tasa de depósito), espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X y Rutherford BackScattering (XPS y RBS, respectivamente, para conocer su composición y estequiometría) para las propiedades estructurales. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se utilizó para conocer las especies enlazadas en la película.

Para conocer las propiedades ópticas de las películas, éstas fueron analizadas con las técnicas de fotoluminiscencia (PL, para obtener el espectro de emisión) fotoluminiscencia resuelta en tiempo (TRPL, para estudiar los mecanismos de recombinación en tiempos del orden de nanosegundos) y elipsometría de nulidad (para obtener el índice de refracción-IR- así como el tiempo de decaimiento de la relajación de las películas).

Se observó que el espesor no muestra una tendencia notable a lo largo de los depósitos (del orden de 100 nm). Conforme se incrementó el flujo de amoníaco, las películas tienen un enriquecimiento de silicio. Por otro lado, se observó al variar el flujo de amoníaco, las películas depositadas con 5 y 10 sccm tienen un enriquecimiento de nitrógeno, mientras que la película depositada con 20 sccm es rica de silicio. Todas las películas tienen una composición importante de oxígeno (del orden del 10%).

Con respecto a las propiedades ópticas, se observó por fotoluminiscencia continua que conforme se incrementa el flujo de amoníaco, la emisión se corre hacia el azul, disminuyendo a su vez el ancho del espectro. Además, en la muestra depositada con 10 sccm de amoníaco, aparecieron picos de emisión que se pueden atribuir a defectos inducidos por la presencia de oxígeno (460-476 nm) mientras que en las otras dos películas aparecen picos de emisión relacionadas con recombinaciones radiativas.

Por medio de TRPL se obtuvo que la emisión se corre hacia el rojo. Además, para las películas depositadas con 10 y 20 sccm, el tiempo de decaimiento muestran un comportamiento extendido corto y uno largo. Cada uno de estos comportamientos se atribuyen a mecanismos de recombinación radiativos (correspondiente a decaimiento del orden de ns) y no radiativos (del orden de  $\mu$ s). Para la película depositada con 5 sccm de amoníaco, se observa un decaimiento del orden de ns. Para esta película, que contiene mayor cantidad de nitrógeno, se atribuye el decaimiento a las transiciones entre colas de bandas

## CONTENIDO



1. Introducción	5
a. Películas delgadas de nitruro de silicio en celdas solares	5
b. Materiales convertidores de frecuencia	7
2. Objetivos	13
3. Hipótesis	13
4. Crecimiento de las películas	15
a. Depósito químico en fase vapor asistido por plasma	15
b. Vacío	17
c. Plasma	18
d. Proceso de depósito	20
5. Caracterización de las películas	24
a. FTIR	24
b. RBS	28
c. XPS	31
d. Perfilometría	34
e. Elipsometría de nulidad	34
f. Fotoluminiscencia	39
g. Fotoluminiscencia resuelta en tiempo	41
6. Modelos de fotoluminiscencia en nitruro de silicio	44
a. Mecanismos de recombinación	44
i. Recombinación Radiativa	45
ii. Recombinación SRH	46
iii. Recombinación Auger	48
b. Teoría de confinamiento cuántico	50

c. Colas de banda en nitruro de silicio	54
d. Influencia de la oxidación	58
7. Resultados y discusión	63
a. Espesor e índice de refracción	63
b. Composición y estequiometría	67
c. Fotoluminiscencia	75
d. Fotoluminiscencia resuelta en tiempo	77
8. Conclusiones	84
9. Bibliografía	86



## Introducción

### a. Películas delgadas de nitruro de silicio en celdas solares

El depósito de películas delgadas es una tecnología clave para una gran variedad de aplicaciones científicas y tecnológicas. Entre los materiales que se han depositado en película delgada está el nitruro de silicio no-estequiométrico ( $\text{SiN}_x$ ) que se utiliza para recubrir la superficie de celdas solares de silicio. Esta capa cumple con diversas funciones [1, 2]:

1. Es una capa anti-reflejante en la región visible del espectro, reduciendo considerablemente la reflectancia en el intervalo de 400 a 700 nm del espectro electromagnético.
2. Satura los enlaces sueltos pasivando la superficie del silicio, es decir, estabiliza químicamente la superficie y disminuye la cantidad de defectos superficiales que influyen negativamente en las propiedades electrónicas del material.
3. Es una barrera protectora que previene la difusión de iones alcalinos y otras impurezas hacia el interior del silicio, degradando la eficiencia de la celda solar.
4. Determina la apariencia externa y el color de una celda solar

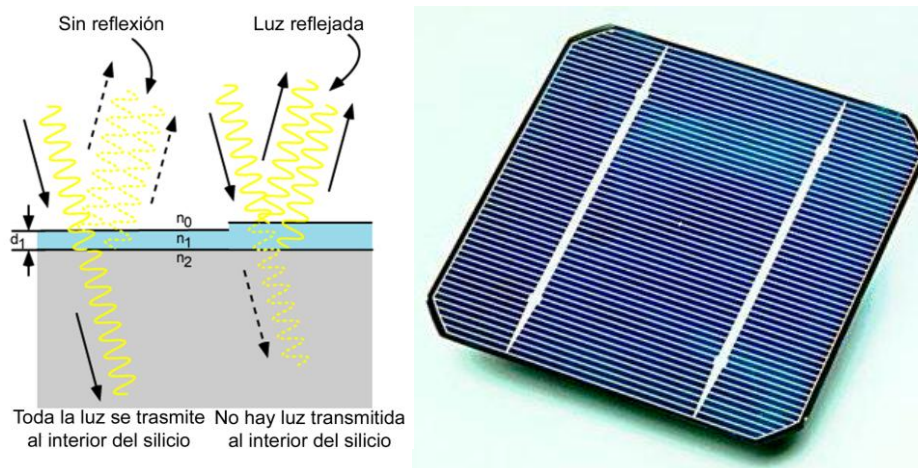


Figura 1. Efectos que hay en una superficie con y sin capa antireflejante (izq) y vista superior de una

Para que la capa sea anti-reflejante en un intervalo amplio del espectro visible, la reflectancia mínima debe ocurrir alrededor de 600 – 650 nm [3]. Usando la ecuación 1, se puede ajustar tanto el índice de refracción ( $n$ ) cambiando la composición del  $\text{SiN}_x$ , como el camino óptico ( $d$ ) de la capa para obtener esta característica

$$n \cdot d = \frac{\lambda}{4} \quad (1)$$

A partir de lo anterior, se ha calculado teóricamente (y demostrado experimentalmente) que el espesor de la capa de  $\text{SiN}_x$  debe ser aproximadamente 86 nm y el índice de refracción medido a 633 nm debe ser alrededor de 1.9, asumiendo que la absorción en la capa sea despreciable. En la figura 2 se puede apreciar cómo la reflectancia del sistema  $\text{Si/SiN}_x/\text{aire}$  es mínima una vez que la capa antirreflejante es optimizada tanto en espesor como en índice de refracción. También se incluye la comparación con una superficie de silicio sin capa anti-reflejante.

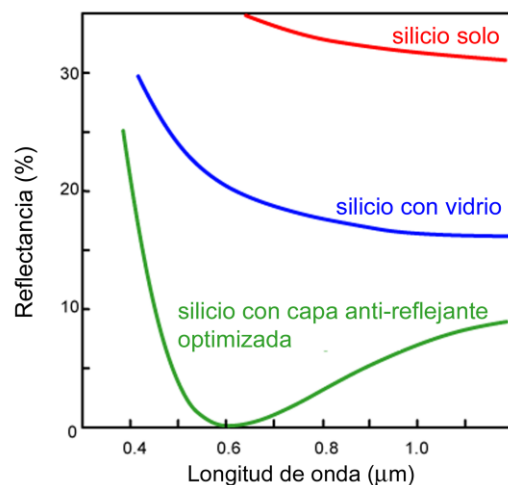


Figura 2. Reflectancia del silicio con diferentes materiales sobre su superficie. Se observa como disminuye la reflectancia a diferentes materiales en su superficie



El índice de refracción de una capa de  $\text{SiN}_x$  se puede ajustar a través del contenido de silicio en la capa. En el caso de películas crecidas a través del depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), esto se puede controlar mediante la relación entre los gases precursores de silicio y nitrógeno como se explicará en el capítulo 4. A medida que se incrementa el contenido de silicio en la capa, se incrementará también la absorción de luz en la misma.

El mínimo espesor de la capa de  $\text{SiN}_x$  que se requiere para pasivar la superficie de silicio es de 25 – 35 nm. Se ha observado que si se incrementa el espesor de la capa anti-reflejante no se afectan las propiedades eléctricas de una celda. Tampoco se disminuye su eficiencia, siempre y cuando el espesor de la capa no intervenga en la construcción del dispositivo, tal como en el depósito de contactos y se garantice un contacto óhmico adecuado [2]. Esto es importante ya que permite la optimización de las propiedades ópticas de la capa de  $\text{SiN}_x$  de manera independiente a la optimización de las propiedades eléctricas de la celda solar sin que los procesos se interfieran uno con el otro.

#### **b. Materiales convertidores de frecuencia**

Es conocido que las celdas solares presentan poca conversión de la luz azul-ultravioleta del espectro solar, absorbiendo preferentemente en la región verde-roja del (dependiendo el material).. Esto se debe, en gran medida, a que este tipo de radiación se absorbe en la superficie de las celdas donde se encuentran la mayoría de los defectos electrónicos. Para solucionar este problema se ha

pensado en utilizar materiales que “conviertan” la frecuencia de la luz azul-UV a una frecuencia menor que pueda ser aprovechada más eficientemente por la celda solar [4].

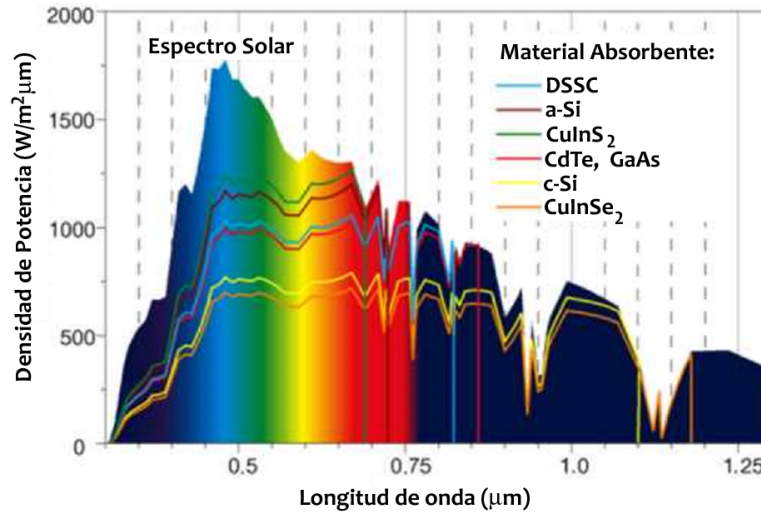


Figura 3. Absorción espectral de materiales utilizados para solares, tienen

Hay diferentes mecanismos de conversión de frecuencia que se pueden aprovechar:

1. Fotoluminiscencia (PL): Consiste en la absorción de fotones de mayor energía, seguido de la emisión de fotones con menor energía (figura 4a). Como en este mecanismo se presenta una disipación de energía a través de fonones en el material, su eficiencia de conversión es inferior al 100%.
2. “Down-conversion (DC): la conversión en este tipo de materiales se consiste en la energía de los fotones que son absorbidos es re-emitida en dos o más fotones cuya suma de energías es igual o muy cercana a la energía del fotón incidente (figura 4b). Esto da como resultado una eficiencia de conversión cerca del 100% de los fotones absorbidos.

3. “Up-conversion”: Consiste en la absorción de 2 fotones de menor energía (en el infrarrojo) y la emisión en un fotón de energía mayor a través de efectos de óptica no-lineal (figura 4c).

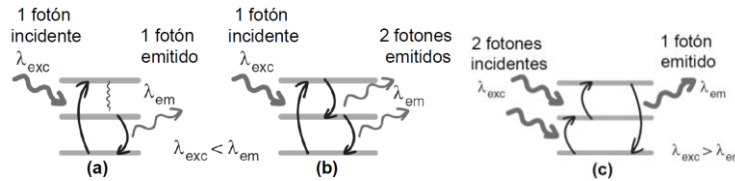


Figura 4. Mecanismos de conversión de frecuencia: (a) fotoluminiscencia, (b) Down conversión y (c) Up conversión [4]

En este caso, sólo se abundará en los materiales que conviertan frecuencias del azul-UV a frecuencias menores por fotoluminiscencia y “Down conversión”.

Los materiales DC han sido estudiados desde los años 50's y el mecanismo de emisión puede variar dependiendo de sus componentes [4]. Para que un material DC contribuya de manera efectiva a incrementar la eficiencia de las celdas solares debe cumplir las siguientes características:

- Excitación a longitudes de onda entre 350 – 450 nm.
- Emisión entre 450 – 1100 nm.
- Baja intensidad de luz para la excitación ( $W/cm^2$ ).
- Alta eficiencia cuántica interna para el mecanismo de emisión.
- Baja absorción en la región del espectro que no es convertida, puesto que debe ser transmitida a las capas inferiores.

Los inicios de estos materiales fueron basados en sistemas con iones de tierras raras como praseodimio trivalente ( $Pr^{+3}$ )<sup>[7]</sup>, gadolinio ( $Gd^{+3}$ ), erbio ( $Er^{+3}$ ), entre otros. En estos materiales, la absorción y emisión se lleva a cabo en los niveles

energéticos de los iones presentes. Sin embargo, el mecanismo de “Down conversión” también se puede dar en materiales que tengan impurezas iónicas de varios elementos, no precisamente iones de tierras raras. A diferencia de los materiales arriba mencionados, la absorción en estos sistemas se da en la matriz huésped. Si la energía absorbida corresponde al doble de la brecha prohibida (gap) del material, se puede generar un segundo par electrón-hueco en la matriz por procesos Auger [4]. Esta energía es transferida a los iones presentes y la relajación se da en los niveles energéticos de los iones, generando 2 fotones emitidos por cada fotón absorbido. Por mencionar algunos, en la tabla 1 se pueden apreciar variantes de este tipo de materiales DC, así como sus correspondientes eficiencias cuánticas [4].

Host-material	Doping ion	$E_g$ (eV)	$E_{onc}$ (eV)	Max. QE (%)
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mn	5.5	12–14.5	175–200
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Mn	6.5–6.9	14–17	160–190
Cd <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Mn	5.5	11	220
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu	5.6–6.25	14.5–15	200–240
YVO <sub>4</sub>	Eu	3–4	15	160
ZnS	Ag	3.8	23.5	120
ZnS	Cu, Ag	3.8	20	145
ZnS	Cu, Al	3.8	22	125
ZnS	Zn	3.4	21	113

Tabla 1. Materiales con efecto de “Down conversión” [4].

Otro tipo de convertidores de frecuencia son materiales formados por emisores embebidos en una matriz transparente. Estos son materiales compuestos de sistemas confinados (nanocúmulos o nanocristales) embebidos en matrices dieléctricas. Los nanocúmulos pueden absorber y emitir fotones de diferentes

longitudes de onda dependiendo de su tamaño de acuerdo a la teoría de confinamiento cuántico [5]. Por esta razón, un material de este tipo cumple la doble función de graduar el ancho de la brecha de absorción en el material y, además, generar fotones por fotoluminiscencia.

Recientemente se encontró que los nanocristales de silicio embebidos en una matriz amorfa transparente como óxido o nitruro de silicio ( $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiN}_x$ ) pueden ser prometedores para su aplicación como convertidores de frecuencia [6], debido a sus propiedades ópticas que se mencionan a continuación:

- Son excitados por luz de longitud de onda de 400 nm o menor (lo que corresponde al doble del gap del silicio).
- Emiten en la región 600 – 800 nm, mientras que la matriz amorfa de nitruro de silicio es transparente a la luz visible y no presenta emisión.
- La matriz sirve como pasivante de la superficie de silicio que cubre. Es decir, la estabiliza químicamente y reduce los enlaces sueltos superficiales, por lo tanto, las trampas que disminuyen la eficiencia de transporte de carga
- La matriz es transparente a la luz visible.
- En el caso del nitruro de silicio, la matriz sirve como capa anti-reflejante en celdas solares.

Las películas de nitruro de silicio con nanocristales de silicio embebidos pueden servir como capa convertidora de frecuencia, además de las otras funciones especificadas anteriormente. Sin embargo, hay que considerar varios factores:

- La incorporación de nanocristales de silicio afectará el índice de refracción de la película y, por lo tanto, sus propiedades anti-reflejantes.
- La conversión de frecuencia se dará a través de fotoluminiscencia, por lo que es importante estudiarla con detalle.
- La oxidación de los nanocristales influye fuertemente en los mecanismos de fotoluminiscencia y, por lo tanto, en su eficiencia cuántica.
- Puede haber otros mecanismos de absorción y/o fotoluminiscencia en la misma matriz de nitruro de silicio.

Por lo anterior, se hace necesario estudiar con detalle las propiedades ópticas del nitruro de silicio no estequiométrico. Este trabajo de tesis abarca el estudio de la fotoluminiscencia de películas delgadas de nitruro de silicio no estequiométrico bajo excitación continua y fotoluminiscencia resuelta en tiempo (TRPL, por sus siglas en inglés). Las películas se prepararon bajo diferentes relaciones de gases precursores de silicio y nitrógeno para ver su influencia. También se estudió la influencia de la oxidación en la fotoluminiscencia de las películas.

## 2. Objetivos

### Objetivo General

Analizar las propiedades de fotoluminiscencia de películas de nitruro de silicio no estequiométrico crecidas por medio de la técnica PECVD con diferentes relaciones de gases precursores de silicio y nitrógeno.

### Objetivos Particulares

- Caracterizar la composición química de las películas para diferentes relaciones de gases precursores de silicio y nitrógeno durante el depósito.
- Analizar los espectros de fotoluminiscencia continua para obtener la energía máxima de emisión, el ancho de emisión espectral y relacionarlos con la composición química de las películas.
- Analizar las características de la fotoluminiscencia resuelta en tiempo de las películas para estudiar los diferentes mecanismos de recombinación involucrados.
- Estudiar la influencia de la oxidación de las películas en los mecanismos de recombinación analizados por fotoluminiscencia resuelta en tiempo.

### 3. Hipótesis

- Al incrementar la cantidad de nitrógeno en las películas se observará un corrimiento al azul en el pico de emisión, que puede estar asociado a nanocristales de tamaños más pequeños debido al empobrecimiento relativo de silicio en las películas.
- El mecanismo de recombinación a través de nanocristales de silicio tendrá un tiempo de recombinación más corto que el mecanismo de recombinación a través de defectos u oxidación. Por lo tanto, se podrán distinguir estos dos mecanismos a través de un análisis de fotoluminiscencia resuelta en tiempo.
- La presencia de oxidación en las películas tendrá una influencia considerable en los mecanismos de recombinación radiativa, que se podrán identificar a partir de la presencia de bandas conocidas en los espectros de fotoluminiscencia.



#### **4. Crecimiento de las películas**

En éste capítulo se explicará en qué consiste la técnica de crecimiento de las películas, cómo influyen los diferentes parámetros experimentales en el depósito y el funcionamiento de los equipos.

##### **a. Depósito químico en fase vapor asistido por plasma**

El depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) es una tecnología que permite depositar películas delgadas de diversos compuestos de manera muy versátil de muy buena calidad. Además, ha sido adaptable a la industria por su reproducibilidad a gran escala, por lo que es ampliamente utilizada en la industria microelectrónica y fotovoltaica. Las técnicas denominadas PECVD emplean precursores gaseosos que son descompuestos por la activación de un plasma generado sobre el material en donde se lleva a cabo el depósito, llamado sustrato. El plasma ioniza los compuestos gaseosos y/o activa las especies químicas (moléculas excitadas o en estados metaestables). Esto permite que las reacciones que tienen lugar durante el proceso de depósito se puedan llevar a cabo a temperaturas bajas del sustrato (500-800 K) [7].

