



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES ÓPTICAS DE
NANOCÚMULOS DE SILICIO EMBEBIDOS EN
PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE SILICIO
CLORADO”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

P R E S E N T A

M. en C. ARTURO RODRÍGUEZ GÓMEZ

Tutor: Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón
Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM



México, D.F.

Enero 2013



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.

A Dios.

**A la Santísima Virgen
de San Juan de los
Lagos.**

A mis amados padres.

Agradecimientos

Le agradezco infinitamente a la Virgen de San Juan de los Lagos, quien siempre ha intercedido por mí para ayudarme a salir adelante en múltiples y diversos aspectos de mi vida.

A mis padres, porque me han dado un impulso excepcional para poder hacer lo que he querido de mi vida, siempre con amor, siempre con respeto, siempre con consideraciones, siempre con generosidad; es realmente halagador ser su hijo y saberme tan querido. Sépanse totalmente correspondidos.

Al doctor Juan Carlos Alonso Huitrón, mi tutor y al cual considero uno de mis mejores amigos, por ser un mentor muy paciente, dedicado y sobre todo generoso con todos sus conocimientos, no sólo los relativos a este proyecto sino también a los del día a día.

Le agradezco a todos los miembros de mi familia, ya que siempre he sonreído mucho a su lado y he disfrutado que sean todos parte de mi vida.

A mi abuelo paterno, Eusebio Rodríguez Román, primero por heredarme este apellido tan común, pero tan especial para mí y del que me siento muy orgulloso y segundo por ser una persona digna de admiración, trabajadora y luchador incansable en la vida; en resumen alguien que me enseñó a disfrutar la vida como él la disfruta.

A mi abuela materna, Marta Murat Vilchis porque al verla estudiar con el único y sincero objetivo de aprender, solamente por el amor a saber cada día más, me inspiró a querer hacer lo mismo.

A los miembros de mi comité tutorial, Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre y a la Dra. María Elena Sánchez Vergara por sus valiosas aportaciones al desarrollo de este proyecto y en especial a la Dra. Sánchez quien hace tiempo me aconsejó y me motivó para que decidiera estudiar un posgrado.

A todos mis amigos, a todos sin excepción alguna y lo hago sin poner nombres porque no me gustaría que la memoria me traicione y dejar a alguno fuera de este sincero agradecimiento por ayudarme a lo más importante en la vida, ser feliz.

A mi Brodo Shuster, que es de las pocas personas menores (en edad) que yo a las cuales admiro, respeto y quiero mucho, aparte de pasarla siempre bien en su compañía.

A mis sinodales Dr. Emmanuel Haro Poniatowski, Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, Dr. Roberto Ortega Martínez, Dr. Aarón Sánchez Juárez y Dra. Betsabeé Marel Monroy Peláez, por su tiempo y dedicación para la revisión de esta tesis.

Al IIM-UNAM y al posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por la educación que he obtenido en estas maravillosas instalaciones.

Al Ing. Camacho por todo el apoyo técnico brindado en la reparación de equipos de RPECVD.

Al Fis. Lázaro Huerta por su valiosa ayuda en la caracterización por XPS.

A Esther e Isabel, que en ocasiones me llamaron la atención pero siempre fueron excelentes personas, que hacen con amor y gusto su trabajo y que por lo tanto ayudan muchísimo.

Al CONACyT mi eterno agradecimiento por la beca número 203324 que me permitió realizar mis estudios de doctorado con solvencia y dedicación.

Al proyecto PAPIIT-UNAM número IN115711 por el financiamiento otorgado a este proyecto de investigación.

Al Arq. Diego Quiterio por la ayuda en la preparación de muestras HRTEM.

Al Fis. Roberto Hernández Reyes por su excelso apoyo en la caracterización por HRTEM.

Resumen

La revolución en la fotónica del silicio, depende en gran medida de la alta reproducibilidad, de la gestión de todos los parámetros involucrados en la fabricación de estructuras luminiscentes a base de silicio y de una clara comprensión de los fenómenos que generan luminiscencia y sus características particulares.

En el presente trabajo se depositaron películas delgadas de nanocúmulos de silicio embebidos en una matriz de nitruro de silicio clorado mediante un sistema RPECVD, y se obtuvieron condiciones de alta reproducibilidad. Con estas películas, se estudió el comportamiento de los espectros de fotoluminiscencia (FL) y absorción óptica en función del tamaño promedio de nanocúmulos y se modeló un mecanismo de absorción-emisión para estas estructuras; así mismo se llevó a cabo un estudio de la influencia del espesor de película en la intensidad y características de la FL.

Se encontró que la FL en estas estructuras es generada por fotoexcitación de electrones desde la cola de banda de valencia de la matriz de nitruro de silicio clorado ($\text{SiN}_x\text{:Cl}$) hacia la cola de banda de conducción de $\text{SiN}_x\text{:Cl}$ y hacia la banda de conducción de los nanocúmulos de silicio (Si-QDs), seguida por una relajación y transferencia de portadores de carga de la matriz $\text{SiN}_x\text{:Cl}$ hacia el Si-QDs y finalmente la recombinación radiativa electrón-hueco entre las bandas de conducción y valencia de Si-QDs; estos mecanismos de FL explican de manera convincente el gran corrimiento Stokes de absorción/emisión que han sido experimentalmente observado en estas películas. Finalmente se observaron dos fenómenos: A) la aparición de múltiples picos en los espectros de fotoluminiscencia se relaciona con efectos de interferencia de emisión constructiva-destructiva generados por un mayor espesor de película; y B) existe un crecimiento no lineal mínimo de la fotoluminiscencia integrada con respecto al aumento de espesor de las películas.

Índice

I. INTRODUCCIÓN.....	1
I.1 BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS DE LA SECCIÓN I.....	5
II. OBJETIVOS	10
II.1 OBJETIVO GENERAL.....	10
II.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
III. ORÍGENES DE LA FOTOLUMINISCENCIA EN ESTRUCTURAS CON NANOCÚMULOS DE SILICIO.	12
III.1 EFECTO DE CONFINAMIENTO CUÁNTICO.....	12
III.2 PASIVACIÓN PERIFÉRICA DEL NANOCÚMULO.....	18
III.3 BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS DE LA SECCIÓN III.	20
IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
IV.1 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS.....	22
IV.1.1 Preparación de sustratos.....	22
IV.1.2 Equipo de depósito por vapores químicos asistido por plasma remoto (RPECVD).....	23
IV.1.3 Parámetros de depósito.....	25
IV.2 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.....	26
IV.2.1 Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis).....	26
IV.2.2 Elipsometría de nulidad.....	28
IV.2.3 Espectroscopía de fotoluminiscencia (FL).....	32
IV.3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.....	34
IV.3.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	34
IV.3.2 Espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS).....	36
IV.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	38
IV.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	38
IV.4.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	40
IV.5 BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS DE LA SECCIÓN IV	44
V. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	46
V.1 MECANISMOS DE FOTOLUMINISCENCIA DE NANOCÚMULOS DE SILICIO EMBEBIDOS EN PELÍCULAS NANOMÉTRICAS DE NITRURO DE SILICIO CLORADO.....	46
V.1.1 Ruta experimental.....	47
V.1.2 Evaluación química de las muestras mediante FTIR.....	48
V.1.3 Determinación del espesor e índice de refracción de los sujetos de estudio.....	49
V.1.4 Evaluación de la composición química de las muestras mediante XPS.....	51
V.1.5 Obtención de espectros de absorción de UV-Vis y cálculo de la brecha óptica.	52
V.1.6 Determinación de los espectros de fotoluminiscencia.....	59
V.1.7 Observación de muestras mediante HRTEM.....	61
V.1.8 Análisis dimensional y estadístico de nanocúmulos en las muestras.....	64
V.1.9 Cálculo del parámetro de confinamiento cuántico.....	68
V.1.10 Discusión.....	69
V.2 EFECTOS DEL ESPESOR EN LA EMISIÓN DE FOTOLUMINISCENCIA DE NANOCÚMULOS DE SILICIO EMBEBIDOS EN PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE SILICIO CLORADO.....	76
V.2.1 Ruta experimental.....	77
V.2.2 Discusión y análisis.....	78
V.3 BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS DE LA SECCIÓN V	90
VI. CONCLUSIONES.....	93
VI.1 CONCLUSIONES DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	93

VI.2 CONCLUSIONES DE LOS MECANISMOS DE FOTOLUMINISCENCIA DE NANOCÚMULOS DE SILICIO EMBEBIDOS EN PELÍCULAS NANOMÉTRICAS DE NITRURO DE SILICIO CLORADO.....	94
VI.3 CONCLUSIONES DE LOS EFECTOS DEL ESPESOR EN LA EMISIÓN DE FOTOLUMINISCENCIA DE NANOCÚMULOS DE SILICIO EMBEBIDOS EN PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE SILICIO CLORADO.	95
VII. PUBLICACIONES ORIGINADAS DE LA TESIS.....	96
VII.1 ARTÍCULOS PUBLICADOS EN REVISTAS INDIZADAS DE CIRCULACIÓN INTERNACIONAL:	96
VII.2 MEMORIAS DE CONGRESOS INTERNACIONALES:	96

I. Introducción

A lo largo de la historia de la humanidad el desarrollo tecnológico ha marcado varios hitos evolutivos para el hombre, mismos que le han permitido disfrutar desde una comida caliente hasta una esperanza de vida notablemente mayor a cuando caminó por primera vez erguido¹. Entre algunos ejemplos muy importantes de esta tecnología se encuentran: el dominio del fuego, la invención del jabón, la creación de herramientas primero de piedra y luego metálicas, la invención de máquinas térmicas, el entendimiento y utilización de la teoría electromagnética, y la invención de dispositivos electrónicos de estado sólido; solamente por mencionar los que al autor de este escrito llaman más la atención. En los últimos siglos y en el entendido de que la tecnología de casi cualquier tipo resulta altamente benéfica para el hombre, la sociedad ha dedicado recursos de diversa índole y una incalculable cantidad de horas de trabajo al incremento de nuestra técnica.