El depósito se lleva a cabo en una cámara llamada “cámara de depósito”, la cual se fabrica de acero inoxidable. Esta cámara tiene una o varias entradas por donde

se introducen los gases precursores del depósito. También tiene una salida por donde se realiza la evacuación de los gases de desecho y se regula la presión de la cámara durante el depósito. En el interior de la cámara se encuentran dos electrodos en los cuales se aplica una diferencia de potencial a través de una señal de radiofrecuencia (RF).

Generalmente se utiliza uno de los electrodos para colocar el sustrato y realizar el depósito. En el caso particular del sistema de PECVD utilizado en esta tesis, el calentamiento se lleva a cabo mediante un calefactor introducido dentro del electrodo aterrizado. El calefactor está conectado a un regulador con el que se puede fijar la temperatura a la que se desea depositar. La lectura de la temperatura a la cual se encuentra el sustrato se lleva a cabo por medio de un termopar conectado al electrodo. El sistema cuenta con una válvula de venteo para romper el vacío en la cámara. Esto es necesario para el proceso de limpieza previo al depósito y para sacar las muestras una vez depositadas. Además, se utilizan diversos dispositivos para poder controlar las condiciones de depósito, tales como: reguladores de flujo másico para cada uno de los gases precursores, medidor de presión, y regulador de la potencia de RF.

A continuación se muestra un esquema de la cámara de depósito utilizada en este trabajo donde se pueden apreciar las partes que la componen.

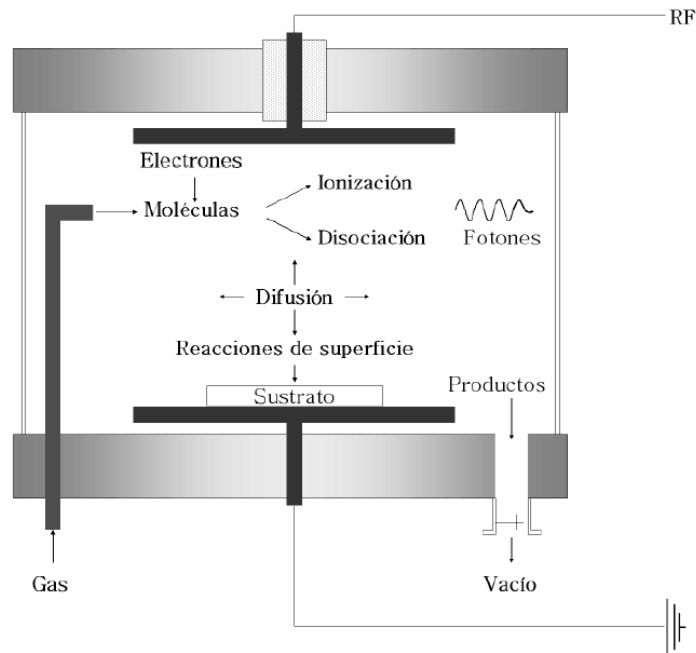


Figura 5. Sistema de depósito por PECVD. La señal de radiofrecuencia acelera los electrones, rompiendo las moléculas presentes en la cámara para reaccionar entre si e iniciar el deposito sobre el sustrato

## b. Vacío

El vacío del sistema PECVD mostrado en la figura 5 se produce con 2 bombas: una bomba mecánica para hacer un vacío primario ( $10^{-2}$ ~ $10^{-3}$  Torr) y una bomba turbomolecular que realiza un alto vacío ( $\sim 10^{-6}$  Torr) en la cámara. La presión en la cámara se puede regular a través de las revoluciones de la bomba turbomolecular que varían desde 5000 hasta 24000 rpm. La bomba turbomolecular se conecta al medidor de presión a través de un circuito electrónico de control, permitiendo así fijar la presión de trabajo.

Previo al depósito se realiza una limpieza minuciosa del sistema y una evacuación primaria de la cámara. Una vez que se obtiene una presión en el interior de  $\sim 1$  mTorr se realiza un calentamiento de la cámara que elimina los restos de

humedad dentro del sistema. Durante este proceso de calentamiento es necesario realizar el bombeo con el sistema de alto vacío para asegurarse que no queden impurezas en fase gaseosa dentro de la cámara que puedan incorporarse al momento del depósito. El vacío de base con el que se asegura que se eliminaron todas las impurezas no deseadas es de  $10^{-6}$  Torr. Una vez realizado el calentamiento de limpieza se fija la temperatura del sustrato. Los gases precursores se introducen en la cámara y se fija la presión de depósito.

### **c. Plasma**

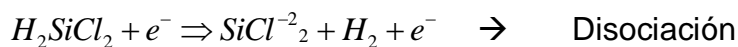
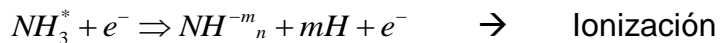
La señal de RF es lo principal para poder producir el plasma dentro de la cámara. Esta señal es generada por una fuente de alto voltaje (alterno) a una frecuencia de 13.56 MHz. La fuente de alto voltaje se conecta a un circuito de acoplamiento electrónico que permite maximizar la transmisión de la señal de RF a uno de los electrodos dentro de la cámara. De esta manera se puede regular de manera precisa la potencia suministrada al electrodo. Una vez que se tienen las condiciones deseadas dentro de la cámara (temperatura del sustrato, presión de trabajo, flujos controlados de los gases precursores), es necesario activar el plasma para empezar el depósito.

La energía de la señal de RF en el electrodo se transmite a los electrones libres presentes dentro de la cámara. Estos electrones se aceleran y colisionan con otros electrones y con las moléculas de los gases precursores. La energía transferida en estas colisiones puede producir la excitación y/o ionización de estas

moléculas. Puesto que se alcanza un cierto grado de ionización en la mezcla de gases se llega al estado de plasma.

Una vez que se activa el plasma se produce una gran variedad de reacciones dentro de la cámara. Las especies activas (átomos y moléculas excitadas y/o en estados metaestables) se difunden y llegan al sustrato donde se deposita la película. En este caso particular se utilizó el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) como fuente de nitrógeno y el diclorosilano ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) como fuente de silicio. También se utilizaron dos gases de dilución: hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y argón ( $\text{Ar}$ ).

Una vez que los gases reactantes son activados en el plasma, las reacciones más probables son del tipo que se muestra a continuación [7]:



También se producen reacciones químicas entre especies neutras o ionizadas formando compuestos tanto en la zona del plasma como en la superficie del sustrato. Estas reacciones se describen detalladamente en la sección siguiente. Sin embargo, es importante notar que las especies en fase gaseosa (átomos o moléculas) activadas en la zona del plasma son muy reactivas y pueden dar lugar a reacciones químicas en la superficie cuya probabilidad de suceder sería mucho menor en condiciones de equilibrio.

La luz emitida por relajación radiativa de los átomos y moléculas del plasma se puede observar a través de una ventana lo cual permite cronometrar el tiempo de depósito de manera precisa. El espesor del depósito depende del tiempo que se deje el plasma activado.

#### **d. Proceso de depósito**

Las propiedades de la película depositada se ven directamente relacionadas con los parámetros del depósito que son: las tasas de flujo de los gases precursores, la temperatura del sustrato, la potencia de RF, la presión de la cámara y el tiempo de depósito.

Las tasas de flujo másico determinan la abundancia relativa de las especies precursoras dentro de la cámara y, por lo tanto, la composición de la película. La temperatura del sustrato determina la movilidad de los átomos o moléculas sobre la superficie del sustrato y su adsorción en la superficie. La potencia de RF determina la tasa de ionización y el tipo de especies generadas en el plasma. La presión de depósito determina la velocidad y homogeneidad de difusión de las especies en fase gaseosa hacia el sustrato [7].

En este trabajo se realizaron depósitos de películas delgadas de nitruro de silicio ( $\text{SiN}_x$ ) no estequiométrico sobre sustratos de silicio cristalino tipo n de alta resistividad. Previo al depósito se realizó una limpieza de los sustratos que consiste en un lavado sucesivo con cada uno de los siguientes solventes:

tricloroetileno, alcohol etílico, agua destilada, acetona y se termina con un ataque de la superficie del sustrato de silicio con una solución de ácido fluorhídrico y ácido nítrico, para quitar el óxido que se haya podido formar durante el lavado y otras posibles impurezas.

Se cubrió parte del sustrato con un pedazo del mismo material para obtener un escalón y medir el espesor de la película. Los parámetros de temperatura de sustrato, presión de la cámara y potencia de RF se fijaron para tratar de reproducir los resultados observados en investigaciones previas [8, 9]. Las condiciones de depósito de las películas estudiadas en este trabajo se presentan en la tabla 2.

Fr [NH <sub>3</sub> ] (sccm)*	Fr [SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (sccm)	Fr [H <sub>2</sub> ] (sccm)	Fr [Ar] (sccm)	P <sub>plasma</sub> (Watts)	P <sub>cámara</sub> (mTorr)	T <sub>sustrato</sub> (°C)	t <sub>depósito</sub> (min)
<b>5</b>	5	40	50	20	500	300	30
<b>10</b>	5	40	50	20	500	300	30
<b>20</b>	5	40	50	20	500	300	30

Tabla 2. Condiciones de depósito utilizadas en este trabajo. Sccm (estándar cubic centimeter per minute).

Para explicar la formación de la película y la química involucrada en el depósito recurrimos a un estudio teórico que detallada el proceso de CVD a partir de diclorosilano (DCS) y amoníaco y muestra las reacciones químicas que dan lugar a la película de nitruro de silicio [10]. Estas reacciones se reproducen en la tabla 3. Cabe resaltar algunos puntos importantes que se discuten en [10]:

1. A bajas temperaturas de depósito dominan las reacciones bimoleculares entre DCS y NH<sub>3</sub> que dan lugar a enlaces Si-N y eliminación de HCl.

2. La adsorción química en la superficie de los grupos del tipo  $-\text{SiH}_2\text{Cl}$  es mayor que la de grupos  $-\text{NH}_2$  para bajos flujos de  $\text{NH}_3$ .
3. Cada átomo de Si y/o N incorporado a la superficie sufre una serie de reacciones que incrementa el número de enlaces que lo conectan con el bulto de la película.
4. Dos diferentes tipos de reacciones químicas en la superficie dan lugar a la incorporación de un nuevo enlace Si-N:
  - i) Reacciones entre centros de Si y N con eliminación de HCl o  $\text{H}_2$ , de las cuales es energéticamente más favorable la desorción de HCl.
  - ii) Reacciones de adición que involucran un grupo de tipo silileno ( $-\text{SiHCl}$ , o  $-\text{SiH}_2\text{Cl}$ )
5. Para la superficie terminada en átomos de H o Cl también son más favorables las reacciones que eliminan HCl que  $\text{H}_2$ .
6. La inserción de sililenos en un enlace N-H tiene una barrera energética mayor que su inserción en un enlace Si-H.
7. **La inserción de sililenos en un enlace Si-H produce defectos no estequiométricos que involucran enlaces Si-Si por lo que la presencia de sililenos en la fase gaseosa, especialmente SiHCl, resulta en una película rica en silicio.**

Es importante hacer notar que el HCl que se libera en varias de las reacciones de la tabla 3 puede atacar la película. Por otro lado, el hidrógeno (atómico y/o molecular) y el Ar ganan energía en la zona del plasma y cuando impactan sobre la superficie pueden romper los enlaces superficiales y dejar enlaces sueltos en la



superficie que incrementan la reactividad de esos sitios. Esto favorece el crecimiento de la película pero si estos enlaces sueltos no son pasivados de manera apropiada pueden quedar enlaces inestables que reaccionen con el oxígeno del aire al exponer las muestras a la intemperie.

El punto 7 abordado anteriormente explica la formación de los nanocúmulos de silicio dentro de la matriz de nitruro de silicio mediante la incorporación de los grupos sililenos en fase gaseosa a los enlaces Si-H de la superficie. Este

Activation  $E_a$  and reaction  $E_r$  energies for various surface reactions (kcal/mol)

Number	Surface reaction	$E_a$	$E_r$
<i>Reactions with surface atoms</i>			
SII.1	$H[N-Si]-Cl + NH_3 = H[N-Si]-NH_2 + HCl$	25.1	10.3
SII.2	$H[N-Si]-H + NH_3 = H[N-Si]-NH_2 + H_2$	49.4	-7.5
SII.3	$H[Si-N]-H + SiH_2Cl_2 = H[Si-N]-SiH_2Cl + HCl$	11.6	0.0
SII.4	$H[Si-N]-H + SiHCl = H[Si-N]-SiH_2Cl$	9.4	-64.9
SII.5	$H[Si-N]-H + SiH(NH_2) = H[Si-N]-SiH_2NH_2$	19.3	-54.1
SII.6	$H[N-Si]-H + SiHCl = H[N-Si]-SiH_2Cl$	0.9	-43.9
SII.7	$H[N-Si]-H + SiH(NH_2) = H[N-Si]-SiH_2NH_2$	11.9	-29.0
<i>Reactions of chemisorbed surface groups</i>			
SIII.1	$Cl[Si-N]-SiH_2Cl + NH_3 = Cl[Si-N]-SiH_2-NH_2 + HCl$	13.2	8.5
SIII.2	$H[Si-N]-SiHCl_2 + NH_3 = H[Si-N]-SiHCl-NH_2 + HCl$	21.5	6.4
SIII.3	$H[N-Si]-NH_2 + SiH_2Cl_2 = H[Si-N]-NH-SiH_2Cl + HCl$	7.6	0.3
SIII.4	$Cl[Si-N]-SiH_2Cl = Cl[Si-N]-(HSi) + HCl$	72.2	63.1
SIII.5	$Cl[Si-N]-SiH_2Cl = Cl[Si-N]-(ClSi) + H_2$	76.9	30.6
SIII.6	$H[Si-N]-SiHCl_2 = H-[Si-N]-(ClSi) + HCl$	72.1	55.7
<i>Reactions of bridge closure</i>			
SIV.1	$\{Si\}-NH_2 + \{N\}-SiH_2Cl = \{Si\}-NH-SiH_2-\{N\} + HCl$	18.4	5.1
SIV.2	$\{Si\}-NH_2 + \{N\}-SiH_2Cl = \{Si\}-NH-SiHCl-\{N\} + H_2$	44.7	-22.6
SIV.3	$\{Si\}-NH_2 + \{N\}-SiH_2(NH_2) = \{Si\}-NH-SiH-(NH_2)-\{N\} + H_2$	41.5	-18.5
<i>Reactions with bridged Si atom</i>			
SV.1	$H[N-Si](H)(H) + NH_3 = H[N-Si](H)(NH_2) + H_2$	38.2	-17.4
SV.2	$H[N-Si](H)(H) = H[N-Si:] + H_2$	76.9	28.9
SV.3	$H[N-Si:] = [N=Si]H$	77.0	13.5
SV.4	$H[N-Si](H)(Cl) = H[N-Si:] + HCl$	70.8	56.6
SV.5	$H[N-Si](H)(NH_2) = H[N-Si:] + NH_3$	78.6	46.3

mecanismo es particularmente favorecido en el proceso de CVD asistido por plasma ya que el hidrógeno atómico o el Ar pueden romper los enlaces Si-Si o Si-H de la superficie favoreciendo los sitios de nucleación de nc-Si. Como se observa en la tabla 4 la energía de enlace de los dímeros Si-Si o Si-H son menores a otras energías de enlaces que pueden estar presentes en la superficie [11].

Tabla 3. Reacciones que pueden suceder en la superficie de crecimiento de la película [10].

<b>Enlaces</b>	<b>Energía (kJ/mol)</b>
<b>N≡N</b>	946
<b>H-H</b>	436
<b>H-Cl</b>	431
<b>N=N</b>	418
<b>Si-Cl</b>	391
<b>N-H</b>	391
<b>Si-O</b>	368
<b>Si-N</b>	335
<b>Si-H</b>	328
<b>Cl-Cl</b>	242
<b>Si-Si</b>	226
<b>N-N</b>	160

Tabla 4. Energía de algunos enlaces relevantes en el depósito.

## 5. Caracterización de las películas

En esta sección se presentan las diferentes técnicas de caracterización que se utilizaron para conocer la composición y propiedades ópticas de las películas de SiN<sub>x</sub>. Se utilizaron las técnicas de FTIR, RBS, XPS y perfilometría para conocer la composición química y el espesor de los depósitos. Las propiedades ópticas se estudiaron a través de elipsometría de nulidad, fotoluminiscencia (PL) y fotoluminiscencia resuelta en tiempo (TRPL).

### a. FTIR

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR - Fourier Transform Infra-Red spectroscopy) nos permite conocer los enlaces presentes en las muestras.

Un espectrómetro FTIR es un equipo cuyo diagrama se observa en la siguiente figura:

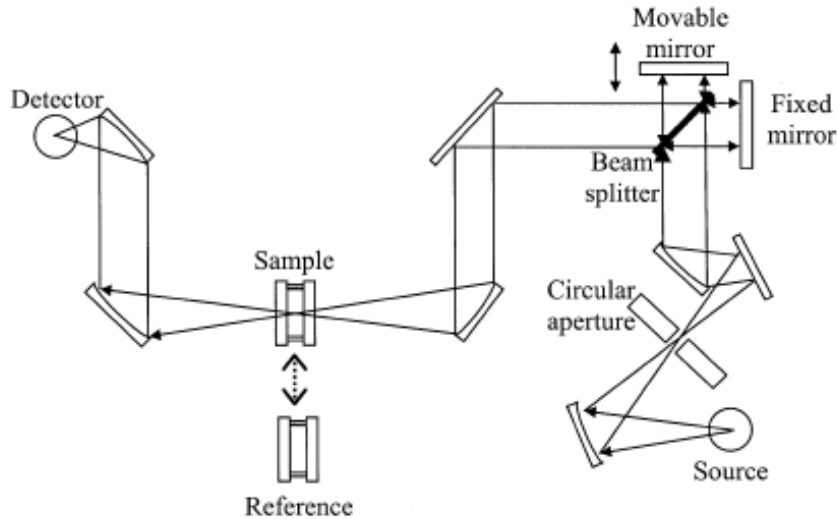


Figura 6. Esquema de un espectrómetro FTIR [12]. El equipo consta de una fuente de luz, que es dirigida y colimada a un divisor de haz. Cada haz de luz es enviada al espejo fijo y a un espejo móvil. La luz producida por el desfase llega a la muestra, la luz transmitida por la muestra en enviada a un fotomultiplicador

Como se puede apreciar en la figura 6, el espectrómetro FTIR consta de: una fuente de radiación infrarroja, la cual nos proporciona el haz incidente en la muestra; un colimador, que se utiliza para dejar pasar un haz fino de luz; un separador de luz, el cual se va a encargar de dividir en dos el haz. Una parte de esta luz se va a reflejar hacia un espejo fijo, mientras que la otra parte de la luz se va a transmitir a un espejo móvil. Al desplazarse este espejo, provoca desfase entre los dos haces, dando como resultado interferencia constructiva/destructiva. Esto genera un espectro de interferencia (interferograma) entre los dos haces de luz (figura 7). La luz combinada de ambos haces, se transmitirá hacia la muestra. Al incidir esta luz sobre la muestra, las moléculas de la muestra sufren un cambio neto en su momento bipolar como consecuencia de su vibración o rotación. El

cambio en el momento bipolar de los enlaces presentes en la muestra depende de las especies involucradas, por lo que los modos de vibración o rotación son característicos a una cierta frecuencia.

Dado que las moléculas vibran, se produce una constante variación del momento bipolar, lo que genera una frecuencia en la banda infrarroja que puede interactuar con la frecuencia de la luz incidente. Si la frecuencia de la radiación incidente coincide exactamente con la frecuencia de vibración de las moléculas, se transfiere una energía neta que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, lo que da lugar a la absorción de la radiación infrarroja [12]. La luz transmitida por la muestra se detectará por medio de un fotomultiplicador, el cual se encarga de convertir la señal en una intensidad eléctrica que da lugar a un espectro que se puede analizar con una computadora [12]. La señal que llega al fotomultiplicador es sensible a las partículas que se encuentren en el medio. Esto da como resultado dispersión de luz, lo que da lugar a una señal espuria

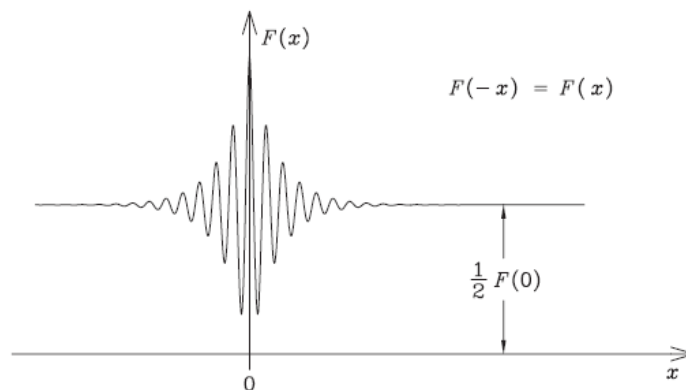


Figura 7. Interferograma generado en el espectrómetro de FTIR [12]. La señal es producida por el desfase de luz debido al desplazamiento del espejo móvil

De los espectros de FTIR se puede obtener información cuantitativa de las especies enlazadas en el material, ya que el área de cada pico de absorción es proporcional a la concentración de los enlaces en los cuales está involucrada dicha especie [15].

Para cuantificar los enlaces Si-N y N-H se utilizó la siguiente ecuación

$$[X - Y] = k_{[X-Y]} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (2)$$

Donde el coeficiente de absorción  $\alpha$  se obtiene a partir del espectro de FTIR  $[X - Y]$  es la concentración de los enlaces correspondientes, mientras que  $k_{\text{Si-N}} = 2.07 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  y  $k_{\text{N-H}} = 12 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  son constantes determinadas semi-empíricamente [15].

En nuestro caso, la obtención de los espectros de FTIR, se hizo en el modo de reflectancia con un ángulo de incidencia de  $45^\circ$ . Para esta caracterización se utilizó un espectrómetro Thermo Nicolet 6700. En los espectros se observó la banda de estiramiento asimétrico del Si-N alrededor de  $890 \text{ cm}^{-1}$ , típica del  $\text{SiN}_x$ . Sin embargo, el contenido de hidrógeno incorporado en las películas fue poco, ya que casi no se apreciaban las bandas de absorción del modo de estiramiento de N-H alrededor de  $3400 \text{ cm}^{-1}$ . También fue fundamental para comparar el grado de oxidación de las películas a través de la banda de estiramiento asimétrico de Si-O en el modo Transversal Óptico (TO) alrededor de  $1070 \text{ cm}^{-1}$  y se observó una banda alrededor de  $1250 \text{ cm}^{-1}$  que ha sido atribuida al modo Longitudinal Óptico

(LO) del estiramiento asimétrico [13], aunque también puede deberse a enlaces terminales de tipo Si=O en la superficie de silicio cristalino [13, 14]. Es importante notar que esta banda solo se puede detectar en la configuración de reflectancia, donde una parte de la luz incidente tiene polarización paralela a la superficie de la película.

#### **b. RBS**

La espectroscopia de Retrodispersión de Rutherford (RBS – Rutherford Backscattering Spectroscopy) consiste en el análisis atómico de la muestra por medio de la dispersión de un haz de partículas cargadas debido a un choque elástico entre las partículas del haz y los átomos de la muestra. Generalmente se utilizan partículas alfa (núcleos de helio) o protones acelerados por una terminal de alto voltaje y colimados por electroimanes para hacer el haz de partículas cargadas. En la figura 8 se muestra un esquema de los fenómenos que ocurren en la técnica RBS [16].

Al llegar el proyectil con cierta masa, carga y energía cinética, choca con el átomo que está en la muestra, transfiriéndole parte de la energía que tenía inicialmente. Como consecuencia de la colisión, saldrá dispersada de la película con una cierta energía  $E_1$  y un cierto ángulo  $\theta$ .

La energía del proyectil después de la colisión está dada por

$$E_1 = K E_0. \quad (3)$$

donde  $E_1$  es la energía con la que sale la partícula incidente,  $E_0$  es la energía con la que llega la partícula incidente y  $K$  es el factor cinemático de dispersión que depende de las masas atómicas del proyectil ( $M_1$ ) y del blanco del material ( $M_2$ ) así como del ángulo de retro dispersión  $\theta$

$$K(\theta, M_1, M_2) = \frac{E_1}{E_0} = \left( \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right)^2. \quad (4)$$

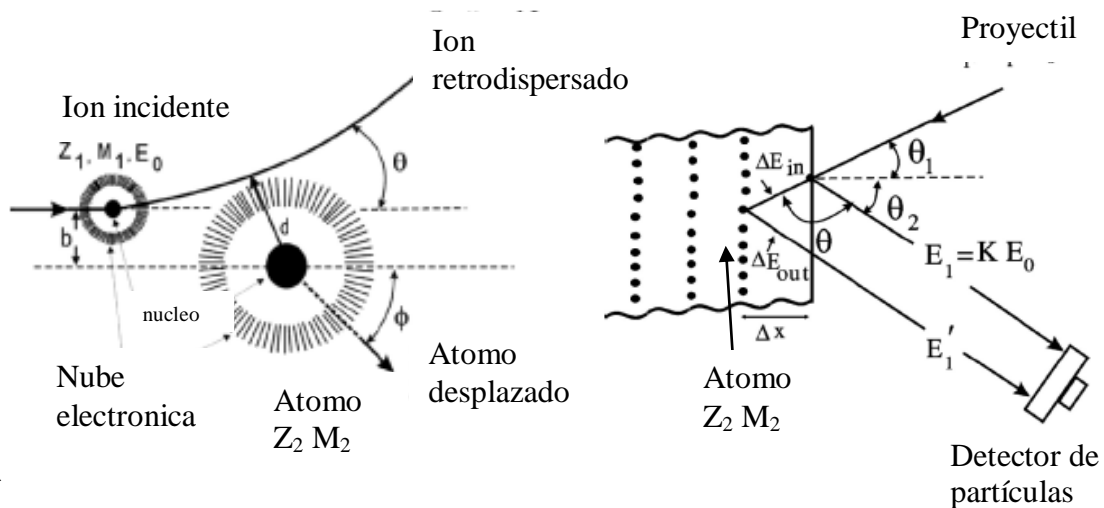


Figura 8. Representación esquemática de los fenómenos involucrados en RBS [16]. Las partículas llegan a la superficie e interactúan con los átomos presentes, cediendo parte de su energía a la nube electrónica de dichos átomos (derecha), esta partícula también puede interactuar con átomos que están en planos internos, cediendo parte de su energía también a los átomos con los que se encuentra

Como se aprecia en la figura 8, hay partículas que penetran el material. La energía con la que salen del material es menor a la energía incidente debido a que los átomos con los que se va encontrando el proyectil tanto en la entrada como en la salida van adquiriendo parte de la energía incidente del haz.

Las interacciones que ocurren durante el tiempo en el que el proyectil está dentro del material, pueden ser tanto con el núcleo como con los electrones de los átomos de la muestra. Sin embargo, los electrones intervienen más en las interacciones, y por lo tanto, en la pérdida de energía de la partícula. De manera rigurosa, tomando en cuenta la pérdida de energía causada por los electrones  $\left(\frac{dE}{dx}\right)$ , la energía de salida de las partículas del proyectil ( $E_1'$ ) estaría dada por [16]

$$\begin{aligned} E_1' &= K(E_0 - \Delta E_{in}) - \Delta E_{out} = KE_0 - \Delta E_{in,out} \\ &= KE_0 - \left[ \frac{K}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{in} + \frac{K}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{out} \right] x. \end{aligned} \quad (5)$$

donde  $K$ , es el factor cinemático de dispersión descrito por la ecuación (3),  $E_0$  es la energía incidente del proyectil, los ángulos  $\theta_1$  y  $\theta_2$  son las direcciones de entrada y salida del proyectil y  $x$  es la distancia recorrida por el proyectil

Para la caracterización por RBS, se utilizó el acelerador de partículas Pelletron del Instituto de Física de la UNAM. La energía incidente del haz colimado fue de 3.045 MeV ya que a esta energía se produce la reacción nuclear  $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$  que incrementa la sensibilidad en la detección del oxígeno en la muestra, pues la sección eficaz del oxígeno aumenta

La detección de las partículas retrodispersadas se llevó a cabo con un detector de barrera superficial marca OXFORD a un ángulo  $\theta = 168^\circ$ . La señal proveniente del detector, pasa a través de un preamplificador, después por un amplificador y por último a un analizador multicanal que separa las energías detectadas provenientes



de la retro dispersión de las partículas  $\alpha$  por los diferentes elementos del material (de manera equivalente a un monocromador con las longitudes de onda de un espectro). Para la medida de los espectros de RBS se calibra primero el analizador multicanal. Esto es, se introducen los datos correspondientes a una muestra patrón con composición conocida. De esta manera se puede saber a qué elemento corresponde cada energía del espectro.

El espectro de RBS corresponde a un espectro de energías contra intensidad. Los elementos que componen la muestra se encuentran en posiciones determinadas por su masa atómica, con excepción del hidrógeno cuyo límite de detección está fuera del alcance de esta técnica. Para poder calcular la concentración atómica se utiliza un programa de simulación teórica que se basa en las ecuaciones presentadas anteriormente (3) a (5). En este caso se utilizó el programa SIMNRA al que se le introducen los datos de: energía incidente, ángulo de detección, masas atómicas de proyectil y elementos presentes en la muestra, etc. El programa realiza una simulación del espectro experimental ajustando los valores de las concentraciones atómicas de los elementos presentes en la muestra.

### c. XPS

La espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS – X ray Photoelectron Spectroscopy) permite realizar el análisis químico de una superficie. Tiene como fundamento el efecto fotoeléctrico donde la luz que incide sobre una superficie provoca que los electrones del material sean expulsados. Cuando la

energía incidente es mayor a la energía de enlace del electrón, éste es arrancado de la superficie y obtiene una energía cinética  $E_k$  que puede ser medida. De acuerdo a la ecuación de Einstein (6), la energía de enlace  $E_B$  está dada por

$$E_B = h\nu - E_k. \quad (6)$$

Generalmente se usan rayos X característicos de Mg (1253.6 eV) o Al (1486 eV) como fuente de excitación por lo que la energía  $h\nu$  es conocida. Los equipos de XPS requieren de ultra alto vacío ( $\sim 10^{-10}$  Torr) pues los fotoelectrones deben poder moverse de la muestra al detector sin dispersarse y sin perder energía para poder medir de manera precisa su energía cinética. Además, se debe evitar la contaminación o degradación de la muestra ya que el análisis sólo abarca una profundidad  $< 10 \text{ \AA}$ .

Figura 9. Esquema representativo de un equipo de XPS. A la derecha se muestra el analizador

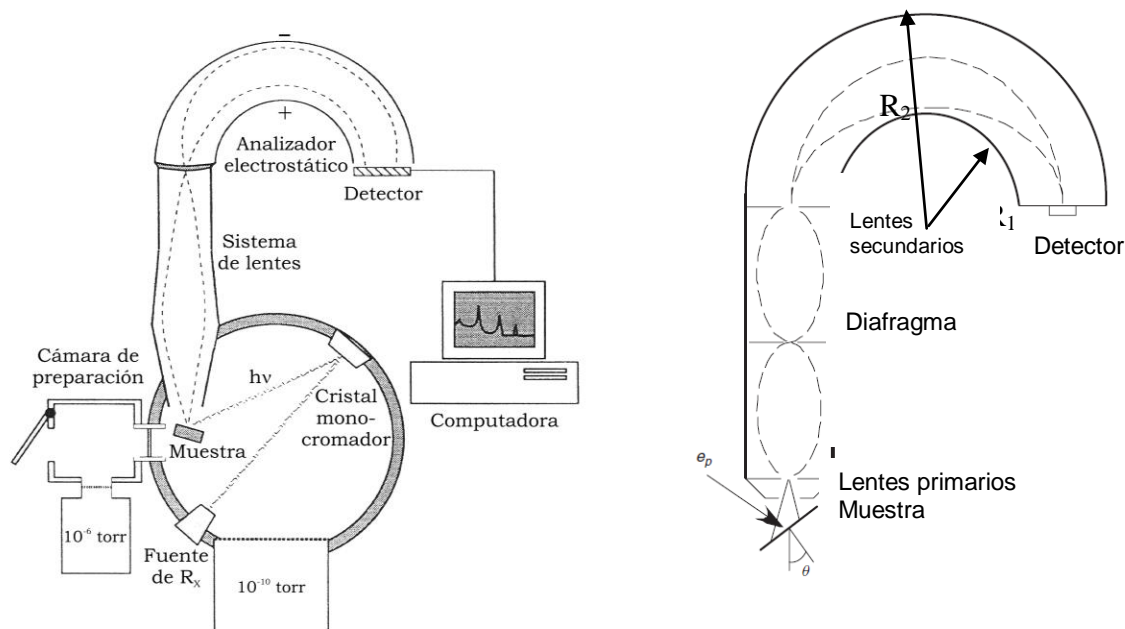


Figura 9. Esquema representativo de un equipo de XPS. A la derecha se muestra el analizador electrostático

Para medir la energía cinética de los electrones se utiliza un analizador electrostático hemisférico que consiste en dos hemisferios de radios  $R_1$  y  $R_2$  (figura 9). Se aplica una diferencia de potencial entre ambos llamada “energía de paso” que es igual a la energía potencial en la línea central entre ambos hemisferios. Típicamente se aplican 5-25 V para espectros de alta resolución (región pequeña de energía) y 100-200 V para espectros amplios. Mediante un detector multicanal se puede contar el número de electrones que llegan con una determinada energía cinética. En este caso se utilizó un equipo marca VG Microtech Multilab ESCA 2000.

En un espectro amplio de XPS se pueden observar los picos de fotoemisión que son intensos y angostos ( $\sim 1$  eV) [17]. Éstos permiten identificar los elementos presentes en la superficie ya que la posición de cada pico corresponde a un orbital específico (s, p, d, etc.) de cada elemento de la muestra. Cuando hay superposición de picos, se toma más de uno para identificar el elemento presente. El área del pico es proporcional a la concentración del elemento correspondiente lo que permite realizar un análisis cuantitativo. Además, el corrimiento del pico proporciona información sobre el entorno molecular, estado de oxidación, átomos enlazantes, etc. Este análisis se debe realizar mediante un espectro de alta resolución en donde se analice sólo la región entorno al pico de interés.

Si se requiere conocer el perfil de concentración de una muestra, se realiza una erosión iónica de la superficie, generalmente con argón, y se obtienen los espectros correspondientes a cada profundidad. En general, el análisis de

espectros de XPS es complicado y se necesita un software adecuado para el análisis (identificación y deconvolución de picos, cuantificación, etc.). Asimismo, se requiere conocer en detalle las consecuencias de la erosión iónica en la superficie.

#### **d. Perfilometría**

Esta es una técnica que nos permite conocer el espesor del depósito (película). La determinación del espesor es mediante un sensor de nivel (una aguja) el cual recorre la superficie de la muestra. Por medio de un convertidor piezoeléctrico, se puede transformar la variación de nivel a una señal eléctrica. Esta variación se grafica en función de la distancia recorrida por la aguja.

Para la determinación del espesor de las películas en este trabajo se utilizó un Perfilómetro Sloan Dektak IIA. La muestra se colocó en la región del escalón que se produce al tapar una zona de la muestra durante el depósito y luego quitar la cubierta. Puesto que puede haber variaciones debido a la rugosidad en la superficie, el espesor reportado será el promedio de la altura medida en la zona de depósito.

#### **e. Elipsometría de nulidad**

La variación con el tiempo de la orientación del campo electromagnético  $E$  con respecto a la dirección de propagación de la luz en un lugar fijo es llamada polarización. Cualquier fuente de luz es no polarizada, porque  $E$  oscila aleatoriamente en un plano perpendicular a la dirección de propagación. Una de

las formas más comunes de producir luz linealmente polarizada a partir de luz no polarizada, es usando un polarizador que es un material que sólo permite el paso del campo electromagnético en una determinada dirección. Algunos ejemplos de luz polarizada se muestran esquemáticamente en la Figura 10.

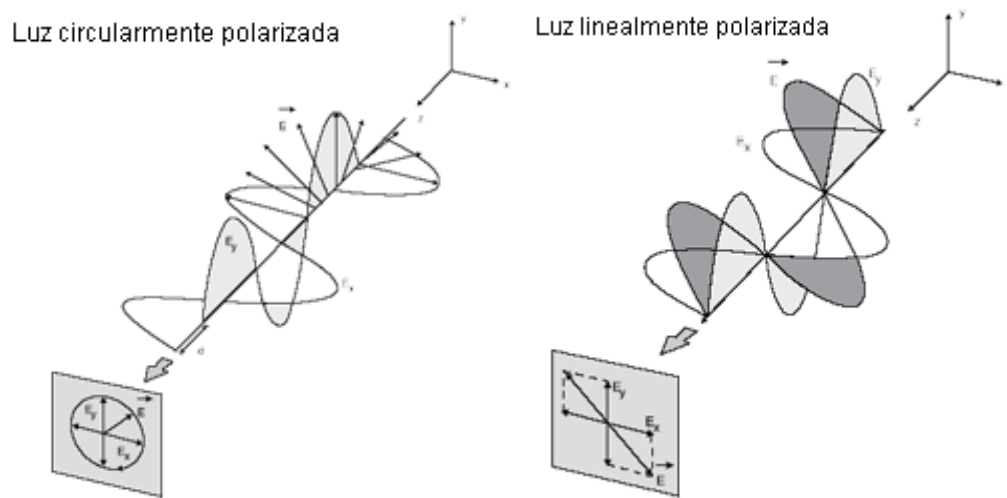


Figura 10. Esquemas representativos de luz polarizada circular y linealmente.

En la Figura 10 se considera que  $E_x$  y  $E_y$  son las proyecciones de la amplitud del campo eléctrico en las direcciones  $x$  y  $y$  del plano perpendicular a la dirección de propagación  $+z$ . Si las amplitudes de los componentes  $E_x$  y  $E_y$  son iguales, se dice que la onda está polarizada circularmente. En el caso de luz elípticamente polarizada, el campo eléctrico  $E$  gira y cambia en magnitud, de tal manera que el extremo final del vector de  $E$  dibuja una elipse. La luz elípticamente polarizada puede ser producida por la reflexión desde una superficie plana, o usando elementos polarizador/compensador. Con esta reflexión se asocia un cambio de fase de las componentes de  $E$ , paralelo ( $E_p$ ) y perpendicular ( $E_s$ ) al plano de incidencia de la luz. Este es el principio de funcionamiento de un elipsómetro de nulidad [18].

La Figura 11 ilustra cómo un rayo de luz linealmente polarizada incide ( $i$ ) en una superficie desnuda (a) y en una superficie cubierta por una película delgada (b), y luego es reflejada ( $r$ ). El plano de incidencia incluye el rayo incidente y la normal a la superficie de la muestra  $N$ . Las componentes del campo eléctrico paralela ( $E_p$ ) y perpendicular ( $E_s$ ) al plano de incidencia están fuera de fase después de reflexión. Tanto la fase como la amplitud de la luz reflejada, cambian en una manera distinta en dependencia de las propiedades ópticas del material con el que interactúan. Las mediciones por elipsometría permiten cuantificar la diferencia de fase entre  $E_p$  y  $E_s$ , mediante el parámetro  $\Delta$ , y el cambio en la proporción de sus amplitudes, que está dado por  $\tan(\Psi)$ . Para una superficie reflejante desnuda, las ecuaciones que describen a  $\Delta$  y  $\Psi$  son:

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} \quad (7) \quad \tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (8)$$

donde  $r_p$ , y  $r_s$ , son los coeficientes Fresnel para los componentes  $p$  y  $s$  de la luz reflejada.