Hablando específicamente de la tecnología en el área de la electrónica y en especial de la microelectrónica, el silicio ha jugado el rol estelar, y es que el silicio es el semiconductor más importante en la industria microelectrónica²⁻⁵, actualmente el 95 % de los dispositivos semiconductores y circuitos integrados usados en computadoras personales, calculadoras, teléfonos celulares, equipos de audio y video, videojuegos, equipo médico electrónico y alrededor de un 80% de las celdas solares están fabricadas con silicio y alguno de sus compuestos aislantes⁶ ya sea en estado monocristalino, policristalino o inclusive amorfo, en obleas, cintas y/o películas delgadas.

Lo anterior es debido a múltiples razones, como son: su gran abundancia en la corteza terrestre, (es el segundo elemento con mayor

cantidad de porcentaje en peso, sólo después del oxígeno), una excelente estabilidad tanto térmica como mecánica que resultan muy útiles en la fabricación y posterior uso de dispositivos electrónicos como diodos y transistores; capacidad de purificación, impurificación y de combinación con otros elementos con la consecuente posibilidad de formar compuestos diversos y altamente estables como el nitruro de silicio amorfo (α -Si₃N₄) o el dióxido de silicio amorfo (α -SiO₂), excelentes compuestos usados como barreras de difusión por sus capacidades dieléctricas⁷.

Todas esas nobles cualidades le permitieron al silicio remplazar a la válvula termoiónica por un transistor bipolar altamente confiable en la década de los cincuentas en el siglo pasado⁸; desde ese entonces a la fecha se ha trabajado intensamente en la fabricación y optimización de microchips de silicio que están conformados por millones de transistores de estado sólido.

Como se mencionaba anteriormente, las múltiples aplicaciones de estos microprocesadores en la vida cotidiana ha empujado a la industria a fabricar chips con mayor capacidad de procesamiento, menor tamaño físico y menor consumo de energía^{6,9-11}; en un principio estas tres importantes características-requerimientos fueron sorteadas mediante la miniaturización y el uso de tecnología como el CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) o MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)⁸ pero a medida que la miniaturización va aumentando y acercándose a la nanoelectrónica se han presentado diversos problemas como los aumentos en las corrientes de sub-umbral, aumento en las fugas compuerta-óxido, aumento en las fugas de las uniones surtidor-sustrato y drenador-sustrato, capacitancia de interconexión y corrientes de tunelamiento^{12,13}, además de los múltiples retos que implica la fabricación y el modelado matemático para estos dispositivos.

Por estas razones, no pocos especialistas han buscado múltiples alternativas y han coincidido en que si se pudiera crear e integrar un láser de silicio en un microprocesador, se revolucionaría de manera drástica la industria de la electrónica a un costo razonable; esto haría una operación no sólo mucho más rápida sino también con un consumo de energía considerablemente más bajo al actual debido a que se estaría en posibilidad de reemplazar las conexiones eléctricas con ópticas^{6,7,10,14-19}.

Debido a esto la fotónica del silicio ha sido un campo que ha despertado un gran interés en los últimos veinte años; aunque lamentablemente todo el dominio que el silicio tiene sobre otros semiconductores en las industrias fotovoltaica y microelectrónica no se ve reflejado en las aplicaciones optoelectrónicas, debido a que el silicio es un emisor de luz muy ineficiente por dos razones principalmente, primero: no es un semiconductor de banda directa (en el espacio de momentos $\hbar k$, el máximo de la banda de valencia (BV) no coincide con el mínimo de la banda de conducción (BC)), lo que ocasiona que la recombinación electrón-hueco después de la excitación sea mayoritariamente no radiativa; y segundo: su ancho de banda de 1.12 eV (en estado cristalino) hace que la minoritaria e ineficiente recombinación radiativa sea en la región del infrarrojo^{20,21}.

El inicio del interés por la fotónica del silicio se remonta a 1990 cuando Canham observó una intensa fotoluminiscencia (FL) proveniente de una oblea de silicio poroso que fue sobreatacado por una solución de ácido fluorhídrico²²; este hecho despertó el interés de un sector de la comunidad científica por estas estructuras fotoluminiscentes, las cuales hasta ahora en nuestros días se siguen estudiando ya que han alcanzado eficiencias de luminiscencia de hasta un 10%^{11,23-28}, pero se ha descartado casi por completo la posibilidad de su integración en la microelectrónica principalmente por sus grandes problemas estructurales ya que mecánicamente es extremadamente frágil y

además muestra muy poca tolerancia a los tratamientos químicos necesarios para la fabricación de componentes microelectrónicos.

Las principales alternativas al silicio poroso debido a que se observan eficiencias luminiscentes similares, se han encontrado en estructuras de silicio nanoestructurado o de baja dimensión como son Si/SiNx y Si/SiO₂^{29,30}, súper redes, pozos multicuánticos (MQWs por sus siglas en inglés), nanocúmulos de silicio (Si-nc) o puntos cuánticos (Si-QDs) embebidos en películas delgadas de óxidos de silicio (SiO₂ o SiOx)³¹⁻³⁴, películas delgadas de nitruros de silicio (Si₃N₄ o SiNx) y películas delgadas de oxinitruros de silicio (SiOxNy); con las principales ventajas de que todas estas estructuras tienen una excelente estabilidad mecánica y son totalmente compatibles con los tratamientos químicos usados en la fabricación de microchips.

Para la obtención de nanoestructuras de silicio se han utilizado diversos métodos de preparación, entre ellos se encuentran: depósito por vapores químicos (PECVD)¹², depósito de vapores químicos a baja presión (LPCVD)³⁵, implantación de iones de silicio³⁶, pulverización iónica o sputtering³⁷, ablación láser³⁸, epitaxia por haces moleculares (MBE)³⁹ y depósito de vapores químicos asistido por plasma remoto (RPECVD)⁴⁰. De las anteriores mencionadas las técnicas asistidas por plasma han sido las más utilizadas por su compatibilidad con la industria microelectrónica, su bajo costo, viabilidad y flexibilidad para la formación de nanocúmulos en distintas matrices aislantes compuestas de silicio; y a su vez la técnica de plasma remoto (RPECVD) ha mostrado algunas ventajas sobre la de plasma directo (PECVD) la principal radica en que presenta un mejor control en las reacciones químicas durante el crecimiento de la película delgada, lo que redundará en crecimientos de película más eficaces⁴¹.

La comprensión adecuada de los mecanismos de emisión constituyen uno de los pilares más importantes en la fotónica del silicio y su

aplicación a la micro y nanoelectrónica. En este tenor, la mayor parte de la comunidad científica trabajando en el tema, coincide en que el confinamiento cuántico es el principal causante de la luminiscencia en nanocúmulos de silicio⁴²⁻⁵⁰, pero también se ha reportado que la pasivación de las fronteras del nanocúmulo influye fuertemente tanto en la energía de emisión como en su eficiencia^{51,52}. Por otro lado y en minoría, hay autores que sugieren que la emisión bien podría sucederse por niveles energéticos dentro de la matriz que soporta a los nanocúmulos.

En el presente trabajo se busca primeramente, obtener condiciones de depósito confiables que permitan mediante un sistema RPECVD el depósito de películas con una misma composición química y estructural independiente del espesor de película; así mismo se buscan condiciones de depósito que nos permitan hacer variaciones en la composición microestructural de las películas (principalmente dirigido al tamaño de nanocúmulo). Con lo anterior estamos en posibilidad de realizar un estudio detallado, tanto de los efectos del espesor en los espectros de FL como de los efectos de la microestructura en la FL; para finalmente con los resultados del estudio formular un modelo para los mecanismos de FL en estas estructuras y además analizar la influencia del espesor de la película en la eficiencia y características de FL.

I.1 Bibliografía y referencias de la sección I

1. Escalas, R. B. *Historia de la Humanidad Biblioteca de la Cultura*. 592 (1968).
2. Sze, S. M. *VLSI Technology*. 676 (McGraw-Hill Science/Engineering/Math: New York, 1988).
3. Simon M. Sze, K. K. N. *Physics of Semiconductor Devices*. (New York, 1981).

4. Baldwin, S. F. Renewable Energy: Progress and Prospects. *Physics Today* **55**, 62 (2002).
5. Barron, A. R. CVD of SiO₂ and related materials: An overview. *Advanced Materials for Optics and Electronics* **6**, 101–114 (1996).
6. Pavesi, L. Will silicon be the photonic material of the third millenium? *. *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, R1169–R1196 (2003).
7. Reed, G. T. The optical age of silicon. **427**, (2004).
8. Santamaría, E. *Electrónica Digital y Microprocesadores*. 322 (Universidad Pontificia de Comillas: Madrid, 1993).
9. Pavesi, L., Dal Negro, L., Mazzoleni, C., Franzò, G. & Priolo, F. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature* **408**, 440–4 (2000).
10. Pavesi, L. Prospects and methods for Si-based lasers. *2005 IEEE LEOS Annual Meeting Conference Proceedings* **4**, 339–341 (2005).
11. Collins, R. T., Fauchet, P. M. & Tischler, M. a. Porous Silicon: From Luminescence to LEDs. *Physics Today* **50**, 24 (1997).
12. Monroy, B. M., Santana, G., Fandiño, J., Ortiz, a. & Alonso, J. C. Growth of Silicon Nanoclusters on Different Substrates by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **6**, 3752–3755 (2006).
13. Monroy, B. M. *et al.* Photoluminescence of as-grown silicon nanocrystals embedded in silicon nitride: influence of atomic hydrogen abundance. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **9**, 2902–9 (2009).
14. Canham, L. Gaining light from silicon. *Nature* **408**, 411–2 (2000).
15. Bettotti, P. *et al.* Silicon nanostructures for photonics. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 8253–8281 (2002).
16. Franzò, G. *et al.* Electroluminescence of silicon nanocrystals in MOS structures. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **74**, 1–5 (2002).
17. Pei, Z., Chang, Y. R. & Hwang, H. L. White electroluminescence from hydrogenated amorphous-SiN[sub x] thin films. *Applied Physics Letters* **80**, 2839 (2002).
18. Fauchet, P. M. *et al.* Optical gain in different silicon nanocrystal systems. *Optical Materials* **27**, 745–749 (2005).