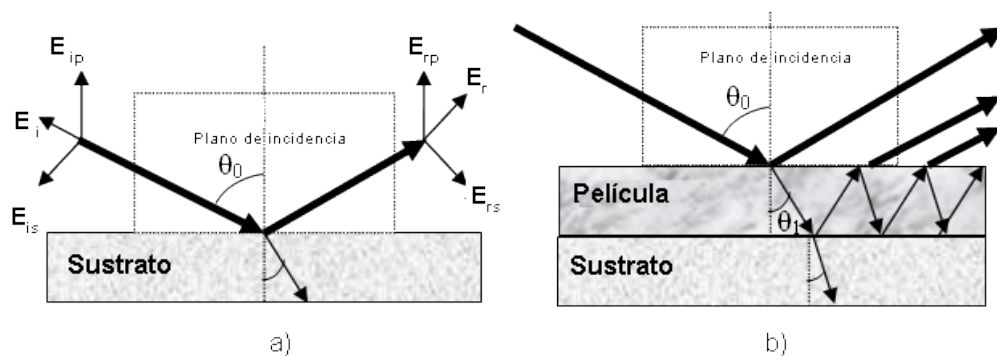


Figura 11. Representación esquemática de la luz incidente ( $i$ ) y reflejada ( $r$ ) sobre una superficie a) desnuda y b) cubierta por una película delgada.

Las expresiones para  $r_p$  y  $r_s$  consideran una interacción sencilla entre el medio 0 (ambiente) y el medio 1 (película) con índices de refracción complejos del tipo  $N=n+ik$ . El índice de refracción de un material ( $n$ ), mide el inverso de la velocidad de fase en el material con respecto a la velocidad de la luz en el vacío  $\left(n = \frac{c}{v}\right)$ , mientras que el coeficiente de extinción ( $k$ ) muestra cómo disminuye la intensidad de la luz en ese medio en función de la distancia recorrida  $\left(k = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha\right)$ .

Los coeficientes de reflexión están dados por

$$r_s = \frac{I_{(r)}^{(s)}}{I_{(i)}^{(s)}} = \frac{n_0 \cos \theta_0 - n_1 \cos \theta_1}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1} \quad (9)$$

y

$$r_p = \frac{I_{(r)}^{(p)}}{I_{(i)}^{(p)}} = \frac{n_1 \cos \theta_0 - n_0 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1}. \quad (10)$$

Donde  $\theta_0$  es el ángulo de incidencia y  $\theta_1$  es el ángulo de refracción, mientras que,  $n_0$  y  $n_1$  son los índices de refracción del medio (aire,  $n=1$ ) y de la muestra (película), respectivamente.  $I_{(j)}^{(i)}$  corresponde a la intensidad que incide y la intensidad que se refleja para cada una de las componentes, mientras que  $v$  es la velocidad con la que llega la luz al detector,  $\lambda$  es la longitud de onda del láser y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción, el cual es particular de cada material.

El elipsómetro es un instrumento óptico capaz de determinar el cambio del estado de polarización de un haz colimado de luz monocromática polarizada, producido por la reflexión sobre una superficie pulida. El cambio en el estado de polarización de los rayos incidente y reflejado está determinado por los llamados ángulos

elipsométricos ( $\Delta$  y  $\Psi$ ) descritos en las ecuaciones (7) y (8). Estos ángulos están relacionados con parámetros físicos que caracterizan la superficie iluminada como son el espesor (por las múltiples reflexiones que ocasiona), índice de refracción y coeficiente de absorción del material como se observa en las ecuaciones (9) y (10).



Figura 12. Fotografía del elipsómetro de nulidad usado en este trabajo.

En éste trabajo se utilizó un elipsómetro de nulidad marca Gaertner L117. La longitud de onda incidente fue de 632.8 nm y como el nitruro de silicio es transparente en ésta longitud de onda,  $k \approx 0$ . La técnica de elipsometría de nulidad se utilizó precisamente para encontrar el índice de refracción de las películas de  $\text{SiN}_x$ .

Por tratarse de una película delgada, y al haber múltiples reflexiones de la luz como se muestra en la Figura 11 b), los cálculos del índice de refracción y del espesor de la película se realizan de forma iterativa con la ayuda de un programa llamado AUTOST.



## f. Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es el proceso de emisión de luz que se observa en un material después de ser excitado por fotones ópticamente. En un sólido semiconductor la luz incidente excita a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción cuando su energía excede el tamaño de la brecha de energía prohibida entre ambas bandas. Para liberarse del exceso de energía existen diferentes mecanismos de relajación de los electrones excitados que compiten entre sí. Estos mecanismos son: i) transformación de esa energía en energía térmica por medio de los fonones de la red cristalina, ii) emisión del exceso de energía en forma de fotones (luz) o iii) emisión de electrones Auger, entre otros [19]. El proceso ii) es el que da lugar a la emisión fotoluminiscente y se muestra en la figura 13. Estos procesos se discutirán con detalle en el capítulo 6.

Los electrones del sólido absorben la energía de los fotones incidentes ( $h\nu_{ex}$ ) y pasan hacia la banda de conducción. Para regresar a un estado de menor energía en la banda de valencia, debe ocurrir una transición electrónica que libere un fotón de energía  $h\nu_{em}$ .

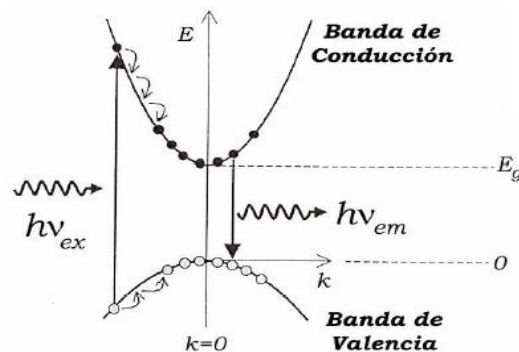


Figura 13. Representación esquemática del proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor.

Para la caracterización por fotoluminiscencia se requiere un sistema como el que se representa esquemáticamente en la figura 14. A la muestra se le hace incidir un haz continuo de luz monocromática que se utiliza como fuente de excitación. La muestra emite luz por fotoluminiscencia y esta luz es colimada por un sistema óptico y dirigida hacia un espectrómetro y un detector. El espectro se forma como una gráfica de intensidad de luz vs. longitud de onda (o energía). En este trabajo se utilizó un láser de He-Cd a una longitud de onda de 325 nm como fuente de excitación y la detección se realizó mediante un espectrómetro Acton SpectraPro 2500i. El sistema de PL es un sistema continuo, ya que el láser excita la muestra en todo momento y la detección de la señal de emisión es bajo excitación simultánea.

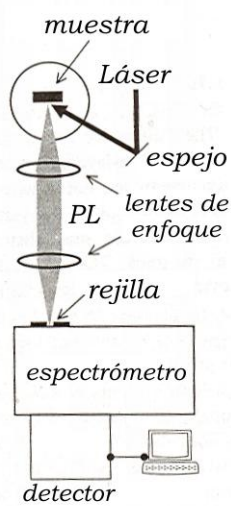


Figura 14. Esquema de un sistema de fotoluminiscencia.

### g. Fotoluminiscencia resuelta en tiempo

La fotoluminiscencia resuelta en tiempo (TRPL – Time Resolved Photo Luminescence) nos da información acerca de los mecanismos de recombinación presentes en los materiales. Esta técnica consiste en hacer incidir un láser pulsado sobre la muestra y estudiar la evolución de la emisión de PL como función del tiempo a partir del punto en que la excitación cesó. La relajación estará determinada por la contribución de los varios mecanismos de recombinación que pueden estar presentes. Dependiendo cuál sea el mecanismo de recombinación (radiativa o no radiativa), éste se va a manifestar en un tiempo distinto a los otros. El tiempo en que los mecanismos se manifiestan se le conoce como vida media. La vida media de los pares electrón-hueco puede variar en varios órdenes de magnitud en semiconductores, dependiendo de las propiedades del material y el mecanismo de recombinación. El tiempo de vida media se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{t_{Total}} = \frac{1}{t_{rad}} + \frac{1}{t_{SRH}} + \frac{1}{t_{Auger}} \quad (11)$$

donde  $t_{Total}$  es el tiempo de relajación de la película, mientras que  $t_{rad}$ ,  $t_{SRH}$  y  $t_{Auger}$  son los tiempos en los que se lleva a cabo la recombinación radiativa, a través de defectos y Auger, respectivamente. De acuerdo con esta expresión, el proceso que sea más rápido, tendrá mayor influencia en la emisión de la muestra.

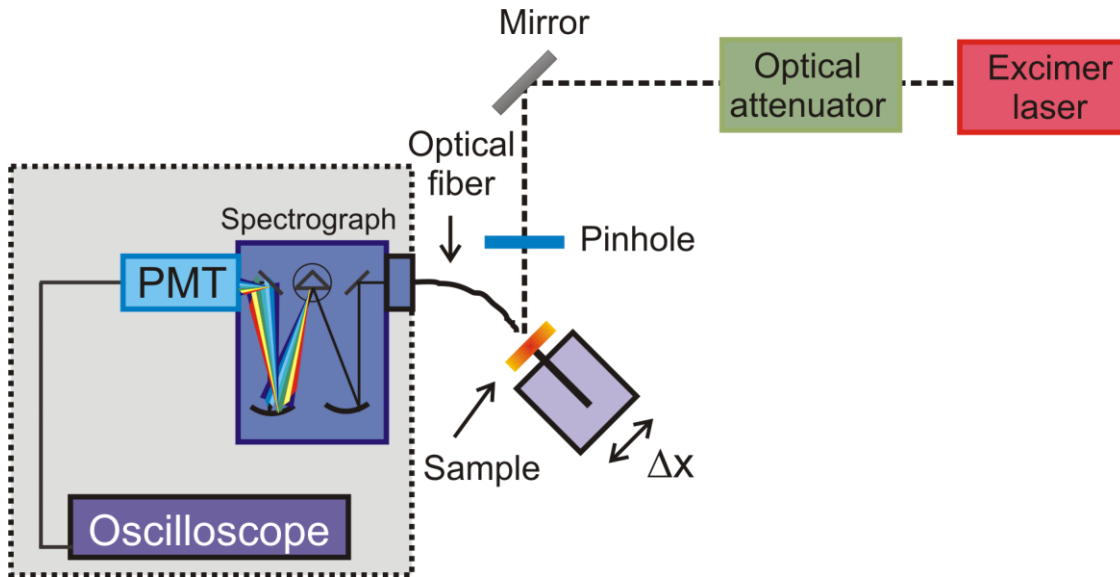


Figura 15. Diagrama de la instrumentación de la técnica TRPL [20].

En la técnica de TRPL, se utilizó láser excímero con  $\lambda=248$  nm a 5 Hz con duración de pulso de 20 ns y energía de 20 mJ. Se utilizó un atenuador para disminuir la energía incidente sobre la muestra y evitar daños. El láser es colimado por un diafragma y se hace incidir en ángulo sobre la película. La muestra es excitada y la señal es detectada por un monocromador. En primera instancia, se utilizó un tubo fotomultiplicador sincronizado con la señal de láser a través de un osciloscopio. Este sistema que permite detectar señales en tiempos cortos (de 5 ns). Una vez sincronizadas las señales, se hacen llegar a una computadora y se analizan los datos. Esta variante permite distinguir los diferentes tiempos de vida media de los mecanismos de recombinación presentes en el material.

Se realizó un segundo análisis de la emisión utilizando una cámara ICCD (por sus siglas en inglés: Intensified Charge Coupled Device). Este sistema de detección es

una cámara intermitente con tiempo de apertura controlable. Este tiempo de apertura se le conoce como “*gate-width*” (gw). Conforme se cierra el gw, la detección será más selectiva, favoreciendo las señales correspondientes a los mecanismos rápidos. En el caso de tener un gw amplio, es posible que se capturen señales correspondientes a más de un mecanismo de recombinación ya que entre más abierta, la señal detectada será la resultante de la suma de las todas las contribuciones. Además, se puede sincronizar la apertura del gw con respecto al inicio del pulso láser. Como se ilustra en la figura 16, el retraso de la apertura del gw implica que se detecta sólo una parte de la señal (zona sombreada) debida a la relajación de la película [20].

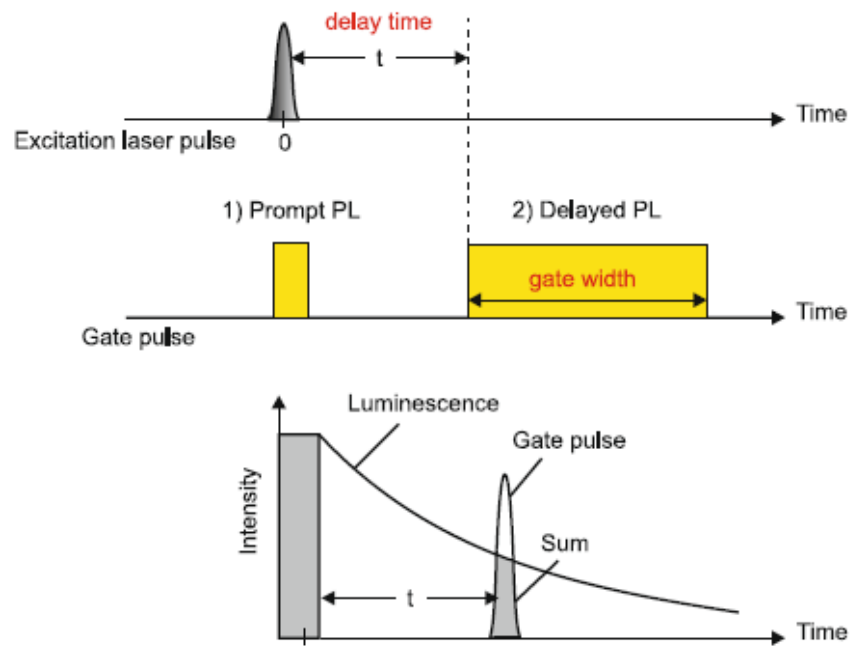


Figura 16. Esquema de detección de señales en TRPL con una ICCD [20].

## 6. Modelos de fotoluminiscencia en nitruro de silicio

En esta sección se presentan los diferentes modelos de recombinación radiativa y no radiativa que pueden presentarse en películas delgadas de nitruro de silicio no estequiométrico. Se explica la teoría del confinamiento cuántico en nanocristales de silicio, así como la fotoluminiscencia a través de estados de defectos en nitruro de silicio. Finalmente, se explica la influencia que la oxidación puede tener en los mecanismos de recombinación.

### a. Mecanismos de recombinación

La razón de recombinación de electrones (o huecos) en un semiconductor determina el tiempo de vida media [21]. Esta razón de recombinación  $R$  depende del mecanismo de recombinación involucrado y sólo es constante bajo condiciones de baja excitación del material. Cuando hay una excitación muy fuerte,  $R$  dependerá de la densidad de estados electrónicos y población de huecos y electrones. Generalmente, en estos casos  $R$  es una función no-lineal. Sin embargo, en el caso de recombinación radiativa,  $R$  es constante.

La figura 17 ilustra los mecanismos de recombinación que se discuten a continuación:

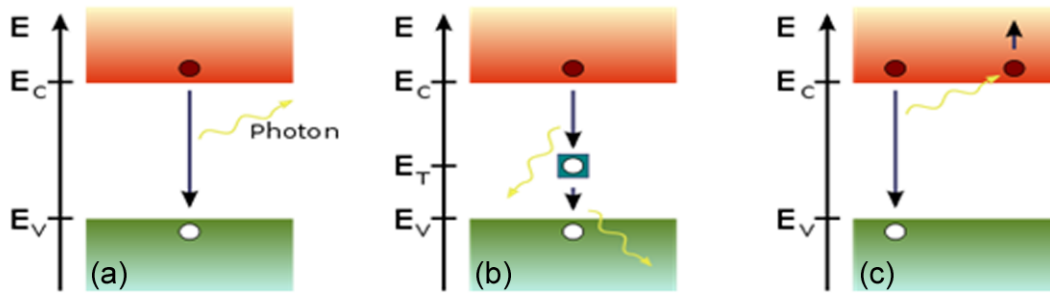


Figura 17. Mecanismos de recombinación: (a) radiativa, (b) SRH y (c) Auger

### i) Recombinación Radiativa

Este mecanismo ilustrado en la figura 17(a) consiste en la recombinación del electrón con un hueco liberando el exceso de energía como un fotón. Al momento de relajarse, el electrón con una energía  $E_c$  se recombina con un hueco con energía  $E_v$ , emitiendo un fotón con energía igual a la diferencia  $E_g = E_c - E_v$ . La energía que se emite es igual al ancho de banda prohibida (gap,  $E_g$ ), debido a que  $E_v$  y  $E_c$  se encuentran en el nivel máximo de la banda de valencia y el límite inferior de la banda de conducción, respectivamente.

Se ha determinado que la razón de recombinación radiativa está determinada por:

$$R_{PL} = Bnp \quad (12)$$

donde  $B$  es una constante y  $n$  y  $p$  son las concentraciones de electrones y huecos libres, respectivamente.  $B$  depende de si el material es de brecha directa (por ejemplo,  $B=10^{-10}$  cm<sup>3</sup>/s para GaAs) o indirecta ( $B=10^{-15}$  cm<sup>3</sup>/s para silicio), así como de la temperatura, gap, constante dieléctrica del material y masas efectivas

de electrones y huecos. El tiempo de recombinación radiativa está dado entonces por:

$$t_{rad} = \frac{1}{BN} \quad (13)$$

con  $N$  la concentración de portadores libres. Bajo excitación continua, la concentración de pares electrón-hueco foto-generados permanece constante. Pero bajo excitación pulsada, la concentración de pares electrón-hueco decae exponencialmente debido a la recombinación. Este es el principio físico detrás de la técnica de TRPL.

## ii) **Recombinación SRH**

El mecanismo conocido como Shockley-Read-Hall (SRH) ocurre en materiales que tienen defectos en su estructura los cuales pueden ser inducidos intencionalmente o bien, pueden ser defectos intrínsecos del material. El silicio altamente impurificado tiene una gran cantidad de defectos distribuidos uniformemente en el material, que se pueden representar como estados permitidos introducidos entre las bandas de valencia y conducción.

Este mecanismo de recombinación consiste en que el electrón excitado con  $E_c$  se recombina a través de los estados introducidos con  $E_T$  por los defectos presentes en el material (ver figura 17(b)), debido a que los electrones o huecos quedan



capturados en ese estado intermedio y la recombinación se da en 2 pasos. Hay 4 transiciones fundamentales asociadas a la recombinación SRH [22]:

1. Un electrón en la banda de valencia con  $E_v$  es excitado pasando a un defecto vacío con  $E_T$ .
2. Un electrón en el defecto con  $E_T$  es emitido a la banda de conducción con  $E_c$ .
3. Un hueco en la banda de valencia con  $E_v$  es atrapado en un defecto lleno con  $E_T$ .
4. Un hueco con  $E_T$  es emitido a la banda de valencia con  $E_v$ .

La razón de recombinación SRH, no es constante y depende de la concentración de defectos ( $N_T$ ), de las secciones eficaces de captura ( $\sigma$ ) de electrones y/o huecos en las trampas, de la energía del nivel de defecto ( $E_T$ ) introducido en medio del gap, de las concentraciones de electrones y huecos y su velocidad térmica ( $v_{th}$ ) y, por supuesto, de la temperatura del material. A partir de  $R_{SRH}$ , se ha obtenido que el tiempo de recombinación a través de este mecanismo es

$$t_{SRH} = \frac{1}{\sigma N_T v_{th}}, \quad (14)$$

por lo tanto, dependerá fundamentalmente de la sección eficaz de captura, la concentración de defectos y la velocidad térmica de electrones y/o huecos.

Hay dos tipos de defectos SRH: los que actúan como trampas y los que pueden ser centros de recombinación (radiativa o no radiativa). Si la energía del nivel

introducido por los defectos  $E_T$  está cerca de cualquiera de las bandas funcionales como trampa y para liberar a los electrones o huecos se requerirá energía adicional (generalmente térmica). Cuando el nivel  $E_T$  está cerca de la mitad del gap, funciona más eficientemente como centro de recombinación.

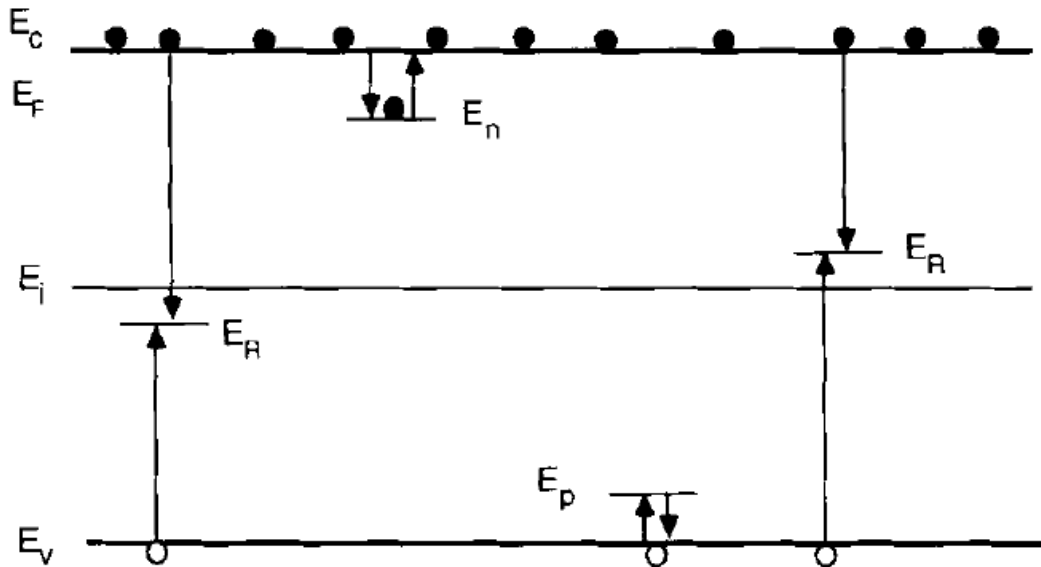


Figura 18: Representación esquemática de defectos SRH que funcionan como trampas de electrones ( $E_n$ ) o huecos ( $E_p$ ) o como centros de recombinación ( $E_R$ ).

### iii) Recombinación Auger

Este mecanismo puede ocurrir cuando los fotones absorbidos tienen energía superior al gap del material. Este tipo de recombinación involucra a 3 partículas, aunque puede haber muchas variantes donde además se involucren fonones y estados de defectos [21]. En el caso más simple, cuando un electrón con  $E_v$  absorbe a estos fotones, llega a niveles con energías superiores a  $E_c$  dentro de la

banda de conducción. Al momento de la recombinación, libera el exceso de energía llegando a  $E_c$  transfiriéndole el exceso de energía a un segundo electrón (figura 17(c)). El primer electrón se recombina llegando a  $E_v$ , recombinándose con el hueco de la banda de valencia, mientras que el segundo electrón disipa la energía generalmente de manera no radiativa.

La recombinación Auger es más probable bajo niveles altos de excitación, pues se generan más pares electrón-hueco y la probabilidad de que ocurran estos procesos con tres partículas incrementa. La razón de recombinación  $R_{Auger}$  varía como  $n^2p$  (para procesos que involucran 2 electrones y un hueco) o como  $np^2$  (2 huecos y un electrón), dependiendo del caso. Esto determina el tiempo de vida media para la recombinación Auger [21]:

$$t_{Auger} = \frac{1}{Cn^2} \quad (15)$$

donde  $C$  es la sección eficaz de transferencia de energía cinética y  $n$  es la concentración de electrones libres en el material. En el caso de que el proceso Auger involucrara la transferencia de energía cinética entre dos huecos, se debe tomar la concentración de huecos  $p$ . Mientras más portadores de carga (electrones o huecos) se generen en el material, el proceso Auger será más prominente.

## b. Teoría de confinamiento cuántico

La teoría de confinamiento cuántico se aplica a semiconductores cuando las dimensiones de estos se reducen a la escala nanométrica. En estos casos, las propiedades ópticas de los materiales (absorción y emisión de luz) dependerán de su tamaño. Los efectos de confinamiento modifican la estructura electrónica del material. Si se tienen dos materiales semiconductores con diferentes brechas prohibidas, se puede considerar que uno de los materiales (el de menor gap) estará confinado por el otro (el de mayor gap). En este caso se considera que un nanocúmulo de silicio con tamaño menor a 10 nm (gap~1.1 eV) está confinado por una matriz amorfa de nitruro de silicio (gap~5 eV).

Cuando los electrones de la capa de valencia del nanocúmulo de Si son excitados, el comportamiento que tienen puede ser análogamente explicado como una partícula en un pozo de potencial [23]. Esto se puede visualizar en la figura siguiente:

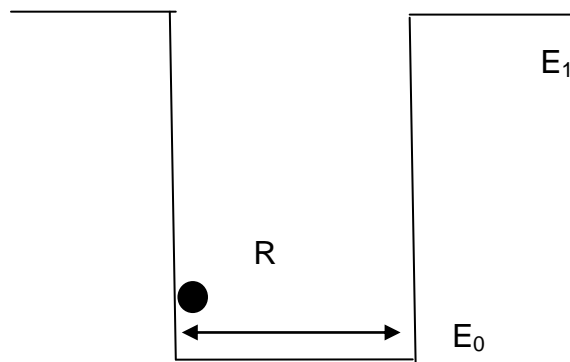


Figura 19. Representacion de pozo de potencial

En este diagrama,  $R$  representa al tamaño del nanocúmulo,  $E_0$  corresponde al gap del Si en bulto y  $E_1$  al gap de la matriz. Como el tamaño del nanocúmulo puede variar, es notorio que el valor de  $R$  en el pozo de potencial también. El ancho del pozo de potencial repercute en el comportamiento de la partícula confinada. La partícula generada por la absorción de la luz (o cualquier otro mecanismo de excitación) está formada por dos componentes (electrón-hueco). La relación entre los radios de Bohr del electrón, del hueco o del excitón completo (par electrón-hueco) y el tamaño de  $R$  determinan el confinamiento. Dependiendo de cuál de las partículas sea confinada, el efecto puede ser fuerte, intermedio o débil (figura 20).

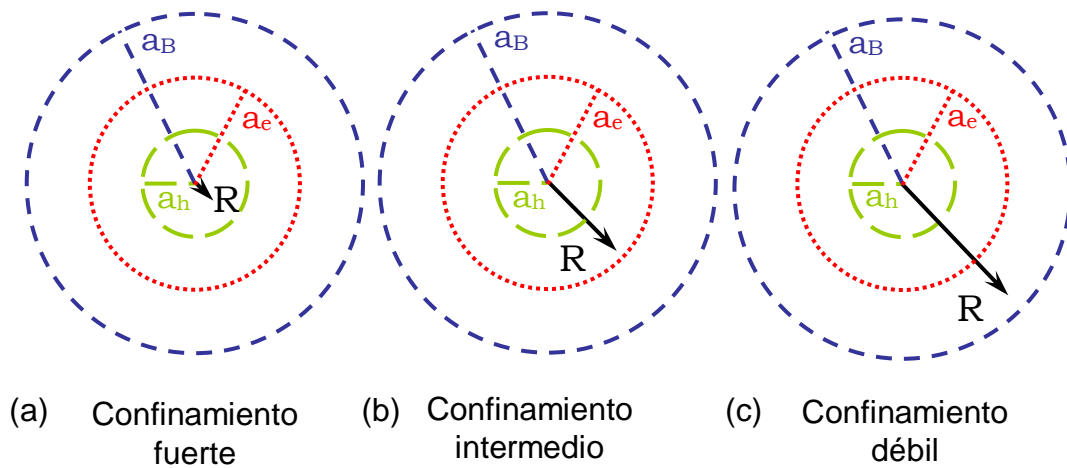


Figura 20. Tipos de confinamiento cuántico.

Para que estos efectos se presenten en el silicio, no basta solamente que las dimensiones sean nanométricas. Es necesario que el nanocúmulo de silicio tenga un radio menor que 5.30 nm. Cuando el radio del nanocúmulo es menor de 2.11 nm tanto el hueco como el electrón son susceptibles al confinamiento. Dicho de otra manera, el tamaño del nanocúmulo es menor que el radio de Bohr del electrón (representado por el círculo rojo de radio  $a_{e^-}$ ) y que el del hueco (círculo

verde de radio  $a_h$ ). Cuando esto sucede el confinamiento se considera como fuerte y ambas partículas son confinadas de manera independiente como dos partículas en un pozo de potencial. Cuando el nanocrystal tiene un radio menor a 3.11 nm (radio de Bohr del electrón), pero mayor a 2.11 nm presenta un confinamiento intermedio. La única partícula que es confinada es el electrón. Por último, un confinamiento débil se presenta cuando el nanocúmulo tiene un radio entre 3.11 y 5.30 nm (radio de Bohr del excitón en silicio). En este intervalo de tamaños, la partícula confinada es el excitón completo que se comporta como una cuasi-partícula hidrogenoide.

Resolviendo la ecuación de Schrödinger para la partícula libre confinada en un pozo de potencial infinito, se obtiene la siguiente relación entre la brecha prohibida del nanocúmulo  $E_g$  y su radio  $R$ :

$$E_g = E_{bulto} + \frac{C}{R^2} \quad (16)$$

donde  $E_{bulto}$  es la energía de la brecha prohibida del material en dimensiones macroscópicas y  $C$  es una constante de confinamiento que depende de la estructura del material (cristalina o amorfa). A este modelo se conoce como modelo EMA (Aproximación de la Masa Efectiva – EMA por sus siglas en inglés), ya que la constante de confinamiento depende de la masa efectiva de la partícula confinada en el material. Investigaciones teóricas reportan que el valor de  $C$  se puede interpretar como la intensidad del confinamiento cuántico (entre mayor sea el valor de  $C$ , el confinamiento en el material es mayor) [23].

El silicio cristalino en bulto, por ejemplo, tiene una brecha prohibida o *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, en estos materiales la eficiencia de emisión es muy pobre ya que la probabilidad de relajación radiativa es muy poca debido a su *gap* indirecto. Esto significa que el mínimo de la banda de conducción y el máximo de valencia no coinciden en el espacio de momentos. Por lo tanto, las transiciones entre las bandas está mediadas por fonones, lo cual disminuye su probabilidad.

De acuerdo al modelo EMA, mientras más pequeños sean los nanocúmulos de silicio (nc-Si), más grande es la energía del *gap* y, en consecuencia, la absorción de luz y la emisión por fotoluminiscencia se encuentra más hacia la zona visible del espectro. Otro efecto importante es que cuando se reducen las dimensiones del silicio se abre la posibilidad de que ocurran transiciones “cuasi-directas” como se muestra en la figura 21, ya que si se confina a las partículas en el espacio real, sus funciones de onda serán más extendidas en el espacio recíproco. Esto aumenta significativamente las probabilidades de recombinación radiativa (fotoluminiscencia) en el material.

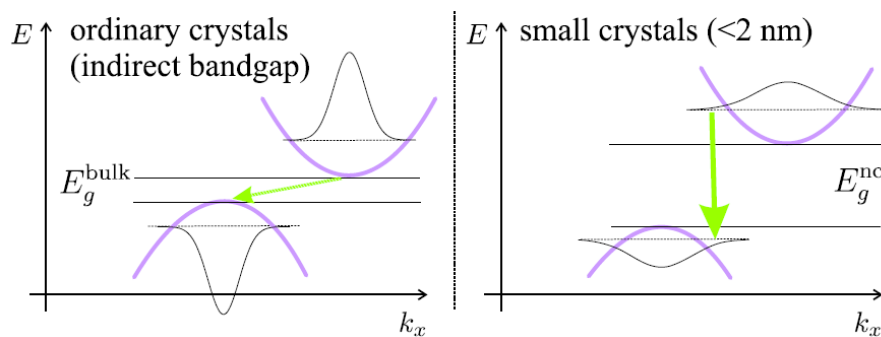


Figura 21. Esquema de transiciones “cuasi-directas” en un semiconductor de *gap* indirecto.

### c. Colas de banda en nitruro de silicio

El fenómeno de fotoluminiscencia es algo que se debe analizar con cuidado ya que fácilmente puede malinterpretarse. Es importante hacer notar que la fotoluminiscencia se puede deber a recombinación radiativa mediante niveles conocidos como “colas de banda”. Estos niveles se introducen en la estructura de bandas del semiconductor amorfo (como el  $\text{SiN}_x$ ) debido al desorden estructural de la red (distribuciones en ángulos y longitudes de enlaces entre los átomos). Se distinguen de los estados de “defectos” como los SRH ya que estos estados son localizados dentro del gap. En la figura 22 se muestra una comparación de la estructura electrónica de un semiconductor amorfo y un semiconductor cristalino. Como se puede observar, en el caso del cristal, los bordes de la banda de valencia y de conducción están bien definidos y los estados de defectos son muy localizados dentro del gap. En el caso del semiconductor amorfo, los límites de las bandas de valencia y de conducción se determinan por el llamado límite de movilidad (líneas punteadas en la figura 22). Los estados en las colas de banda son estados localizados, en cambio, los estados por encima del límite de movilidad son estados extendidos. Los estados de defectos en semiconductores amorfos introducen bandas (más que líneas) en medio del gap.



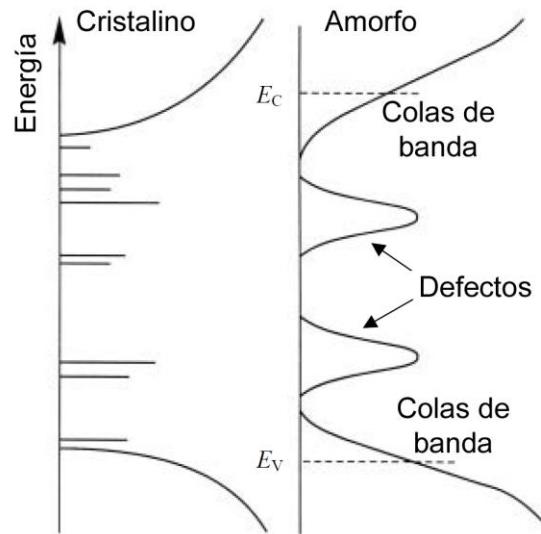


Figura 22. Comparación de la estructura de bandas de un semiconductor cristalino y amorfo.

Las películas delgadas de nitruro de silicio no estequiométrico son amorfas y contienen enlaces débiles de silicio y nitrógeno e inclusive de oxígeno enlazado o intersticial [24], por lo que no se puede descartar a priori una contribución a la fotoluminiscencia relacionada con estados de colas de banda en el nitruro de silicio. De hecho, numerosas observaciones de PL se han atribuido a recombinaciones entre estos estados en aleaciones de  $\text{SiN}_x$  [25-29]. Las características principales que se han observado en estos casos son:

1. El pico de PL se recorre a energías mayores y se ensancha conforme aumenta el contenido de N en las películas.
2. La recombinación radiativa es rápida. El tiempo de decaimiento de PL en estas muestras se ha medido entre 1-10 ns y sigue un comportamiento de exponencial extendida debido a que hay una distribución de tiempos de recombinación.
3. La PL no depende fuertemente de la temperatura en el intervalo de 77-300 K.

La interpretación que se ha dado a estas observaciones experimentales es que a medida que incrementa el contenido de N en el material se incrementa el gap ya que se acerca más al del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que al del Si y esto hace que el pico de PL se corra hacia el azul. Mayor contenido de N también incrementa el grado de desorden en la red. Esto ocasiona que el “ancho” de la cola de banda sea mayor. Este parámetro se conoce como energía de Urbach ( $E_U$ ) y generalmente se estima a partir de medidas de absorción [25]. Conforme incrementa  $E_U$ , incrementa el ancho del pico de PL. Por otro lado, el incremento en el contenido de N en la película inhibe la movilidad de los portadores y aumenta la interacción coulombiana entre electrones y huecos.

En cuanto a la dinámica de recombinación, se asume que los portadores fotogenerados termalizan hacia el límite de movilidad (considerado como el borde de la banda de conducción) de manera ultra-rápida (fs-ps) y luego termalizan más lentamente hacia estados de cola de banda. La recombinación radiativa ocurre cuando los portadores se encuentran en un estado tal que la razón de recombinación radiativa y la razón de recombinación no radiativa son iguales (del orden de ns). Como hay toda una distribución de estados de colas de banda, también habrá una distribución de tiempos de recombinación radiativa lo que origina la observación de un decaimiento de PL de tipo exponencial extendida (figura 23).

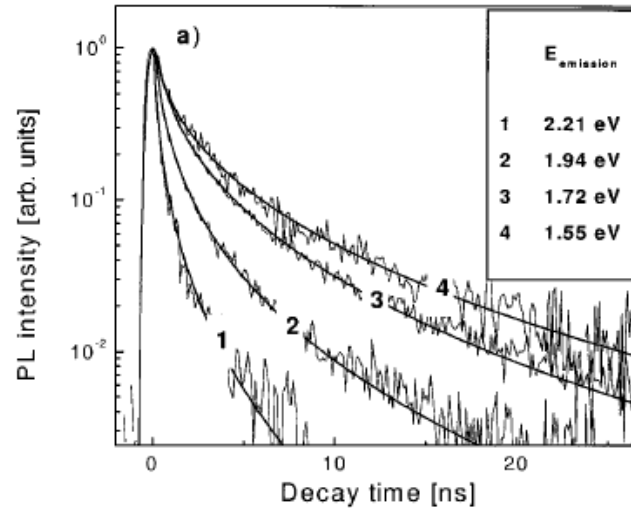


Figura 23. Decaimiento de la PL del tipo exponencial extendida.

En el caso de nc-Si embebidos en  $\text{SiN}_x$ , la estructura y especies en la superficie de nc-Si embebidos en  $\text{SiN}_x$  también son un factor a tomar en cuenta [30]. La pasivación de los nc-Si por medio de diferentes configuraciones de nitrógeno enlazado en la superficie, puede generar niveles de defectos tanto en el gap de los nc-Si como en el gap de la matriz de  $\text{SiN}_x$ . Estos defectos pueden participar de manera importante en el proceso de fotoluminiscencia y se ha calculado que pueden tener tiempos de vida desde ns hasta  $\mu\text{s}$  [30]. La figura 24 muestra una imagen de las diferentes configuraciones de enlaces de N en la superficie de nc-Si y la tabla 5 muestra los tiempos de recombinación radiativa correspondientes.

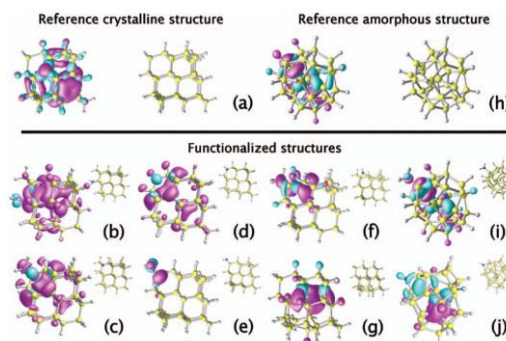


Figura 24. Pasivaciones de nc-Si con nitrógeno. Las descripciones se dan en la tabla 5.

Structure	LDA gap (eV)	Lifetimes (ns)
(a) Si <sub>35</sub> H <sub>36</sub> , reference crystalline structure	3.4	10 <sup>2</sup>
(b) Si <sub>35</sub> H <sub>35</sub> NH <sub>2</sub> , NH <sub>2</sub> substituting H	3.0	10 <sup>3</sup>
(c) Si <sub>34</sub> H <sub>35</sub> N, N substituting SiH	2.8	10 <sup>2</sup>
(d) Si <sub>34</sub> H <sub>34</sub> NH, NH substituting SiH <sub>2</sub>	2.7, 2.9	forbidden, <sup>a</sup> 10 <sup>3</sup>
(e) Si <sub>35</sub> H <sub>34</sub> NH, NH substituting 2H	2.4	10 <sup>2</sup>
(f) Si <sub>35</sub> H <sub>34</sub> NH, Si–NH–Si bridge	2.2	10 <sup>1</sup>
(g) Si <sub>34</sub> H <sub>37</sub> NH, N in the core of the cluster	2.7	10 <sup>2</sup>
(h) <i>a</i> -Si <sub>30</sub> H <sub>22</sub> , reference amorphous structure	2.2	10 <sup>2</sup>
(i) <i>a</i> -Si <sub>30</sub> H <sub>21</sub> NH <sub>2</sub> , NH <sub>2</sub> substituting H	2.1	10 <sup>2</sup>
(j) <i>a</i> -Si <sub>30</sub> H <sub>20</sub> NH, Si–NH–Si bridge	1.8	10 <sup>4</sup>

Tabla 5. Gap y tiempos de recombinaciones radiativas en nc-Si con diferentes pasivaciones [30].