19. Cho, K. S. *et al.* High efficiency visible electroluminescence from silicon nanocrystals embedded in silicon nitride using a transparent doping layer. *Applied Physics Letters* **86**, 071909 (2005).
20. Santana, G. *et al.* Influence of the surrounding host in obtaining tunable and strong visible photoluminescence from silicon nanoparticles. *Applied Physics Letters* **88**, 041916 (2006).
21. Alonso, J. C. *et al.* Visible electroluminescence from silicon nanoclusters embedded in chlorinated silicon nitride thin films. *Thin Solid Films* **518**, 3891–3893 (2010).
22. Canham, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters* **57**, 1046 (1990).
23. Namavar, F., Maruska, H. P. & Kalkhoran, N. M. Visible electroluminescence from porous silicon np heterojunction diodes. *Applied Physics Letters* **60**, 2514 (1992).
24. Lalic, N. & Linnros, J. Characterization of a porous silicon diode with efficient and tunable electroluminescence. *Journal of Applied Physics* **80**, 5971 (1996).
25. Koshida, N. & Koyama, H. Visible electroluminescence from porous silicon. *Applied Physics Letters* **60**, 347 (1992).
26. Cho, B. *et al.* Investigation of photoluminescence efficiency of n-type porous silicon by controlling of etching times and applied current densities. *Microelectronic Engineering* **89**, 92–96 (2012).
27. Yang, F. *et al.* Blue–green and red luminescence from ZnO/porous silicon and ZnO:Cu/porous silicon nanocomposite films. *Superlattices and Microstructures* **52**, 210–220 (2012).
28. Huang, Y. M., Ma, Q. L. & Zhai, B. G. Origin of Blue Photoluminescence from Naturally Oxidized Porous Silicon. *Solid State Phenomena* **181-182**, 374–377 (2011).
29. Nihonyanagi, S., Nishimoto, K. & Kanemitsu, Y. Visible photoluminescence and quantum confinement effects in amorphous Si/SiO₂ multilayer structures. *Journal of Non-Crystalline Solids* **299-302**, 1095–1099 (2002).
30. Benami, a *et al.* Strong white and blue photoluminescence from silicon nanocrystals in SiN_x grown by remote PECVD using SiCl₄/NH₃. *Nanotechnology* **18**, 155704 (2007).

31. Smirani, R. *et al.* The effect of size and depth profile of Si-nc imbedded in a SiO₂ layer on the photoluminescence spectra. *Journal of Luminescence* **115**, 62–68 (2005).
32. Yang, M.-S. *et al.* Effect of nitride passivation on the visible photoluminescence from Si-nanocrystals. *Applied Physics Letters* **85**, 3408 (2004).
33. Kang, Z. T., Arnold, B., Summers, C. J. & Wagner, B. K. Synthesis of silicon quantum dot buried SiO_x films with controlled luminescent properties for solid-state lighting. *Nanotechnology* **17**, 4477–4482 (2006).
34. Iacona, F. Formation and evolution of luminescent Si nanoclusters produced by thermal annealing of SiO_x films. *Journal of Applied Physics* **95**, 3723 (2004).
35. Liu, Y. Study of photoluminescence spectra of Si-rich SiN_x films. *Materials Letters* **58**, 2397–2400 (2004).
36. Walters, R., Kalkman, J., Polman, a., Atwater, H. & De Dood, M. Photoluminescence quantum efficiency of dense silicon nanocrystal ensembles in SiO₂. *Physical Review B* **73**, 2–5 (2006).
37. Aguilar-Hernández, J. R., Monroy-Rodríguez, G., Cárdenas-García, M. & Contreras-Puente, G. S. Optical and structural studies of silicon-enriched films obtained by dc-magnetron co-sputtering. *Materials Science and Engineering: C* **27**, 1074–1077 (2007).
38. Riabinina, D., Durand, C., Chaker, M. & Rosei, F. Photoluminescent silicon nanocrystals synthesized by reactive laser ablation. *Applied Physics Letters* **88**, 073105 (2006).
39. Ishikawa, Y., Shibata, N. & Fukatsu, S. Fabrication of highly oriented Si:SiO₂ nanoparticles using low energy oxygen ion implantation during Si molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters* **68**, 2249 (1996).
40. Benami, a. *et al.* Visible photoluminescence from silicon nanoclusters embedded in silicon nitride films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **38**, 148–151 (2007).
41. López-Suárez, a., Fandiño, J., Monroy, B. M., Santana, G. & Alonso, J. C. Study of the influence of NH₃ flow rates on the structure and photoluminescence of silicon-nitride films with silicon nanoparticles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **40**, 3141–3146 (2008).

42. Cao, Z. X. *et al.* Visible light emission from innate silicon nanocrystals in an oxide matrix grown at low temperature. *Nanotechnology* **17**, 2073–2077 (2006).
43. Park, N.-M., Choi, C.-J., Seong, T.-Y. & Park, S.-J. Quantum Confinement in Amorphous Silicon Quantum Dots Embedded in Silicon Nitride. *Physical Review Letters* **86**, 1355–1357 (2001).
44. Kim, T.-Y. *et al.* Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films. *Applied Physics Letters* **85**, 5355 (2004).
45. Fang, Y. C., Zhang, Z. J. & Lu, M. Room temperature photoluminescence mechanism of SiO_x film after annealing at different temperatures. *Journal of Luminescence* **126**, 145–148 (2007).
46. Ma, K., Feng, J. Y. & Zhang, Z. J. Improved photoluminescence of silicon nanocrystals in silicon nitride prepared by ammonia sputtering. *Nanotechnology* **17**, 4650–3 (2006).
47. Kohli, S. *et al.* Nanocrystal formation in annealed a-SiO₂:H films. *Nanotechnology* **15**, 1831–1836 (2004).
48. Bedjaoui, M., Despax, B., Caumont, M. & Bonafos, C. Post-annealed silicon nanocrystal formation on substoichiometric SiO_xN_y (x < 2, y < 1) layers deposited in SiH₄-N₂O radiofrequency discharges. *The European Physical Journal Applied Physics* **34**, 147–150 (2006).
49. Alonso, J. C., Santana, G., Benami, A. & Monroy, B. M. Luminescent Silicon Nanoclusters in SiN_x Thin Layers. **X**, 1–32 (2009).
50. Park, N.-M., Kim, T.-S. & Park, S.-J. Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes. *Applied Physics Letters* **78**, 2575 (2001).
51. Martínez, A., Alonso, J. C., Sansores, L. E. & Salcedo, R. Electronic Structure of Silicon Nanocrystals Passivated with Nitrogen and Chlorine. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 12427–12431 (2010).
52. Ramos, E. *et al.* Theoretical Study of the Electronic Properties of Silicon Nanocrystals Partially Passivated with Cl and F. *Society* **36**, (2012).

II. Objetivos

II.1 Objetivo General

Depositar películas delgadas de nanocúmulos de silicio embebidos en una matriz de nitruro de silicio mediante RPECVD, usando como gas fuente de silicio: SiCl_2H_2 y una mezcla de gases $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{Ar}$; con el fin de hacer un estudio detallado y un modelo de los mecanismos de absorción y emisión de luz así como un estudio de los efectos del espesor en la emisión de las películas.

II.2 Objetivos específicos

1. Obtención de condiciones de depósito (variando la razón $\text{SiCl}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$) para la fabricación de películas de nitruro de silicio con nanocúmulos de silicio autogenerados; tal que, mediante la variación de las razones de los gases se tenga un control preciso de los tamaños promedio de nanocúmulos embebidos.
2. Deposito y caracterización óptica y microestructural de películas delgadas de nitruro de silicio con nanocúmulos de silicio con el mismo espesor de película y diferente tamaño promedio de nanocúmulos.
3. Deposito y caracterización óptica y microestructural de películas delgadas de nitruro de silicio con nanocúmulos de silicio con diferente espesor de película y mismo tamaño promedio de nanocúmulos.
4. Estudio del comportamiento de los espectros de FL y absorción óptica en función del tamaño promedio de nanocúmulos

embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio del mismo espesor para aportar a la teoría del efecto de confinamiento cuántico y modelar un mecanismo de fotoluminiscencia en este tipo de estructuras.

5. Depositar películas con el mismo tamaño de nanocúmulo pero con distinto espesor para llevar a cabo un estudio de la influencia del espesor en la intensidad y características de la FL.

III. Orígenes de la fotoluminiscencia en estructuras con nanocúmulos de silicio.

En el año 2000 Leigh Canham estimaba que para el año 2010 investigadores en el área de la microelectrónica (de la cual él forma parte) serían capaces de fabricar un láser nanocristalino de silicio emitiendo en el visible¹ y que como se mencionaba en el capítulo I este revolucionaría de manera dramática la optoelectrónica; lamentablemente a la llegada del 2010 constatamos que las predicciones de Canham no habían sido tan acertadas, esto en parte porque las predicciones no siempre son precisas y fundamentalmente por la complejidad multifactorial que implica desarrollar ese láser. El autor del presente trabajo considera que el láser de silicio además de las muchísimas aplicaciones que la fotónica del silicio trae consigo son posibles (sin tomar el riesgo de estipular algún plazo); pero es de trascendental importancia comprender los fenómenos que posiblemente generan la luminiscencia en estructuras de silicio, para así poder aportar a ellos o bien refutarlos.