### Influencia de la oxidación

La superficie de los nanocúmulos de silicio es muy susceptible a la oxidación. Los defectos en una matriz de óxido de silicio (SiO<sub>x</sub>) y en la interfaz nc-Si/SiO<sub>x</sub> han sido ampliamente estudiados y se han modelado teóricamente [31-36]. En el caso de la matriz de SiO<sub>x</sub> se han caracterizado principalmente dos bandas de fotoluminiscencia que no exhiben sensibilidad al tamaño de los nc-Si y sí dependen del tratamiento que se lleve a cabo en el material: exposición al ambiente o tratamiento térmico a temperaturas < 700 °C en diferentes atmósferas como N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> o Ar. La primera de estas bandas aparece alrededor de 1.8-1.9 eV (688-652 nm) y la segunda entre 2.7-3.1 eV (450-400 nm). La primera se atribuye a la presencia de vacancias de oxígeno en la interfaz nc-Si/SiO<sub>x</sub> [32, 33] mientras que la segunda se ha relacionado con estados en la interfaz de los nc-Si introducidos por la presencia de enlaces Si-O-Si o Si=O [31, 34, 35]. Es importante

mencionar que estos defectos son estables aún para tratamientos térmicos hasta temperaturas del orden de los 700 °C.

Los efectos debidos a las interfases nc-Si/matriz oxidada también han sido ampliamente estudiados. En particular, la presencia del oxígeno (formando enlaces Si=O) introduce estados dentro del gap que distorsionan la densidad electrónica de manera local y que sirven como trampas. Esto se ilustra en la figura 25 donde se ve la comparación entre pasivación con átomos de H, O y Cl. La pasivación con átomos de H y Cl no afecta tan severamente la densidad de estados ni el gap del nc-Si como la pasivación con átomos de O (o cualquiera que pueda formar un doble enlace en la superficie del nc-Si) [36].

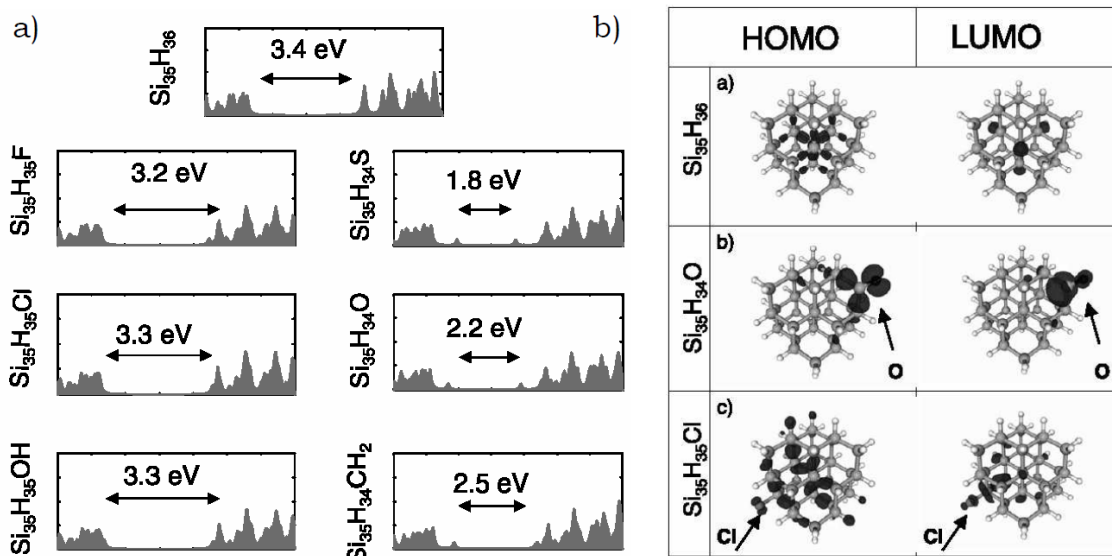


Figura 25. (a) Densidad de estados y (b) orbitales moleculares de nc-Si con diferentes pasivaciones superficiales.

Además, se ha considerado que estos estados pueden generar recombinaciones radiativas y por lo tanto contribuir a la fotoluminiscencia de las películas oxidadas. Los picos de emisión atribuidos a defectos introducidos por estos enlaces están

entre 460 y 476 nm. Una manera esquemática de representar esta transición radiativa se muestra en la figura 26. El enlace sigma es excitado por la absorción de luz. El electrón de ese orbital de valencia pasa a su primer estado excitado (LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital) y al relajarse a su estado base (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital) emite luz con una energía igual a la diferencia LUMO-HOMO.

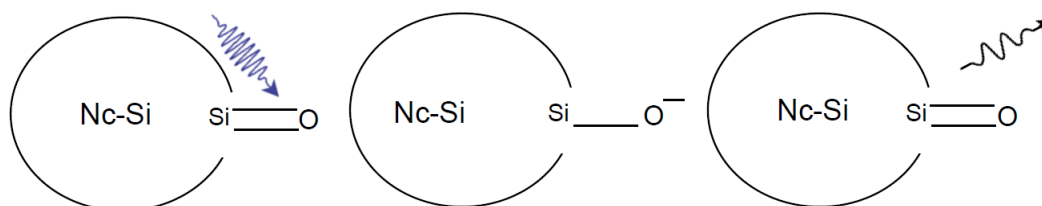


Figura 26. Proceso de absorción y emisión de luz en el enlace Si=O superficial de un nc-Si.

Se ha observado que la influencia del oxígeno es distinta a la del nitrógeno. En el caso del nitrógeno, los estados introducidos en el gap pueden o no reducirlo significativamente como se muestra en la tabla 5. En películas crecidas con bajos flujos de amoníaco (2 o 3 sccm con 40 sccm de nitrógeno) pueden introducirse más defectos, debido a que el nitrógeno no tiene silicio con qué enlazarse. Sin embargo, en el caso del oxígeno, se ha observado que siempre se crean estados fijos dentro del gap, lo cual impide observar el efecto de confinamiento cuántico en nc-Si de tamaños muy pequeños. Esto ocurre porque la recombinación radiativa es a través de estos niveles de defectos como se muestra en la figura 27. Se ha reportado que esto tiene que ver con la resonancia que tiene el doble enlace del Si=O, como se explicó anteriormente [31]. Además esta recombinación siempre ocurre en un tiempo del orden de  $\mu\text{s}$ .

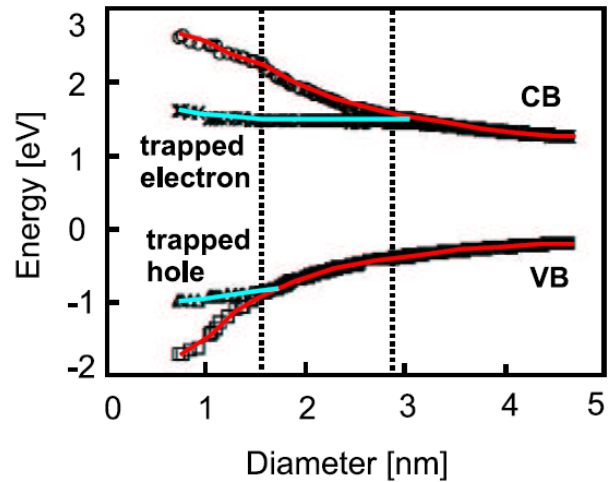


Figura 27. Estados de defectos introducidos en el gap de nc-Si por la oxidación superficial.

La consecuencia directa de esta modificación de la estructura electrónica de los nc-Si producto de la oxidación es que la PL que se observa en estos casos solo llega a la región anaranjada-amarilla del espectro visible. Para nc-Si que no están oxidados se ha llegado a observar en la zona verde-azul (figura 28). Este es el caso más común en nc-Si embebidos en  $\text{SiN}_x$ .

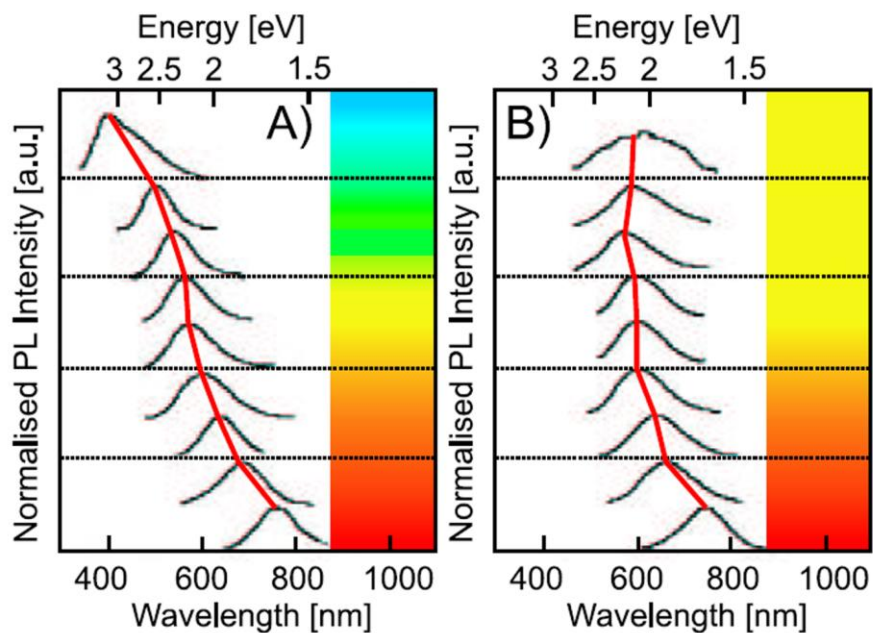


Figura 28. Comparación de espectros de PL de nc-Si sin oxidar (izq) y oxidados

Por último, la recombinación radiativa a través de los llamados niveles profundos del  $\text{SiO}_2$  también puede ser posible [24]. Ésta consiste en transiciones con niveles que están dentro de la banda de valencia o de conducción. En estos casos, la emisión tiene una componente de termalización (o acoplamiento de fonones) más la transición banda-defecto, por lo que su probabilidad es poca.



En esta sección se presentan los resultados obtenidos experimentalmente de las diferentes caracterizaciones mencionadas en el capítulo 5. Primero se presenta el espesor de las películas. Después se analiza la composición de las películas y finalmente se estudian las propiedades luminiscentes como función de la variación de los flujos de amoníaco. También se incluye la discusión de los resultados en términos de los modelos de fotoluminiscencia presentados anteriormente.

Las condiciones de depósito se muestran en la tabla 2 en la sección 4 de esta tesis. La composición final de la película va a depender de las proporciones relativas entre diclorosilano (DCS) y amoníaco ( $\text{NH}_3$ ). Por lo tanto, al variar las tasas de flujo másico de estos gases se puede variar la composición de la película. A tal efecto, en las corridas se varió el flujo de  $\text{NH}_3$  manteniendo los demás parámetros de crecimiento constantes.

### a. Espesor e índice de refracción

Conocer el espesor de una película delgada es fundamental ya que nos permite determinar aspectos importantes como la tasa de depósito (espesor entre el tiempo de depósito), que es un parámetro de particular relevancia en la industria. El espesor es un parámetro muy importante en la determinación de las propiedades ópticas de la película. La reflectancia de la película, la observación de fenómenos de interferencia de Fabry-Perot en la PL [37], la determinación del

coeficiente de absorción, entre otras cosas, dependen del espesor de la película. En una película gruesa (más de 200 nm), son más probables los efectos de interferencia Fabry-Perot y que se incrementen los efectos de dispersión en la superficie pues aumenta la rugosidad. Por otro lado, una película muy delgada (menor a 200 nm) presenta las dificultades inherentes en la medición pues es menos material (lo que genera señales ópticas más débiles) y hay una contribución mayor del sustrato. La calidad óptica dependerá entonces de la homogeneidad en espesor de la película, el cambio de índice de refracción en diferentes zonas del material y la rugosidad superficial de la película.

El espesor de las películas se obtuvo mediante de perfilometría en diversos puntos de la superficie para comprobar su homogeneidad. Después se obtuvo un espesor promedio y la desviación estándar de las medidas. La desviación estándar muestra qué tan homogéneo fue el depósito. Para las aplicaciones industriales se desea que el espesor sea homogéneo en toda la región depositada por lo que esta propiedad también es un factor importante a estudiar en las películas obtenidas en este trabajo. En la figura 29 se muestra el espesor en función del flujo de amoníaco. Las barras de error muestran la desviación estándar de las medidas de espesor.

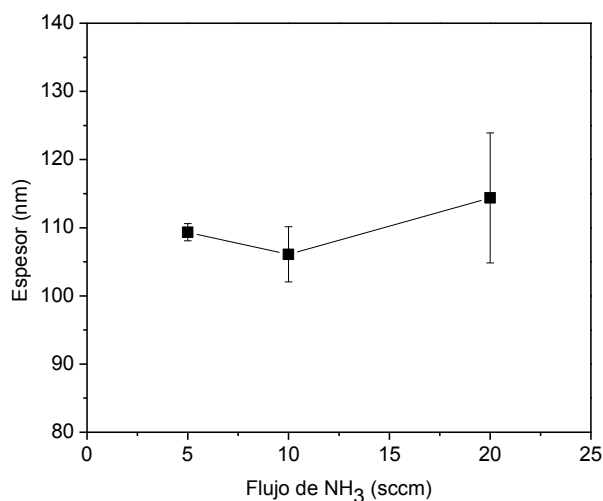


Figura 29. Espesor de las películas depositadas.

Como se observa en la figura 29, se puede considerar que no hay tendencia notable de variación del espesor con el flujo de amoníaco. Por otro lado, la homogeneidad se controla mucho mejor para bajos flujos de amoníaco, como se puede ver a partir de las barras de error. Las tendencias de crecimiento y decrecimiento de la tasa de depósito se pueden explicar en función de la química de depósito detallada en el capítulo 4. Como se describió anteriormente. Sin embargo, como ya se señaló, estos valores están dentro del margen de error.

Varias de las reacciones involucradas en el depósito tienen como producto la eliminación de HCl en forma gaseosa e incorporación de moléculas complejas debido a la interacción DCS-amoniaco (tabla 3). La liberación de HCl durante el proceso de depósito puede actuar como atacante de la superficie de la película y se contrapone al proceso de crecimiento.

En nuestro caso la tasa de depósito varió entre 3.5 y 3.8 nm/min. La baja tasa de crecimiento de la película se puede asociar a la poca presencia de especies reactantes durante el crecimiento. Los flujos de amoniaco que se trabajaron, dan lugar al crecimiento de la película. Sin embargo, el flujo que se manejó de diclorosilano también es de importancia. Puesto que el DCS es el reactivo limitante en estas reacciones, la poca presencia de este gas (5 sccm) puede explicar la baja tasa de crecimiento. En ausencia del DCS requerido se da una disminución de iones silileno y un incremento de los iones  $\text{NH}_2$ , por lo que se inhibe el crecimiento de la película y además pueden quedar enlaces sueltos o débiles en el material. Estos enlaces débiles pueden ser susceptibles a la oxidación o a crear defectos.

La figura 30 muestra el índice de refracción medido por elipsometría de nulidad en función del flujo de amoniaco. Se puede observar que el índice de refracción más bajo lo tiene la película depositada con 10 sccm de amoniaco, mientras que el índice más alto lo tiene la película depositada con 20 sccm de amoniaco. El índice de refracción es más bajo de lo que se espera para películas de nitruro de silicio (mayor a 1.9). Sin embargo, cabe recordar que esta propiedad depende muy sensiblemente de la composición de la película. En particular, si la película es rica en silicio, el índice tenderá a aumentar. Si, por el contrario, la película está oxidada, el índice disminuirá y tenderá a 1.45 que es el índice de refracción del  $\text{SiO}_2$ . En este caso, se confirma esta tendencia del índice de refracción con la composición, como se verá en la sección siguiente.

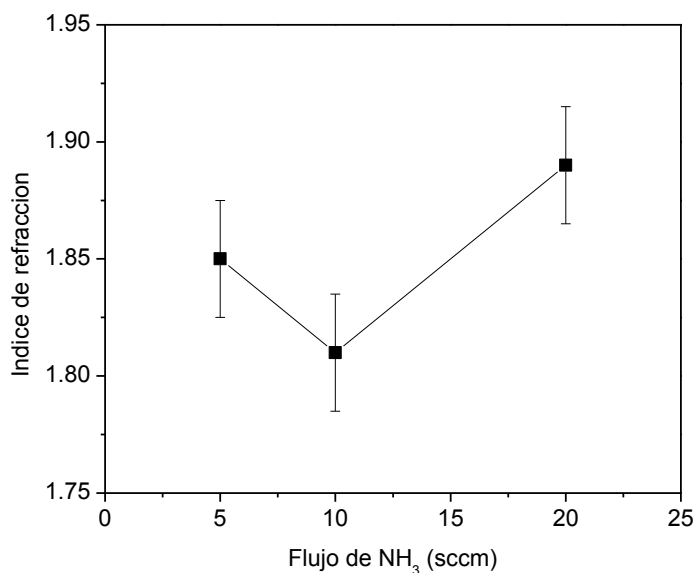


Figura 30. Índice de refracción en función del flujo de amoníaco.

### b. Composición y estequiometría

Conocer la composición química de las películas es importante por varias razones, en particular porque el contenido de silicio determinará las propiedades ópticas como el índice de refracción, la absorción y la fotoluminiscencia. Se debe conocer si las películas quedan más enriquecidas en silicio al variar las razones de flujo de DCS-amoníaco. Esto podría indicar la formación de nanocúmulos para las películas con mayor excedente de silicio con respecto a la película estequiométrica. Como se discutió anteriormente, el tamaño de los nanocúmulos formados dentro de la película es el que determina el tamaño del gap del nc-Si (ecuación 16) y, en consecuencia, la longitud de onda de emisión por fotoluminiscencia.

La composición elemental de las películas se obtuvo en primer lugar con la técnica RBS. La figura 31 muestra un espectro de RBS de la película depositada con 10 sccm de  $\text{NH}_3$  y la simulación del mismo. Este espectro es representativo de las otras dos muestras analizadas en este trabajo.