En este capítulo se habla de dos fenómenos a los cuales la comunidad científica en la mayor parte de los casos les atribuye la fotoluminiscencia de nanocúmulos de silicio; el efecto de confinamiento cuántico, y la pasivación periférica del nanocúmulo.

III.1 Efecto de confinamiento cuántico.

Cuando alguna partícula en un material se encuentra restringida a moverse en una región muy pequeña del espacio se dice que está confinada. Para el caso de un electrón, si éste es confinado por barreras de potencial y la región que comprenden estas barreras es del orden de la longitud de onda asociada al electrón, se observa entonces un comportamiento cuántico.

Son identificados tres tipos de confinamientos cuánticos dimensionales, en 2D o pozos cuánticos (la partícula es libre de moverse en un plano x-y, pero en la dimensión z se encuentra confinada), en 1D o alambres cuánticos (la partícula es libre de moverse en una dirección x, pero en las dimensiones y y z se encuentra confinada) y en 0D o puntos cuánticos (la partícula se encuentra confinada en las tres dimensiones x-y-z). Para el caso de este trabajo el confinamiento cuántico de relevancia es el 0D, dado que los nanocúmulos de silicio (Si-QDs) se encuentran embebidos en una película delgada nanométrica de nitruro de silicio (SiN_x) (y por lo tanto confinados en tres direcciones). La figura III.1 muestra el tipo de confinamiento y la densidad de estados para cada uno.

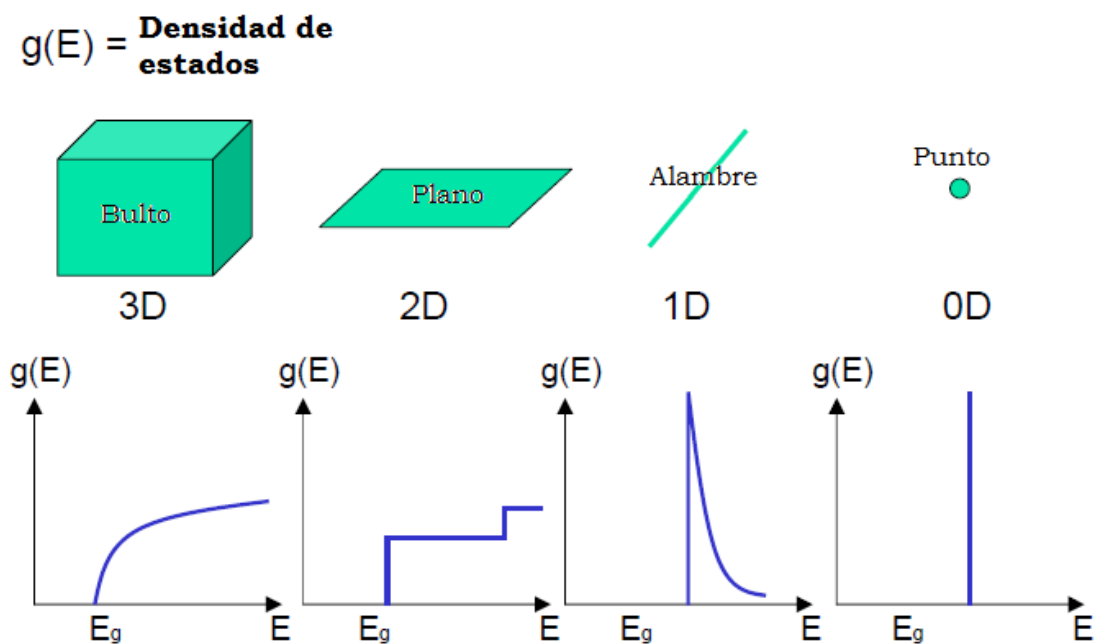


Figura III.1. Tipos de confinamientos cuánticos según las dimensiones de confinamiento y su densidad de estados.

Los efectos de confinamiento cuántico son evidentes solamente cuando las dimensiones de confinamiento están cercanas a la longitud de onda de la función de onda de la partícula confinada²; y según Yoffe se

pueden clasificar en confinamiento débil, intermedio y fuerte³. La figura III.2 reproducida de (4) ilustra esta clasificación.

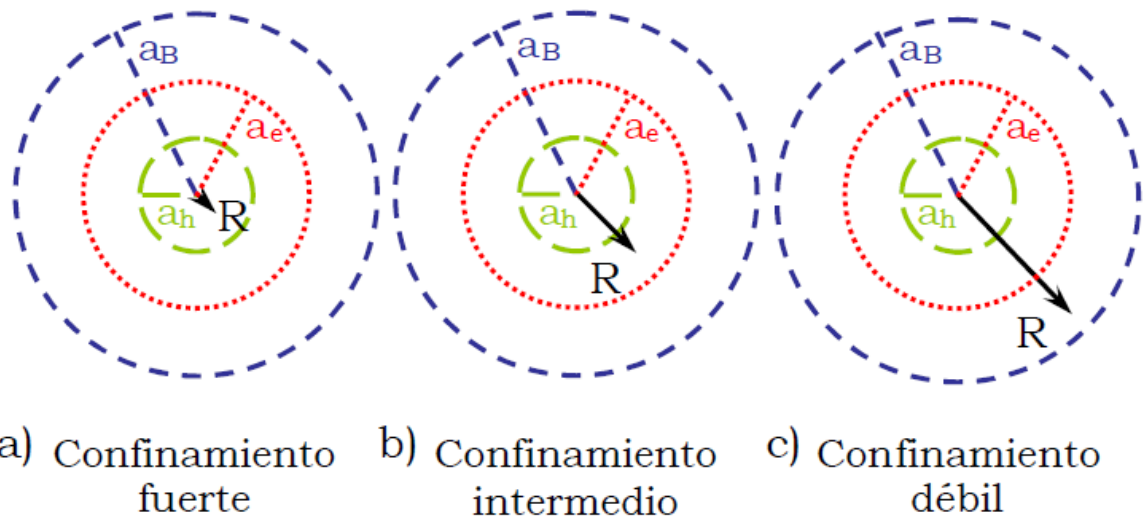


Figura III.2. Clasificación del confinamiento según la dimensión del radio de la nanopartícula. En el esquema, a_e es el radio del electrón, a_h radio del hueco, a_B radio de Bohr del excitón y R radio de la nanopartícula. Reproducida de ⁴

Teniendo en cuenta que el radio de una nanopartícula está representado por R , el del electrón por a_e , el del hueco a_h , y el del radio de Bohr del excitón por a_B , nos encontramos en posición de describir las siguientes comparaciones:

a) Confinamiento fuerte: R es menor a los radios del electrón, del hueco y del excitón. En este caso tanto el electrón como el hueco son considerados partículas independientes sujetas ambas al confinamiento.

b) Confinamiento intermedio: R es menor al radio del electrón pero mayor al radio del hueco. En este caso el electrón es considerado una partícula confinada y el hueco y el electrón interactúan por medio de la fuerza coulombiana.

c) Confinamiento débil: R es mayor a los radios de electrón y hueco, pero menor al del excitón. Para esta situación se considera que el par electrón-hueco (excitón) es una partícula confinada.

Si consideramos silicio cristalino, los radios correspondientes a cada partícula subatómica reportados por Trwoga² son: $a_e = 3.19$ nm, $a_h = 2.11$ nm y $a_B = 5.30$ nm. Dos hechos importantes son obtenidos de lo anterior, **primero:** en un semiconductor los efectos del confinamiento cuántico son (A) un incremento en la energía de la brecha prohibida y (B) un corrimiento del mínimo de la banda de valencia y el máximo de la banda de conducción que tienden a alinearse, generando una brecha prohibida cuasi directa, que redundará en un incremento en la probabilidad de recombinación radiativa; y **segundo:** para nanocúmulos con diámetros mayores a 10nm dejarán de aparecer efectos de confinamiento cuántico⁵.

El confinamiento cuántico puede ser resuelto a partir de una partícula en una caja de potencial unidimensional de longitud a y después ser extrapolado a tres dimensiones como lo muestra Benami⁶.

La energía potencial $U(x)$ se expresa mediante la función representada en la ecuación III.1

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

La función de onda de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo está representada en la ecuación III.2.

$$\Psi(x, t) = A e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \sqrt{2mE}x)} + B e^{-\frac{i}{\hbar}(Et + \sqrt{2mE}x)} \dots \text{(III.2)}$$

Las condiciones de frontera para una barrera de potencial infinita nos dicen que $\Psi(x, t) = 0$ en $x = 0$ y $x = a$. Al sustituir ambas condiciones de frontera obtenemos las ecuaciones III.3 y III.4.

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

$$\Psi(x = a, t) \Rightarrow e^{\frac{-iE}{\hbar}t} (Ae^{i\sqrt{2mE}\frac{a}{\hbar}} + Be^{-i\sqrt{2mE}\frac{a}{\hbar}}) = 0 \quad \dots\dots \text{(III.4)}$$

Despejando de la ecuación III.3 tenemos que $B = -A$ y al sustituir en la ecuación III.4 tenemos que:

$$Ae^{\frac{-iE}{\hbar}t} (e^{i\sqrt{2mE}\frac{a}{\hbar}} - e^{-i\sqrt{2mE}\frac{a}{\hbar}}) = 0 \quad \dots\dots\dots \text{(III.5)}$$

Lo que es equivalente a:

$$2iA \sin(\sqrt{2mE}\frac{a}{\hbar}) = C \sin(ka) = 0 \quad \dots\dots\dots \text{(III.6)}$$

Donde $C=2iA$ y $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, dado que C no puede ser cero entonces $ka=n\pi$ donde n es un número entero, y por lo tanto:

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1,2,3,4,5,6 \quad \dots\dots\dots \text{(III.7)}$$

Y despejando E de la ecuación III.7 tenemos que:

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

Para el caso del cálculo de la brecha prohibida E de partículas de silicio confinadas, el término de masa se tiene que sustituir usando la teoría

de la masa efectiva tanto del electrón como del hueco m_e^* y m_h^* y se debe considerar que existe una energía de brecha prohibida “propia” del silicio en bulto E_g que tiene que ser considerada y por lo tanto tenemos como resultado la ecuación III.9.

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

Mediante la ecuación III.9 se aprecia lo anteriormente dicho que al confinamiento cuántico existe un ensanchamiento de la brecha de energía prohibida dado que se cuenta con la brecha prohibida inherente al silicio en bulto más un término que depende del espacio de confinamiento que es a.

Para el caso de un confinamiento en tres dimensiones como el que interesa en este trabajo, se tiene que reescribir la ecuación III.8 de la siguiente forma:

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

El nivel de energía mínima es ($n_x = n_y = n_z = 1$) y por lo tanto la ecuación III.10 queda de la siguiente forma:

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

Entonces expresando la ecuación III.9 en términos de confinamiento en tres dimensiones tendremos que:

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

Que nos da la expresión final para el confinamiento cuántico en tres dimensiones para partículas de silicio:

$$E_{\text{Confinamiento}} = E_{g\text{Silicio}} + \frac{C}{a^2} \dots\dots\dots \text{(III.13)}$$

Donde $C = 3 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$ es la constante de confinamiento cuántico y $E_{g\text{Silicio}}$ es el gap del silicio en bulto que varía de 1.16 eV para el silicio cristalino a 1.6 eV para el silicio amorfo.

III.2 Pasivación periférica del nanocúmulo.

La pasivación se refiere a una capa o conjunto de elementos que recubren a un material, y que pretenden con esto reducir o eliminar la posibilidad de que el material (o la partícula) recubierta, reaccione químicamente con algún elemento externo. El ejemplo más claro es la capa de alúmina que se forma naturalmente en los marcos de aluminio, la cual es transparente y protege al marco de algunas otras posibles reacciones.

Para el caso de nanocúmulos de silicio, por su tamaño, la pasivación se da a nivel elemental, es decir los átomos que se encuentran en las periferias del nanocúmulo se tienen que enlazar a algún átomo “terminal” (que puede ser de diversos elementos) o bien a algún elemento perteneciente a la matriz en donde están embebidos los nanocúmulos. Esta reconstrucción en las periferias provoca una distorsión significativa en los enlaces de los átomos que se encuentran en la periferia con respecto de los átomos en el centro del nanocúmulo. Y es debido a eso que se introducen estados asociados a estos defectos en la brecha óptica de los nanocúmulos⁷.

La ecuación III.13 derivada del análisis matemático del efecto de confinamiento cuántico, considera una pasivación total en la periferia del nanocúmulo y que se lleva a cabo mediante átomos de hidrógeno; lo anterior aunado a lo publicado por Liu y Jayanthi⁷ en donde reportan que teóricamente, la brecha óptica de un nanocúmulo de silicio pasivado con H antes del proceso de relajación de la estructura no presenta defectos de reconstrucción en la superficie, nos indica de manera contundente que el efecto de confinamiento cuántico no es el total responsable de la fotoluminiscencia proveniente de nanocúmulos de silicio.

Debido al proceso de auto-generación de nanocúmulos (para el caso de este trabajo), es imposible tener una distribución de nanocúmulos completamente pasivados con hidrógeno; más aun, teniendo en cuenta que la pasivación del nanocúmulo es decisiva en la FL de la estructura, se busca la pasivación con diferentes elementos para evaluar los cambios.

Es muy complejo, de manera experimental, estar en la posibilidad de hacer un análisis de qué sucede con cada nanocúmulo cuando se introducen cambios en su pasivación, es por ello que se han llevado a cabo múltiples simulaciones para analizar los cambios y correlacionar éstos con las características de FL observadas experimentalmente. En su interesante trabajo, Ana Martínez et al.⁸ realizan un estudio teórico de pequeños nanocúmulos de silicio completamente pasivados con N y con Cl, y describe la influencia de la pasivación en la brecha HOMO-LUMO, con lo que da una explicación de porqué los nanocúmulos embebidos en películas de nitruro de silicio clorado exhiben una fotoluminiscencia y una electroluminiscencia fuertes en el azul y el blanco. La imagen III.3 Muestra una tabla con los resultados más relevantes del mencionado estudio.

TABLE 1: Properties of the Optimized Structures (in eV)

	Si ₁₇ H ₂₄	Si ₂₉ H ₃₆	Si ₃₅ H ₃₆	Si ₂₉ Cl ₃₆	Si ₃₅ Cl ₃₆	Si ₂₉ (NH ₂) ₃₆	Si ₃₅ (NH ₂) ₃₆
HOMO	-7.2	-6.9	-6.8	-7.8	-7.7	-4.3	-4.4
LUMO	-1.6	-1.7	-1.7	-4.2	-4.4	-1.1	-1.2
LUMO-HOMO gap	5.6	5.2	5.1	3.6	3.3	3.2	3.2
vertical ionization energy (<i>I</i>)	8.3	7.9	7.7	8.6	8.6	5.2	5.3
vertical electron affinity (<i>A</i>)	0.8	0.7	0.8	3.4	3.6	0.2	0.4
Fermi energy	-4.5	-4.3	-4.3	-6.0	-6.1	-2.7	-2.9
hardness (<i>I</i> - <i>A</i>)	7.5	7.2	6.9	5.2	5.0	5.0	4.9
ω^- (electrodonating) ^a	5.5	5.2	5.2	10.3	10.8	3.1	3.4
ω^+ (electroaccepting) ^b	0.9	0.9	0.9	4.3	4.7	0.4	0.5

^a Lower values of electrodonating power imply a greater capacity for donating charge. ^b Higher values of electroaccepting power imply a greater capacity for accepting charge.

Figura III.3. Resultados del estudio teórico de la pasivación de nanocúmulos de silicio con elementos N y Cl, su comparación en términos de brecha LUMO-HOMO, energía de ionización y nivel de energía de Fermi. Reproducida de ⁷.

De la tabla extraída del artículo de Martínez et al⁸ es posible observar un sustancial cambio en el gap LUMO-HOMO cuando se pasivan completamente 35 átomos de silicio con hidrógeno (5.1 eV); a cuando estos mismos 35 átomos de silicio son pasivados completamente con cloro (3.3 eV). Lo anterior deja en clara evidencia la importancia de la pasivación en la absorción y emisión de este tipo de estructuras.

III.3 Bibliografía y referencias de la sección III.

1. Canham, L. Gaining light from silicon. *Nature* **408**, 411–2 (2000).
2. Trwoga, P. F., Kenyon, A. J. & Pitt, C. W. Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters. *Journal of Applied Physics* **83**, 3789 (1998).
3. Yoffe, A. D. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. *Advances in Physics* **42**, 173–262 (1993).
4. Monroy, B. M. Obtención de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio: caracterización y estudio de fotoluminiscencia. 95 (2007).
5. Kovalev, D. *et al.* Breakdown of the k-Conservation Rule in Si Nanocrystals. *Physical Review Letters* **81**, 2803–2806 (1998).

6. Benami, A. Estudio sobre la fotoluminiscencia y la formación de nanocúmulos de silicio en películas delgadas de nitruro de silicio. *93* (2008).
7. Liu, L., Jayanthi, C. S. & Wu, S.-Y. Factors responsible for the stability and the existence of a clean energy gap of a silicon nanocluster. *Journal of Applied Physics* **90**, 4143 (2001).
8. Martínez, A., Alonso, J. C., Sansores, L. E. & Salcedo, R. Electronic Structure of Silicon Nanocrystals Passivated with Nitrogen and Chlorine. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 12427–12431 (2010).

IV. Desarrollo experimental

La metodología seguida para la realización de este trabajo de tesis se divide en cuatro grandes rubros que son: depósito de películas delgadas, caracterización óptica, caracterización química y caracterización microestructural. En este capítulo se reportan los procedimientos, fundamentos de las técnicas de caracterización, las características y los modelos de la instrumentación utilizada en el trabajo.

IV.1 Depósito de películas delgadas.

IV.1.1 Preparación de sustratos.

La preparación de los sustratos sobre los que se depositan las películas delgadas es de fundamental importancia, debido a que es primordial mantener al mínimo el nivel de impurezas ya sean nativas o adquiridas por almacenamiento o manipulación a fin de obtener resultados de las caracterizaciones altamente confiables.

Los sustratos utilizados en este trabajo fueron: 1. Obleas de silicio monocristalino de alta resistividad ($200 \Omega/\text{cm}$) tipo n (1 0 0) y 2. Placas de cuarzo.

Las obleas de silicio de alta resistividad fueron utilizadas para mediciones de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), elipsometría de nulidad, espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS), espectroscopía de fotoluminiscencia (FL), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Su preparación se realizó en tres pasos, a) corte del material en rectángulos de 1 cm de ancho por 2.5 cm de largo, b) sumergido en “solución P”¹ durante cinco minutos

para remover el óxido de silicio nativo formado en la superficie de la oblea c) secado mediante soplado con nitrógeno comprimido de alta pureza.

Las placas de cuarzo fueron utilizadas para mediciones de espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis). Su preparación se realizó en tres pasos, a) corte del material en rectángulos de 1 cm de ancho por 2.5 cm de largo, b) un ciclo de tres lavados ultrasónicos de cinco minutos por lavado; sumergidos en metanol, tricloroetileno estabilizado y acetona, c) secado mediante soplado con nitrógeno comprimido de alta pureza.

IV.1.2 Equipo de depósito por vapores químicos asistido por plasma remoto (RPECVD).