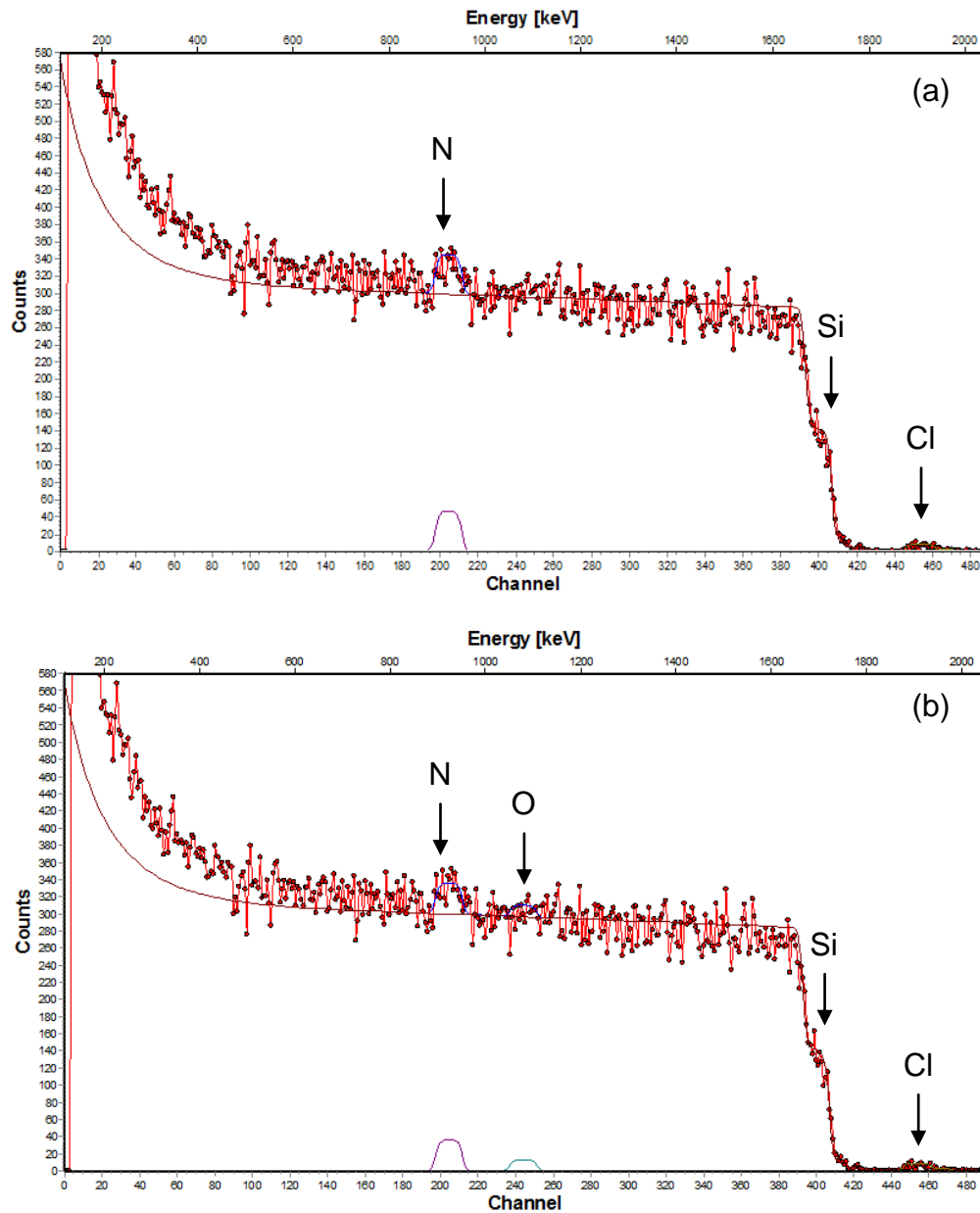


Figura 31. Espectro de RBS con simulación (a) sin oxígeno y (b) con oxígeno en la muestra.

La interpretación por RBS tiene varios factores que se deben tomar en cuenta. En particular, es complicado determinar la cantidad de oxígeno en la muestra. Se hicieron simulaciones del espectro de RBS considerando y sin considerar el oxígeno. En la simulación que se presenta en la figura 31(b) se observó una ligera mejora en el ajuste del espectro. Ambas simulaciones fueron bajo los mismos parámetros de ajuste, exceptuando la concentración de oxígeno. El ajuste de la composición del oxígeno fue complicado, ya que el intervalo de los valores de concentración de oxígeno que daban un buen ajuste del espectro fue muy amplio (0%-25% atómico).

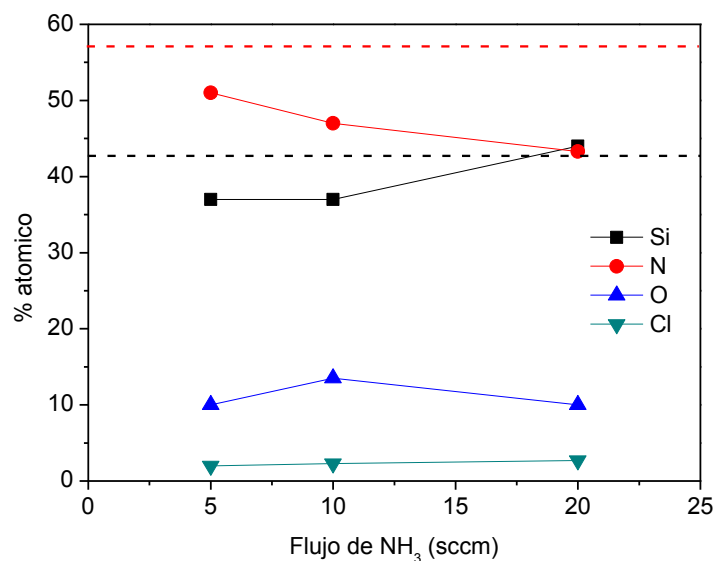


Figura 32. Porcentajes atómicos obtenidos por RBS.

Al hacer las simulaciones, se obtuvieron los porcentajes atómicos correspondientes. La figura 32 muestra la variación de la composición de la película en función del flujo de amoníaco. En la gráfica se observa un incremento del porcentaje atómico de silicio al incrementar el flujo de amoníaco. Las líneas punteadas representan la composición estequiométrica. Se puede observar que el

contenido de N incorporado disminuye conforme aumenta el flujo de  $\text{NH}_3$ , contrariamente a lo que se esperaba. Por otra parte, la concentración de cloro dentro de las películas es menor al 5%. Debido a los problemas de ajuste del espectro, la composición de oxígeno se tomó con base en los resultados de XPS y FTIR que se muestran a continuación. Como el contenido de oxígeno tiene una fuerte influencia en las propiedades ópticas y químicas dentro del material debe ser confirmado por varias técnicas.

Para corroborar la oxidación en las películas, así como su estequiometría, se obtuvieron espectros XPS. La figura 33 muestra la variación de la composición de la película como función del flujo de amoníaco. Nuevamente se representa la composición de la película estequiométrica a través de las líneas punteadas en la figura. Los resultados son similares a lo obtenido por RBS, excepto por la película de 20 sccm de  $\text{NH}_3$  donde el contenido de Si y N son diferentes. Se puede notar que en las películas con 5 y con 20 sccm de amoníaco presentan menor oxidación que la de 10 sccm.



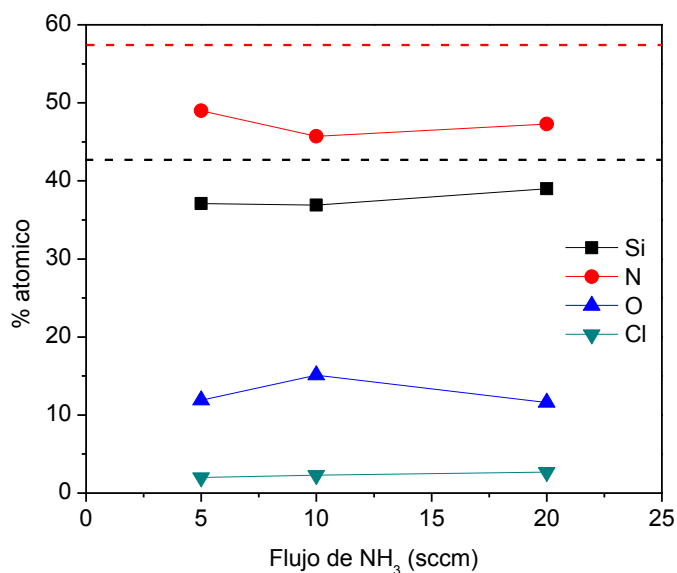


Figura 33. Porcentajes atómicos obtenidos por XPS.

A partir de las composiciones obtenidas por RBS y XPS vemos que tenemos películas delgadas de nitruros de silicio oxidados u oxinitruros de silicio ( $\text{SiN}_x\text{O}_y$ ). Para conocer si las películas son ricas en silicio, se calculó el coeficiente de estequiometría, o la abundancia de silicio en la muestra, como la razón  $w = (\frac{3}{4}[\text{N}] + \frac{1}{2}[\text{O}]) / [\text{Si}]$ , en donde los valores entre corchetes representa la concentración de las especies. En el caso de la película de  $\text{SiN}_x$  estequiométrica  $w = 1$ . Considerando que la película está oxidada y que los átomos de N son reemplazados por O en  $\text{SiN}_x\text{O}_y$ , cuando  $\frac{3}{4}[\text{N}] + \frac{1}{2}[\text{O}] < 1$  la película se considera rica en silicio. En la figura 34 se muestra la variación de  $(\frac{3}{4}[\text{N}] + \frac{1}{2}[\text{O}]) / [\text{Si}]$  con respecto al flujo de  $\text{NH}_3$ . Se puede ver cómo al incrementar el flujo la relación  $(\frac{3}{4}[\text{N}] + \frac{1}{2}[\text{O}]) / [\text{Si}]$  disminuye, por lo tanto la película se enriquece en silicio. Sin embargo, sólo la película depositada con 20 sccm de amoníaco es rica en silicio

de acuerdo con la composición obtenida por RBS. El poco contenido de silicio se puede relacionar con el bajo flujo de DCS durante el depósito. Un aspecto importante para hacer notar es que la composición obtenida por XPS es superficial (a una profundidad ~5 nm) mientras que la composición obtenida por RBS es a lo largo de toda la película e inclusive hasta el sustrato. Por lo tanto, es posible que la detección de oxígeno corresponda al óxido nativo del sustrato de silicio, en cuyo caso se estaría sobre-estimando el contenido de oxígeno en la película.

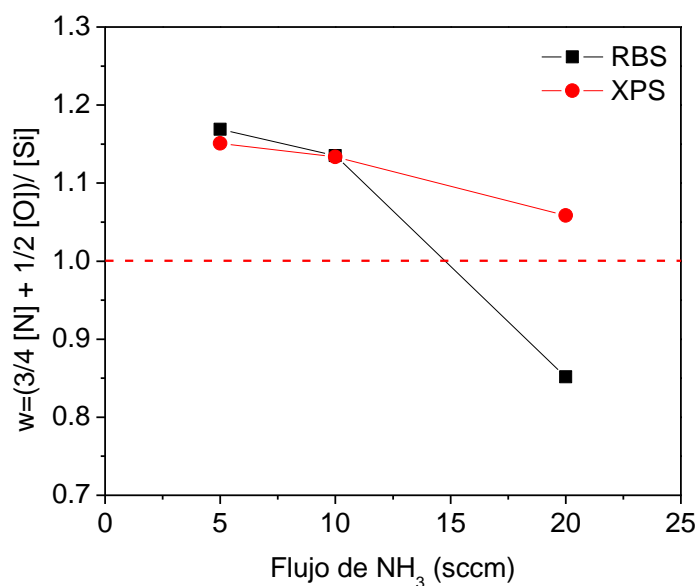


Figura 34. Estequiometría de las películas de acuerdo con RBS y XPS.

Para complementar el análisis de composición se realizó FTIR a las películas. En la figura 35 se muestran los espectros de cada una de las muestras obtenidas. La asignación de bandas se realizó de acuerdo a lo explicado en la sección 5. El cambio más relevante que se puede observar en estos espectros es el grado de oxidación. También salta a la vista que el contenido de hidrógeno enlazado en forma de N-H es muy poco y no se observa Si-H.

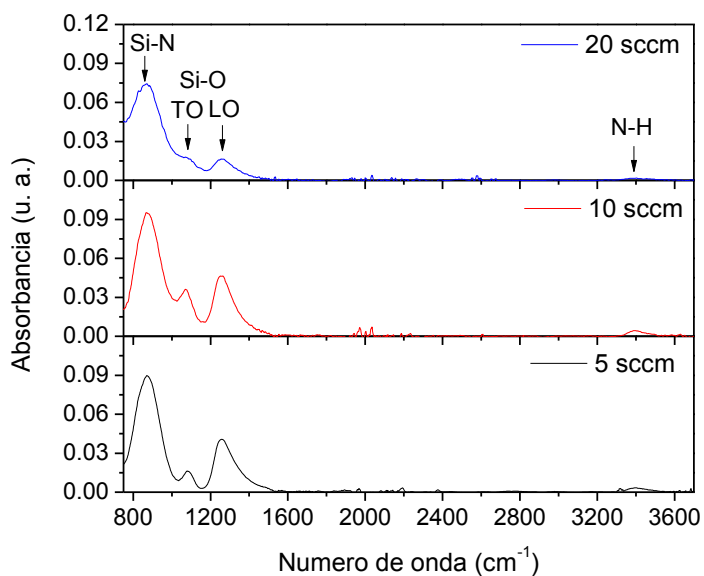


Figura 35. Espectros de FTIR de las películas.

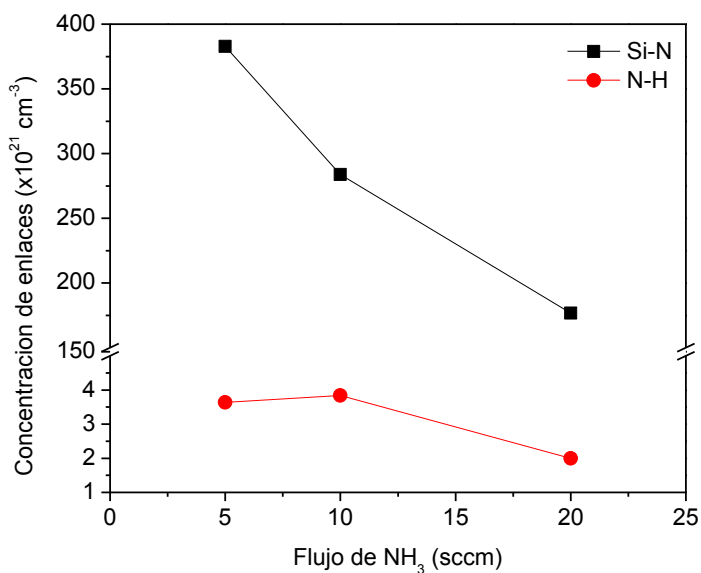


Figura 36. Concentración de enlaces en las películas.

A partir de los resultados obtenidos por FTIR se calculó la cantidad de enlaces presentes Si-N y N-H de acuerdo con la ecuación 2. Estos resultados se presentan en la figura 36. Se puede observar como disminuyen los enlaces Si-N con el

incremento en el flujo de amoníaco. Puede haber dos causas para esta tendencia. Si las películas se van enriqueciendo en silicio, entonces habría una mayor cantidad de enlaces Si-Si en la película, disminuyendo la cantidad de enlaces Si-N. Desgraciadamente, no se pudo observar la vibración de respiración del enlace Si-Si alrededor de  $460\text{ cm}^{-1}$  que podría estar asociada a nc-Si, ya que la sensibilidad del detector está al límite en esa zona y además se superpone con la vibración de balanceo (rocking) del enlace Si-O en ese mismo número de onda [38]. Otra razón para la disminución de enlaces Si-N es la sustitución de éstos por Si-O durante un proceso de oxidación. Nosotros creemos que la disminución observada de la concentración de enlaces Si-N es debida a una combinación de ambos factores.

Estudios previos mencionan que al incrementar la cantidad relativa de hidrógeno en el plasma (por ejemplo, al aumentar el flujo de  $\text{NH}_3$ ) se producen defectos durante el crecimiento, particularmente enlaces sueltos [39]. Estos defectos pueden ser puntos de incorporación del oxígeno al exponer la película al medio ambiente. Esto se puede reforzar con los resultados obtenidos con XPS ya que sí hay una oxidación de la superficie de la película.

Otro punto que es importante destacar es que la concentración de enlaces de hidrógeno en la película es pequeña (del orden de  $10^{21}$ ), casi en el límite de detección de la técnica de FTIR. Por lo tanto, se considera 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 fotovoltaicos. De esta manera se elimina la posibilidad de que estos

enlaces se rompan bajo la exposición prolongada a la luz del sol, degradando el material.

### **c. Fotoluminiscencia**

Una vez que se conoce la composición química de las películas depositadas en función de la variación del flujo de amoníaco, nos interesa conocer sus propiedades ópticas. Como se mencionó anteriormente se pretende estudiar la variación en la fotoluminiscencia y determinar su relación con los resultados mostrados anteriormente. En esta sección se analizará la PL continua.

La figura 37 muestra los espectros de fotoluminiscencia obtenidos de cada una de las películas depositadas con distintos flujos de amoníaco. Se puede apreciar un corrimiento en el pico de emisión. A medida que se incrementa el flujo de amoníaco, el pico de emisión cambia hacia energías mayores (longitudes de onda menores). También se observa un cambio apreciable en la forma y el ancho del pico de emisión. Particularmente en el caso de las muestras depositadas con 10 y 20 sccm de amoníaco se pueden apreciar hombros en el espectro que no se podrían simular a través de una sola función Gaussiana como en el caso de la muestra depositada con 5 sccm de amoníaco.

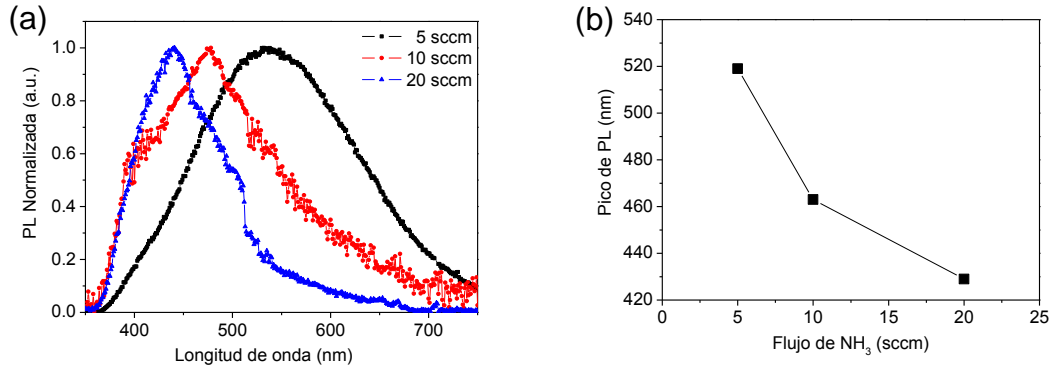


Figura 37. (a) Espectros de fotoluminiscencia de las películas. (b) Corrimiento del pico de fotoluminiscencia en función del flujo de amoniac.

Para profundizar el análisis se realizó una deconvolución de los picos de PL para las muestras depositadas con 10 y 20 sccm de amoniac. En la tabla 6 se muestran las posiciones de los picos de PL de cada una de las deconvoluciones. Cabe resaltar que en la muestra de 10 sccm, que es la más oxidada se muestran dos bandas que se han observado repetidamente en muestras de  $\text{SiO}_x$  alrededor de 470 nm y 600 nm.

Flujo $\text{NH}_3$ (sccm)	Pico 1 (nm)	Pico 2 (nm)	Pico 3 (nm)
5			530
10	401	476	600
20	438	499	550

Tabla 6. Posiciones de los picos de deconvolución.

La emisión de las películas puede atribuirse a diferentes razones. En particular analizaremos tres: confinamiento cuántico en nc-Si, recombinación radiativa a través de niveles de colas de banda en la matriz de  $\text{SiN}_x$  y niveles atribuidos a la oxidación de las películas. Para poder analizar estos mecanismos de manera más

detallada se debe recurrir a un análisis resuelto en tiempo que es lo que se presenta a continuación.



#### **d. Fotoluminiscencia resuelta en tiempo**

El primer análisis que se realizó fue obtener los espectros de PL con diferente tiempo de apertura (gw) de la cámara ICCD, bajo excitación pulsada. La variación de la apertura fue de 100 ns a 1 ms. Se observó que la posición del máximo de PL se corría a menores longitudes de onda conforme aumentaba el tiempo de integración de la ICCD. La variación en la posición de los picos de emisión con respecto al tiempo de apertura se puede observar en la figura 38. La variación más brusca se observa en los primeros 10  $\mu$ s. A partir de este tiempo de apertura, la posición de los picos varía en el orden de 5 nm. Sin embargo, la posición del pico detectada a 100 ns tiene una diferencia en el orden de 20 nm con respecto a la posición del pico detectada a 1 ms, lo cual es un corrimiento apreciable. Esto indica que los mecanismos dominantes en cada caso son diferentes.

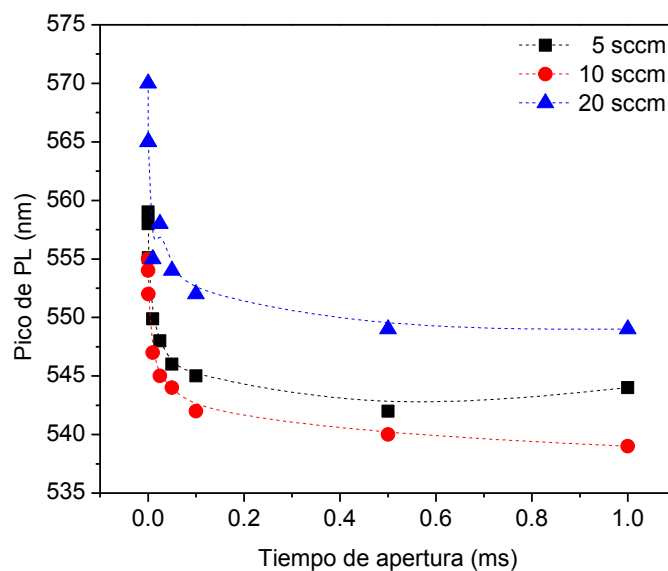


Figura 38. Variación en los picos de emisión con el tiempo de apertura de la ICCD.