El equipo de RPECVD usado para este trabajo es un diseño propio que fue concebido en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (IIM-UNAM) por el Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón y que fue manufacturado por la compañía MV-Systems Inc. en el estado de Colorado en los Estados Unidos de América. Un esquema del sistema se muestra en la figura IV.1, este se encuentra conformado por una cámara de introducción de muestras de bajo volumen y una cámara de depósito de 26500 cm³; en la parte alta de la cámara de depósito se encuentra un tubo de cuarzo de 10.6 cm de diámetro y 20 cm de alto que se encuentra rodeado por una bobina de cobre enfriada por agua la cual es responsable de transferir la potencia desde la fuente de radiofrecuencia hacia el plasma. La fuente acoplada, opera con una frecuencia de 13.56 Mhz y un rango de potencias de 0 a 500 Watts. El sistema de vacío dentro de la cámara de depósito está a cargo de un arreglo de bombas de émbolos rotativos y mecánica en serie que se añan a una bomba turbo-molecular en paralelo, las cuales son capaces de proveer una presión base de hasta 10⁻⁶ Torr; esta presión es ajustable en el rango de presiones desde 10⁻⁶ hasta 10⁻² Torr mediante

una válvula de mariposa operada por un controlador proporcional automático. El porta sustratos al interior de la cámara de depósito es un plato caliente que se coloca sobre un calentador de nitruro de boro manejado por un controlador automático de temperatura proporcional que permite rangos de temperatura desde ambiente hasta 800°C. Finalmente, todos los flujos de gases están controlados automáticamente por medidores de flujos de masa electrónicos de la marca MKS.

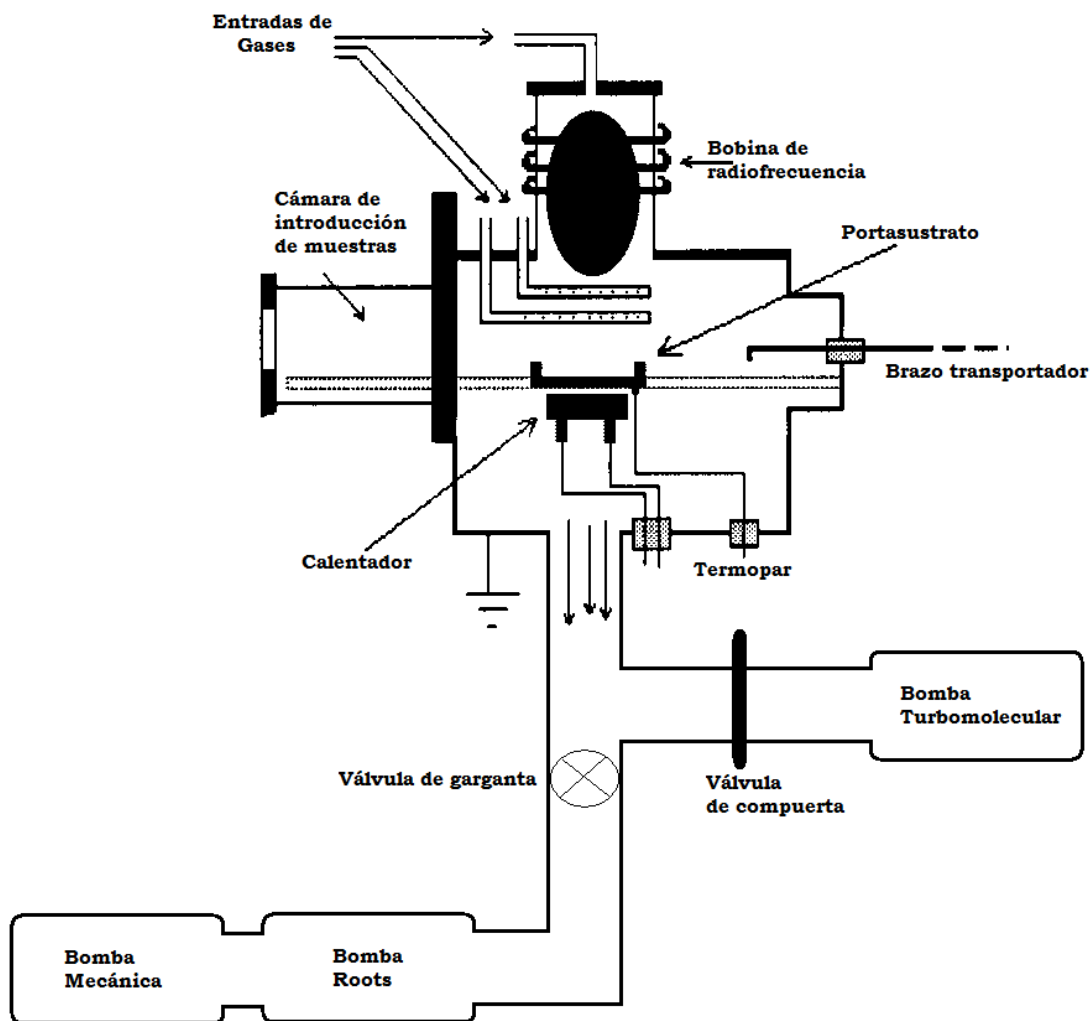


Figura IV.1. Diagrama esquemático del sistema RPECVD

IV.1.3 Parámetros de depósito.

Para todas las películas depositadas en este trabajo se utilizó una mezcla de gases $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}/\text{NH}_3$. Los gases Ar y NH_3 fueron alimentados por la parte superior de la cámara de depósito donde se forma el plasma, mientras que los gases SiH_2Cl_2 y H_2 fueron alimentados por un costado y por debajo del plasma mediante el uso de un anillo de dispersión localizado a aproximadamente 10cm del porta sustratos. Es importante mencionar que para la obtención de las muestras susceptibles a estudio se llevaron a cabo cuantiosos depósitos, tanto para afinar el equipo de RPECVD como para tener certeza de la reproducibilidad experimental, sin embargo no todos fueron susceptibles de análisis, por tanto aquí sólo se reportan los parámetros utilizados para el depósito de las muestras estudiadas sistemáticamente. Se pueden clasificar las muestras depositadas en dos grupos, según el estudio que se realizó con cada una de ellas (del cual se hablará en el capítulo de resultados y análisis); los parámetros de depósito para las muestras del grupo 1 se reportan en la tabla IV.1 mientras que para las del grupo 2 se reportan en la tabla IV.2.

Tabla IV.1 Parámetros de depósito para películas del grupo 1. La potencia de radiofrecuencia, la temperatura y la presión se mantuvieron constantes para todas las películas.

Muestra	Flujos $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / \text{H}_2$ $/ \text{Ar} / \text{NH}_3 /$ (sccm)	Potencia (Watts)	Temperatura de Depósito (°C)	Presión de Depósito (Torr)	Tiempo de Depósito (s)
Muestra 1A	5/20/150/50	150	300	0.3	900
Muestra 1B	5/20/150/100	150	300	0.3	560
Muestra 1C	5/20/150/200	150	300	0.3	380
Muestra 1D	5/20/150/300	150	300	0.3	350
Muestra 1E	5/20/150/500	150	300	0.3	900

Tabla IV.2 Parámetros de depósito para películas del grupo 2. Los flujos de gases, la potencia de radiofrecuencia, la temperatura y la presión se mantuvieron constantes para todas las películas.

Muestra	Flujos SiH ₂ Cl ₂ /H ₂ /Ar/NH ₃ / (sccm)	Potencia (Watts)	Temperatura de Depósito (°C)	Presión de Depósito (Torr)	Tiempo de Depósito (s)
Muestra 2A	5/20/150/200	150	300	0.3	90
Muestra 2B	5/20/150/200	150	300	0.3	360
Muestra 2C	5/20/150/200	150	300	0.3	390
Muestra 2D	5/20/150/200	150	300	0.3	900
Muestra 2E	5/20/150/200	150	300	0.3	4800
Muestra 2F	5/20/150/200	150	300	0.3	9600

IV.2 Caracterización óptica.

IV.2.1 Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis).

En la caracterización por espectrofotometría ultravioleta-visible se usa el espectro electromagnético en el rango de longitudes de onda desde 190 hasta 1100 nm y se basa principalmente en la absorción de este espectro por parte de la matriz y donde están contenidas las nanopartículas de silicio². Como resultado de la absorción se originan transiciones electrónicas; y en específico para las películas estudiadas en este trabajo las transiciones ocurren desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) o desde y hacia sus posibles colas.

El espectrofotómetro de ultravioleta visible opera con dos fuentes que emiten un haz de luz con longitudes de onda entre 190 y 1100 nm, la primera es una lámpara con arco de deuterio que emite para la región ultravioleta (190-380 nm), la segunda es una lámpara incandescente para las longitudes de onda en el rango visible (380-1100 nm); un monocromador separa las diferentes longitudes de onda contenidas en

el haz y permite el paso de sólo un haz con una determinada longitud de onda. El haz incide en la muestra la cual permitirá que una cierta cantidad de la energía incidente pase a través de ella, otra sea absorbida y dependiendo de las características del material una pequeña parte sea reflejada. Es importante señalar que en el caso de nuestro equipo se cuenta con la función de doble haz, lo que nos permite medir en tiempo real la intensidad del haz con el que se irradia la muestra y además la intensidad del haz con que sale de la muestra después de ser irradiada. En la figura IV.2 y IV.3 se muestra el esquema básico de un espectrofotómetro Uv-vis y el de un monocromador respectivamente.

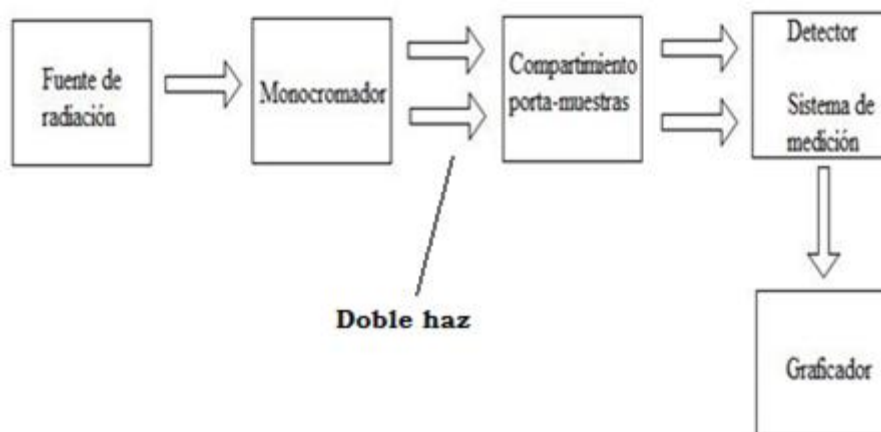


Figura IV.2. Esquema básico de funcionamiento de un espectrofotómetro¹⁴

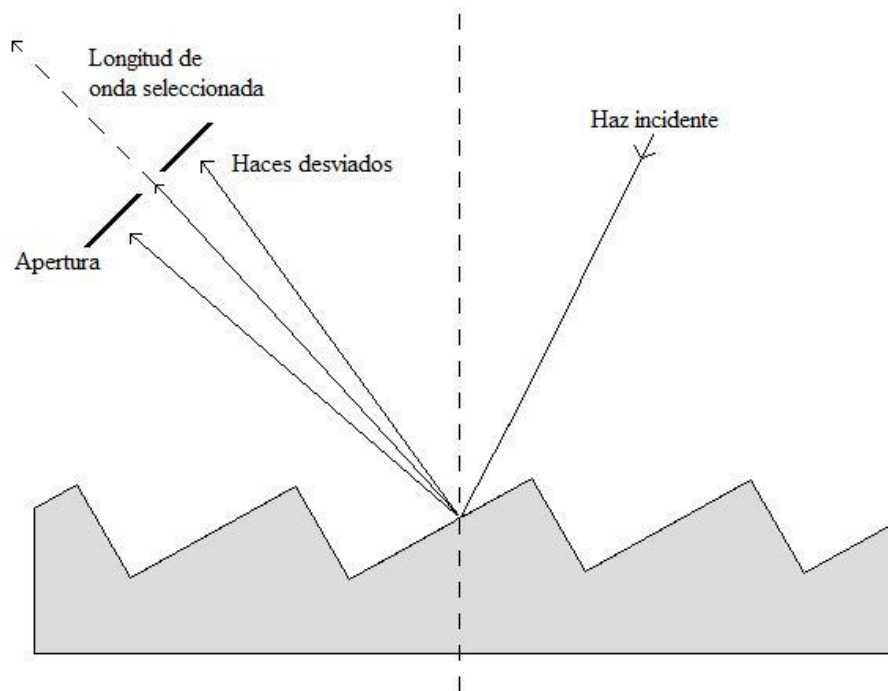


Figura IV.3. Principio de operación de un monocromador¹⁴

El hecho de poder irradiar el material con diferentes longitudes de onda nos da la posibilidad de poder calcular la brecha de absorción óptica para materiales semiconductores; las técnicas para esos cálculos dependerán de las características del material analizado, siendo las dos principales si son de brecha directa o indirecta y si son cristalinos o amorfos; en este respecto, se considera al modelo de Tauc la mejor estimación de la brecha óptica en materiales semiconductores amorfos compuestos de silicio³ y fue la utilizada en los estudios llevados a cabo en este trabajo. El instrumento utilizado para realizar los experimentos de UV-vis fue un espectrofotómetro de doble haz PerkinElmer Lambda 35.

IV.2.2 Elipsometría de nulidad.

La caracterización por elipsometría se basa en medir el cambio de polarización de un haz de luz después de que ha sido reflejado sobre una muestra de interés. El concepto de luz polarizada se puede definir

de la manera más básica como la orientación de todos los fotones que emergen de una fuente de luz en una dirección dada⁴.

En la elipsometría se usa una fuente de luz polarizada elíptica, de ahí el nombre de esta técnica de caracterización; esta luz elíptica polarizada es modificada cuando un haz de luz polarizada lineal se refleja en una superficie bajo ciertas condiciones y entonces la cantidad de elipsidad que es inducida en el haz que sale de la muestra después de ser reflejado depende de constantes de la superficie en estudio como son constantes ópticas o espesor de la muestra⁵.

La técnica permite conocer tanto el espesor de película como el índice de refracción del material, y se convierte en una herramienta muy importante para la caracterización de diversos materiales. Existen elipsómetros de longitud de onda fija o espectroscópicos; el caso más sencillo y utilizado es el llamado elipsómetro de anulación (con longitud de onda fija). Es muy utilizado en la industria electrónica para la caracterización de aislantes y semiconductores⁶. Un esquema del elipsómetro de anulación se presenta en la figura IV.4.

El principio básico de operación en un elipsómetro de longitud de onda fija comienza con un haz de luz monocromática colimada, típicamente un láser en la región visible del espectro; posteriormente se modifica el estado de polarización de este láser por medio de un elemento óptico conocido como polarizador, lo que le confiere al haz un estado de polarización lineal y éste pasa después por un compensador que convierte esta polarización en elíptica. El haz incide sobre la muestra bajo estudio y se refleja; después de la interacción luz-sólido, el estado de polarización cambia y es determinado con el analizador que no es más que otro polarizador que detecta el estado de polarización resultante después de haber interactuado con la muestra para finalmente llegar a un detector⁴.

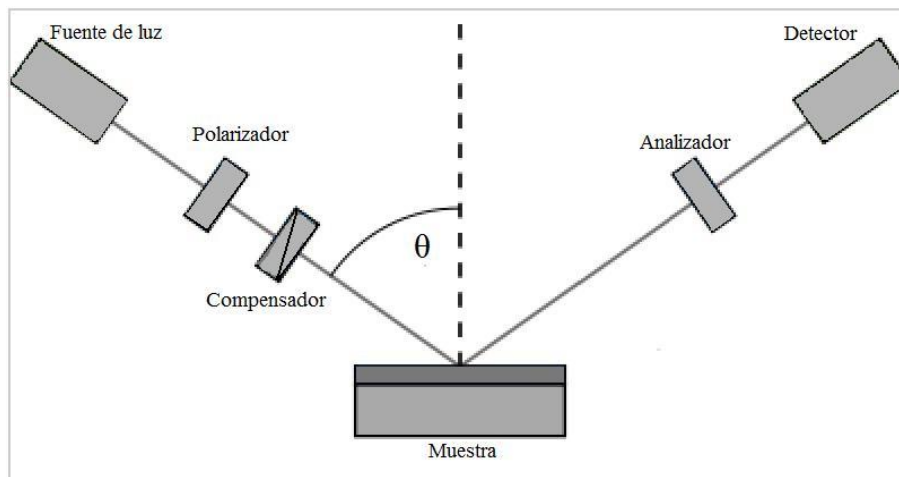


Figura IV.4 Esquema elipsómetro de anulación¹⁴

Los parámetros obtenidos al hacer una medición en un elipsómetro de anulación son *delta* (Δ) y *psi* (Ψ)⁵. Delta es la diferencia de fase que se induce por la reflexión de la luz sobre la muestra y puede tomar valores entre -180° y 180° , y se encuentra definida por la ec. IV.1

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \dots\dots\dots (IV.1)$$

Donde δ_1 es la diferencia de fase entre las componente paralela y perpendicular del haz luz antes de la reflexión y δ_2 es la diferencia de fases entre componentes paralela y perpendicular del haz emergente después de la reflexión.

Por otro lado la reflexión inducirá una reducción de amplitud en las componentes de onda paralela y perpendicular, el coeficiente de reflexión total para ambas componentes está definido como la razón de la amplitud de onda del haz saliente entre la amplitud del haz entrante, $|R_p|$ es la magnitud de la disminución de amplitud para la componente paralela y $|R_s|$ para la componente perpendicular. De esta manera se tiene que $\tan\Psi$ es el cociente de las magnitudes de los coeficientes de reflexión total y puede tomar valores entre 0 y 90° .

$$\tan \Psi = \frac{|R_p|}{|R_s|} \dots\dots\dots (IV.2)$$

Teniendo planteados los parámetros elipsométricos *delta* (Δ) y *psi* (Ψ) se puede escribir la ecuación fundamental de la elipsometría⁴.

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \dots\dots\dots (IV.3)$$

Se han descrito *delta* (Δ) y *psi* (Ψ) como parámetros elipsométricos, y esto es debido a que son estas cantidades las que los aparatos para caracterización por elipsometría miden al llevar a cabo una prueba, pero es necesario plantear la existencia de constantes ópticas *n* y *k* del material⁶. Así pues *n* representa el índice de refracción del un material cualquiera y está determinado como el cociente de la velocidad de la luz en el vacío entre la velocidad de la luz en el medio de interés.

$$n = \frac{c}{v} \dots\dots\dots (IV.4)$$

En general se puede plantear un índice de refracción complejo que nos indica tanto el índice de refracción del material como el coeficiente de extinción *k*, este último indica la velocidad con la que disminuye la intensidad del haz en su trayectoria a través del material.

$$\tilde{n} = n - ik \dots\dots\dots (IV.5)$$

Finalmente teniendo los parámetros Ψ y Δ medidos se pueden calcular los valores de las constantes ópticas *n* y *k* ya que existe una correspondencia uno a uno entre los valores de Ψ y Δ que un elipsómetro mide y los valores de las constantes ópticas *n* y *k* del material que se está midiendo para un ángulo de incidencia y longitud de onda fijos⁶. En la práctica se tiene disponibles programas de computo que conociendo los datos medidos en el elipsómetro pueden

calcular las constantes de interés del material como son el espesor de la película, el índice de refracción, reflectancia y el coeficiente de extinción; aunque debido a que cada par de valores Ψ , Δ pueden representar un espesor diferente o un espesor más un valor periódico; por lo regular se usan técnicas complementarias para saber cuál de los espesores que el cálculo arroja es el que corresponde al de la muestra en estudio.

En este trabajo, las dos mayores aportaciones de la elipsometría de nulidad son la obtención tanto del índice de refracción de la película analizada así como su espesor; y el instrumento usado para realizar estos experimentos fue un elipsómetro Gaertner L117 equipado con un láser de helio-neón con una longitud de onda $\lambda = 632.8\text{nm}$ y un ángulo de incidencia de 70° .