Para ilustrar esta diferencia, en la figura 39 se muestran los espectros tomados a 100 ns y a 1 ms de apertura correspondientes a la muestra depositada con 20 sccm de  $\text{NH}_3$ . El espectro tomado con apertura de 100 ns es más ruidoso ya que se detecta menos luz y la razón señal/ruido aumenta. Las flechas indican la posición del máximo de PL para observar el corrimiento del pico con mayor claridad.



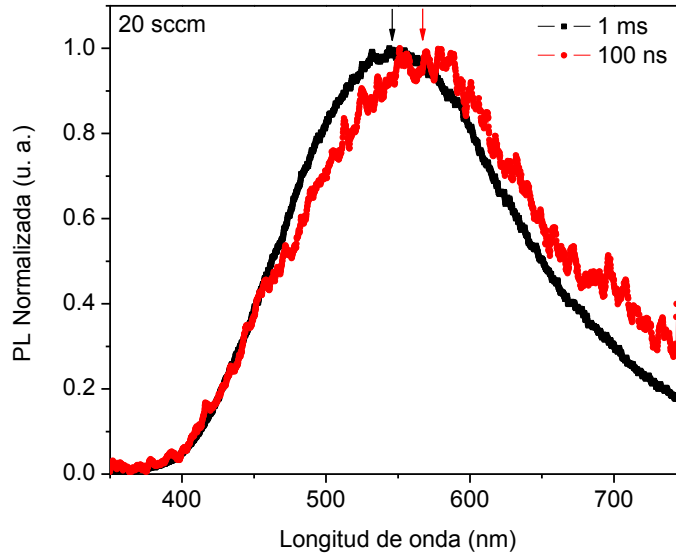


Figura 39. Espectros de PL tomados a diferentes tiempos de apertura de la ICCD.

El segundo análisis que se realizó fue a partir de gráficos de decaimiento de la intensidad de PL a longitudes de onda fija en función del tiempo. Si hubiera únicamente un mecanismo en la recombinación, con tiempo de vida media constante,  $\tau$ , la gráfica de intensidad de fotoluminiscencia ( $I_{PL}$ ) en función del tiempo estaría descrita por la ecuación siguiente:

$$I_{PL} = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (17)$$

donde  $I_0$  es la intensidad inicial, que en nuestro caso fue  $I_0=1$  pues todas las gráficas están normalizadas. Este análisis es para una sola longitud de onda. A partir de las observaciones de fotoluminiscencia previas, tanto en excitación continua como pulsada en función de la apertura de la ICCD (figuras 37 y 39), se escogieron las longitudes de onda de 460 nm y 600 nm para todas las muestras,

así como la posición del pico de PL detectado a 100 ns. Las gráficas del decaimiento de la PL en función del tiempo se muestran en la figura 40.

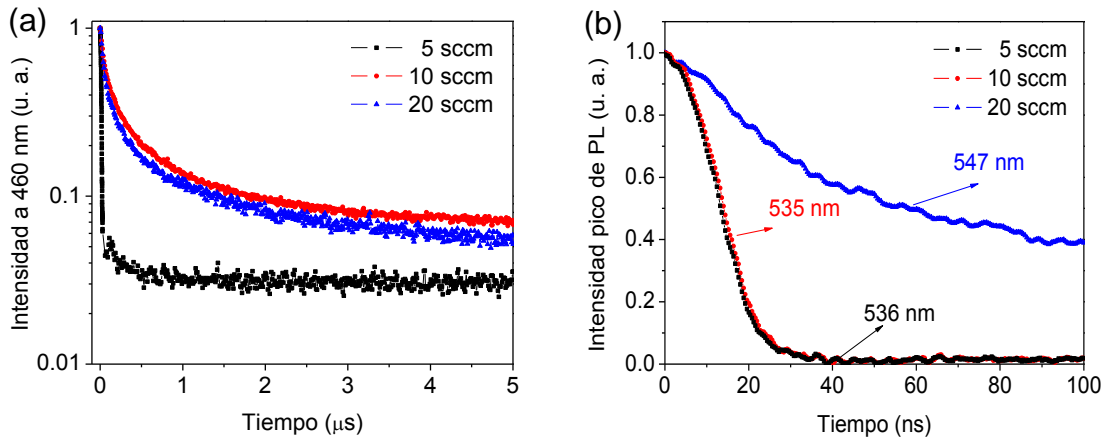


Figura 40. (a) Decaimiento de la PL detectada a 460 nm. (b) Decaimiento de la PL detectada en el máximo de emisión en escala de ns.

Se observaron dos comportamientos principales en el decaimiento de la PL. Un decaimiento exponencial rápido (del orden de ns) descrito por la ecuación 17 y un decaimiento con dos componentes: una rápida y una larga. En la figura 40 se puede ver que la muestra depositada con 5 sccm de amoníaco sólo presenta el decaimiento rápido, tanto a 460 nm, como en su máximo de emisión en 536 nm (y también a 600 nm, aunque no se muestra la gráfica). Por otro lado, las muestras depositadas con 10 y 20 sccm de amoníaco presentan un decaimiento más lento a 460 nm. También se puede ver en la figura 40(a) que el decaimiento no es puramente exponencial pues se vería como una recta en escala logarítmica. La función que describe el comportamiento observado en estos casos es una exponencial extendida dada por:

$$I_{PL} = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^\beta \quad (18)$$

El parámetro  $\beta$  se encuentra entre 0 y 1 y ha sido relacionado con la presencia de una distribución de razones de decaimiento y, por lo tanto, la presencia de diferentes tiempos de recombinación [40]. Particularmente en el caso de nc-Si en  $\text{SiO}_x$ , se asume que la presencia de defectos y la localización de portadores de carga en estas trampas, generan diferentes tiempos de recombinación radiativa y no radiativa. Esto se ha observado experimentalmente como un comportamiento exponencial extendido en el orden de  $\mu\text{s}$ -ms en el sistema nc-Si/ $\text{SiO}_x$  [40, 41].

En nuestro caso se observaron dos comportamientos de exponencial extendida: uno rápido y uno largo. En la tabla 7 se muestran los resultados de los ajustes realizados a todos los resultados de las medidas de TRPL. Como se puede apreciar, en el caso de la muestra depositada con 5 sccm de  $\text{NH}_3$ , todos los decaimientos son exponenciales ( $\beta=1$ ) y están del orden del límite de detección del experimento: 14-19 ns. En el caso de la muestra depositada con 10 sccm, se observa este mismo comportamiento en el pico de PL y a 600 nm, pero en la región azul (460 nm) se observan dos procesos: uno de 94 ns y otro de 14.4  $\mu\text{s}$ , ambos descritos por una exponencial extendida. Finalmente, la muestra depositada con 20 sccm de amoníaco presenta un comportamiento similar al anterior, pero para todas las longitudes de onda estudiadas.

Muestra	$\lambda$ detectada	$\tau_1$	$\beta_1$	$\tau_2$	$\beta_2$
5 sccm	460 nm	$14 \pm 5$ ns	1	-	-
	536 nm	$17 \pm 5$ ns	1	-	-
	600 nm	$19 \pm 5$ ns	1	-	-
10 sccm	460 nm	$94 \pm 5$ ns	$0.54 \pm 0.01$	$14.4 \pm 0.8$ $\mu$ s	$0.37 \pm 0.01$
	535 nm	$16 \pm 5$ ns	1	-	-
	600 nm	$15 \pm 5$ ns	1	-	-
20 sccm	460 nm	$68 \pm 5$ ns	$0.54 \pm 0.01$	$1.0 \pm 0.2$ $\mu$ s	$0.25 \pm 0.01$
	547 nm	$57 \pm 5$ ns	$0.52 \pm 0.01$	$2.3 \pm 0.4$ $\mu$ s	$0.29 \pm 0.01$
	600 nm	$40 \pm 5$ ns	$0.53 \pm 0.01$	$2.8 \pm 0.6$ $\mu$ s	$0.17 \pm 0.01$

Tabla 7. Tiempos de decaimiento ajustados a partir de los resultados de TRPL.

A partir de estos resultados se puede inferir que las muestras depositadas a 5 y 10 sccm de nitrógeno tienen recombinación a través de estados de colas de banda como las observadas en otras muestras de SiN<sub>x</sub> ricas en nitrógeno [25-29]. Incluso el corrimiento del pico como función del gw se ha observado en este tipo de muestras y se atribuye a una combinación entre el tunelamiento de los portadores dentro de los mismos estados de colas de banda y la interacción Coulombiana entre electrones y huecos [42]. También el tiempo de recombinación radiativa del orden de ns y el comportamiento de exponencial extendida se han observado en estos casos. Por otro lado, se ha observado que la presencia de oxígeno no modifica las propiedades de PL de muestras de SiN<sub>x</sub>, por lo que también se ha asignado esta misma explicación para muestras de SiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> [42]. Todo esto contribuye a atribuir la PL de estas muestras a recombinación entre estados de cola de banda en nuestras muestras.

La muestra depositada con 10 sccm tiene un comportamiento similar a los observados en muestras de  $\text{SiO}_x$ , ya que presenta el tiempo de decaimiento más largo (14.4  $\mu\text{s}$ ) y se observó una contribución apreciable en la región de 460-475 nm. Esto aunado al hecho de que es la muestra que presenta más oxidación, soporta la evidencia de que esa contribución al espectro de PL proviene de recombinación a través de trampas de oxígeno del tipo Si=O.

Por último, la muestra depositada con 20 sccm de amoníaco presenta una dinámica de PL muy distinta a las otras. Para comenzar, es la única muestra rica en silicio de acuerdo con RBS, por lo que podría tener nc-Si en ella. La PL de esta muestra se podría explicar como resultado de confinamiento cuántico en nc-Si con influencia de estados de oxidación en la superficie. Esto correlaciona bien con los tiempos de recombinación medidos, ya que la recombinación del orden de ns podría ser producto de recombinación excitónica y la recombinación de  $\mu\text{s}$  podría ser producto de recombinación a través de estados Si=O en la superficie, o incluso algunas configuraciones de enlaces de nitrógeno superficial que tienen tiempo de recombinación largo. Sin embargo, hay autores que afirman que también la existencia de zonas ricas en N y zonas ricas en Si en una muestra de  $\text{SiN}_x$  se puede explicar a través del modelo de colas de bandas sin necesidad de recurrir al modelo de confinamiento cuántico [26]. De cualquier manera, se requieren más estudios en muestras ricas en silicio para poder discutir más sobre el tema.

## 7. Conclusiones

Se depositaron películas delgadas de nitruro de silicio sobre sustratos de silicio y cuarzo. Las películas mostraron enriquecimiento de silicio al variar el flujo de amoníaco. Las muestras muestran una oxidación que puede afectar las propiedades ópticas de las películas. La incorporación de oxígeno es posible que haya sido al momento de estar en contacto con el ambiente.

Se observó un corrimiento del pico de PL hacia el azul conforme se incrementó el flujo de amoníaco, al medirse en el régimen de excitación continua.

En el estudio de la dinámica de relajación radiativa se observó que el pico de PL se corre hacia menores longitudes de onda conforme aumenta la diferencia temporal entre excitación y detección (gw de la ICCD). Esto ha sido atribuido a tuneo entre estados de cola de banda en muestras de  $\text{SiN}_x$ .

El decaimiento de la PL en función del tiempo también es consistente con la recombinación a través de estados de cola de bandas en nitruro de silicio, tanto en el tiempo de recombinación del orden de ns, como en el comportamiento de exponencial extendida.

Se observó una contribución entre 460-475 nm que se atribuye a recombinación a través de estados de oxidación de tipo Si=O por la posición espectral y el tiempo de recombinación del orden de  $\mu\text{s}$ . Esto fue particularmente notable en la muestra más oxidada (10 sccm).

La única muestra que resultó rica en silicio (20 sccm) presenta una dinámica de recombinación completamente distinta a las otras dos. Esta muestra podría tener nc-Si y la PL podría ser debida a recombinación radiativa por confinamiento cuántico. También habría una contribución de la oxidación en esta muestra atribuida a enlaces Si=O en la superficie de los nc-Si.

## 8. Bibliografía

- [1] C. Honsberg, S. Bowden, "PV CDROM", <http://pveducation.org/pvcdrom>
- [2] H.-J. Frencck, "Silicon nitride thin films in  $\mu\text{c}$  silicon solar cell production", Photovoltaics International, Agosto (2008) p. 53.
- [3] E. Y. Wang, F. T. S. Yu, V. L. Sims et al., "Optimum Design of Anti-reflection coating for silicon solar cells", 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, (1973) p. 168.
- [4] C. Strümpel, M. McCann, G. Beaucarne et al., "Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency – An overview of available materials", Solar Energy Materials & Solar Cells, 91 (2007) p. 238.
- [5] A. D. Yoffe, "Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems", Advances in Physics, 51 (2002) p. 799.
- [6] C. Strumpel, M. J. M Cann, G. Beaucarne et al., "Enhancing Silicon Solar Cell Efficiency by Modifying the Solar Spectrum", Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (2006) p. 87.
- [7] H. Riveros, J.C. Alonso, M. Escalante et al., "Crecimiento de Cristales Artificiales y Minerales", Sociedad Mexicana de Cristalografía, (1997).
- [8] G. Santana, B. M. Monroy, A. Ortiz, et al., "Influence of the surrounding host in obtaining tunable and strong visible photoluminescence from silicon nanoparticles", Applied Physics Letters, 88 (2006) p. 041916.
- [9] B. M. Monroy, G. Santana, A. Benami, et al., "Photoluminescence of As-Grown Silicon Nanocrystals Embedded in Silicon Nitride: Influence of Atomic Hydrogen Abundance", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 9 (2009) p. 2902.
- [10] A. A. Bagatur'yants, K. P. Novoselov, A. A. Safonov, et al. "Silicon nitride chemical vapor deposition from dichlorosilane and ammonia: theoretical study of surface structures and reaction mechanism", Surface Science, 486 (2001) p. 213.
- [11] Monroy Peláez, Betsabeé Marel. Tesis de doctorado. Obtención de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio: caracterización y estudio de fotoluminiscencia, 2011
- [12] R. T. Morrison, R. N. Boyd, "Organic Chemistry", 6th Edition, Prentice Hall, (1992).
- [13] B. C. Smith, "Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy", CRC Press, (1996).
- [14] Jo E. Olsen, F. Shimura, "Infrared reflection spectroscopy of the  $\text{SiO}_2$ -silicon interface", Journal of Applied Physics, 66 (1989) p. 1353.
- [15] Y. J. Chabal, K. Raghavachari, X. Zhang et al "Silanone ( $\text{Si}=\text{O}$ ) on  $\text{Si}(100)$ : intermediate for initial silicon oxidation", Physical Review B, 66 (2002) p. 161315(R)
- [16] M. Lipiński, "Silicon nitride for photovoltaic application", Archives of Materials Science and Engineering, 46 (2010) p. 69.
- [17] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet, "Backscattering Spectrometry", Academic Press, (1978).
- [18] J.C. Vickerman, "Surface Analysis: The principal techniques", John Wiley and Sons, (1997).



- [19] H. G. Tompkins, W. A. McGahan, "Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: A User's Guide", John Wiley & Sons Inc., New York, (1999).
- [20] M. Fox, "Optical properties of Solids", Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press, (2001).
- [21] C. Sánchez-Aké *et al.* International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum (2010)
- [22] R.K. Ahrenkiel, M.S. Lundstrom, "Minority carriers in III-V semiconductors: Physics and applications", Semiconductors and Semimetals Vol. 39, Academic Press, (1993).
- [23] Robert Entner, "Modeling and Simulation of Negative Bias Temperature Instability", Tesis de Doctorado, Technischen Universität Wien, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/entner/node11.html>, (2007)
- [24] P. F. Trwoga, A. J. Kenyon, C. W. Pitt, "Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters", Journal of Applied Physics, 83 (1998) p. 3789.
- [25] T. Bakos, S. N. Rashkeev, S. T. Pantelides, "Optically active defects in SiO<sub>2</sub>: The nonbridging oxygen center and the interstitial OH molecule", Physical Review B, 70 (2004) p. 075203.
- [26] F. Giorgis, C. Vinegoni, L. Pavesi, "Optical absorption and photoluminescence properties of a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>:H films deposited by plasma-enhanced CVD", Physical Review B, 61 (2000) p. 4693.
- [27] M. Wang, M. Xie, L. Ferraioli *et al.*, "Light emission properties and mechanism of low-temperature prepared amorphous SiN<sub>x</sub> films. I. Room-temperature band tail states photoluminescence", Journal of Applied Physics, 104 (2008) p. 083504.
- [28] S-Y. Lin, "Electronic defect states of amorphous silicon nitride", Optical Materials, 23 (2003) p. 93.
- [29] S. V. Deshpande, E. Gulari, S.W. Brown *et al.*, "Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition", Journal of Applied Physics, 77 (1995) p. 6534.
- [30] H. Kato, "Optical and electrical properties of structural defects in amorphous silicon oxynitride and silicon nitride films", Tesis de Doctorado, Graduate School of Science and Engineering, Waseda University, (2003).
- [31] L. Dal Negro, J. H. Yi, L. C. Kimerling *et al.*, "Light emission from silicon-rich nitride nanostructures", Applied Physics Letters, 88 (2006) p. 183103.
- [32] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet *et al.*, "Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen", Physical Review Letters, 82 (1999) p. 197.
- [33] Y.C. Fang, Z.J. Zhang, M. Lu, "Room temperature photoluminescence mechanism of SiO<sub>x</sub> film after annealing at different temperatures", Journal of Luminescence, 126 (2007) p. 145.
- [34] X.P. Zhu, T. Yukawa, M. Hirai *et al.*, "Defect-related photoluminescence of silicon nanoparticles produced by pulsed ion-beam ablation in vacuum", Applied Surface Science, 242 (2005) p. 256.

- [35] J. Kōga, K. Nishio, F. Yonezawa et al., "Theoretical study on the relation between structural and optical properties in Si nanostructures", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 15 (2002) p. 182.
- [36] M. Luppi, S. Ossicini, "Ab initio study on oxidized silicon clusters and silicon nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>: Beyond the quantum confinement effect", *Physical Review B*, 71 (2005) p. 035340.
- [37] A. Puzder, A.J. Williamson, J. C. Grossman et al., "Passivation effects of silicon nanoclusters", *Materials Science and Engineering B*, 96 (2002) p. 80.
- [38] T.G. Lee, W. N. Kang, Y.J. Park et al., "Fabry-Perot Interference Characteristics of the Photoluminescence in Nanoclustered SiN<sub>x</sub>:H Thick Films", *Journal of the Korean Physical Society*, 50 (2007) p. 581.
- [39] I. Montero, L. Galin, O. Najmi et al., "Disorder-induced vibration-mode coupling in SiO<sub>2</sub> films observed under normal-incidence infrared radiation", *Physical Review B*, 50 (1994) p.4881.
- [40] B.M. Monroy, G. Santana, J. Fandiño et al., "Growth of silicon nanoclusters on different substrates by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6 (2006) p. 3752.
- [41] O. Guillois, N. Herlin-Boime, C. Reynaud et al., "Photoluminescence decay dynamics of non-interacting silicon nanocrystals", *Journal of Applied Physics*, 95 (2004) p.3677.
- [42] C. Delerue, G. Allan, C. Reynaud et al., "Multiexponential photoluminescence decay in indirect-gap semiconductor nanocrystals", *Physical Review B*, 73 (2006) p. 235318.
- [43] H. Kato, N. Kashio, Y. Ohki et al., "Band-tail photoluminescence in hydrogenated amorphous silicon oxynitride and silicon nitride films", *Journal of Applied Physics*, 93 (2003) p. 239.