IV.2.3 Espectroscopía de fotoluminiscencia (FL).

La luminiscencia es la propiedad que tienen los materiales de emitir luz. Existen varias formas de luminiscencia y evidentemente los procesos para la emisión de la luz cambian dependiendo de la forma en la que el material es excitado. La tabla IV.3 muestra los tipos más comunes en las que un material puede emitir luz.

Tabla IV.3 Varios tipos de luminiscencia. Reproducida de ⁷

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

Este trabajo se enfoca en el estudio de la fotoluminiscencia, que es el proceso de emisión de luz por un material después de que éste ha sido excitado por fotones que tienen energías apropiadas para promover los electrones del material desde su banda de valencia (BV) hasta su banda de conducción (BC).

Después de la excitación, se producen efectos de relajación en dos etapas; en la primera, si se considera que la energía de los fotones con los que se excitó al material es mayor que la brecha prohibida del mismo, entonces habrá una pérdida de energía casi inmediata (10^{-13}s)⁸ y estos electrones se relajarán sobre la BC hasta su , emitiendo fonones para satisfacer las leyes de la conservación; en la segunda etapa los electrones en el borde de la BC se recombinan con los huecos en la BV, durante este proceso se emiten fotones con una energía igual a la energía de la brecha prohibida del material y los tiempos de recombinación radiativa rondan los 10^{-9}s ⁸.

Es importante destacar que en la recombinación electrón-hueco en las BC y BV, no siempre existe la emisión de un fotón de energía igual a la separación entre las bandas; ya que pueden involucrarse factores como estados discretos en el medio de la brecha prohibida³ o el hecho de que el máximo de la BV no se encuentre alineado con el mínimo de la BC. En cuyos casos, el proceso de recombinación incluirá la emisión de fonones o electrones Auger.

Las mediciones de fotoluminiscencia fueron llevadas a cabo en un cuarto oscuro a temperatura ambiente, usando como fuente de excitación un láser de Helio-Cadmio marca Kimmon de 25mW de potencia y una longitud de onda de 325nm (3.81 eV) sin lentes de enfoque; mientras que los espectros fueron obtenidos mediante el uso de un espectrofluorómetro marca Fluoromax-Spex equipado con una fibra óptica externa de un metro de longitud para mediciones a

distancia. La incidencia del láser sobre la película fue a un ángulo de 45° , mientras que la fibra óptica se ubicó a 90° respecto a la normal. La figura IV.5 muestra el esquema utilizado en este trabajo para llevar a cabo las mediciones de fotoluminiscencia.

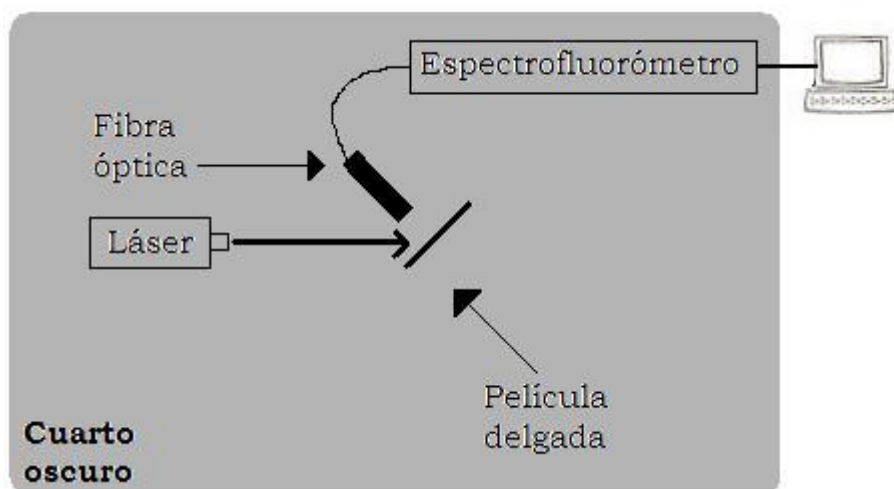


Figura IV.5 Arreglo esquematizado de los instrumentos utilizados para llevar a cabo las mediciones de fotoluminiscencia.

IV.3 Caracterización química.

IV.3.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopía infrarroja es una técnica de caracterización que trabaja con la parte infrarroja del espectro electromagnético y que se encuentra en el intervalo de longitudes de onda que va desde los 700 nm hasta 1 mm.

El espectro electromagnético infrarrojo se puede dividir en tres regiones, el infrarrojo lejano (entre $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ aprox.) se encuentra adyacente a la región de microondas, el infrarrojo medio (entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) es usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional en la técnica de espectroscopía infrarroja y el

infrarrojo cercano (entre 14000-4000 cm^{-1} aprox.) encontrándose justo después del rojo en la región visible del espectro⁹.

El principio de operación en un espectroscopio de transformada de Fourier se basa en el interferómetro de Michelson cuyo propósito es dividir un haz de luz en dos, para hacer que uno de ellos viaje una distancia diferente que otro; cuando estos dos haces llegan al detector son sumados (se encuentren en fase o no), esta suma constituye un interferograma. Conociendo entonces que un interferograma es una gran suma de señales sinusoidales provenientes de las diferentes longitudes de onda en el infrarrojo medio y de acuerdo con el teorema desarrollado por Fourier que estipula que cualquier función matemática puede ser expresada como una suma de ondas sinusoidales, se obtiene la transformada de Fourier que simplemente calcula el espectro infrarrojo proveniente de las ondas sinusoidales sumadas en el interferograma¹⁰. En la figura IV.6 se muestra un esquema del funcionamiento del espectrofotómetro IR

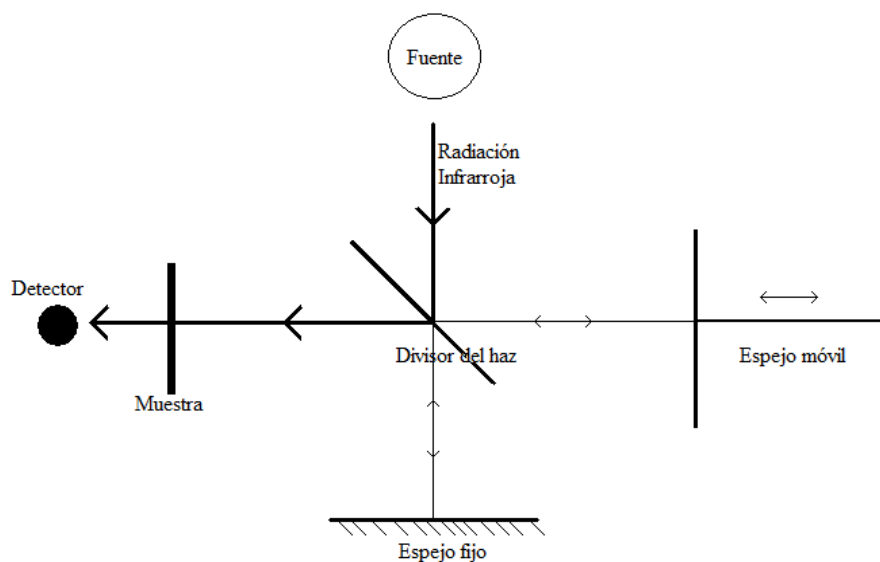


Figura IV.6 Interferómetro de Michelson usado en los espectroscopios IR de transformada de Fourier¹⁴

Cada frecuencia irradiada por el espectrómetro tiene cierta energía, si esa frecuencia es absorbida por la muestra, significa que la energía

contenida en la frecuencia fue transmitida al compuesto e hizo vibrar los átomos en el material ya que estos se encuentran enlazados unos con otros. Solo ciertas vibraciones son permitidas y se conocen como modos normales de vibración; existen diferentes tipos de vibraciones dependiendo de las direcciones de movimiento, estas son las de estiramiento, doblamiento, balanceo o respiración³, así la energía en cada vibración permitida depende de la longitud de enlace y la masa de los átomos en los extremos del enlace, por lo tanto ya que las vibraciones dependen del tipo de átomos y de los enlaces que formen, la técnica de espectroscopía infrarroja es útil para identificar diferentes especies químicas⁶.

El funcionamiento de esta técnica está limitado a la detección de enlaces covalentes; finalmente es de importancia observar que en un espectrograma IR el eje x está dado en números de onda con unidades cm^{-1} que es el inverso de la longitud de onda con unidades nm^{10} , mientras que el eje y es la intensidad del haz transmitido y solo presenta una intensidad relativa sin unidades.

El instrumento utilizado para la realización de la caracterización de FTIR fue un espectrómetro marca Nicolet modelo 205, en la región de 4000 a 400 cm^{-1} y con una resolución de 8 cm^{-1}

IV.3.2 Espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS).

La espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS) es una técnica de cuantitativa y superficial que permite el análisis químico de un material; de este análisis se pueden desprender la fórmula empírica, el estado químico y el estado electrónico de los elementos presentes dentro de la muestra analizada.

Debido a que la energía de un haz de rayos X con una longitud de onda determinada es conocida, entonces podemos determinar las energías de

los electrones que son arrancados del material al ser irradiada la superficie por los rayos X, mediante la ecuación de Einstein mostrada en la ecuación IV.6

$$E_B = hv - E_k \dots \dots \dots (IV.6)$$

En la caracterización por XPS por lo regular se usan rayos X característicos de Mg (1253.6 eV) o Al (1486 eV)¹¹ y es de importantísima relevancia que se cuente con un ultra alto vacío (10⁻¹⁰ Torr) ya que de lo contrario los electrones arrancados de la superficie del material podrían colisionar en su camino al detector y la medición de su energía cinética no sería correcta.

La figura IV.7 (reproducida de ¹¹) ilustra claramente el uso del efecto fotoeléctrico en el funcionamiento de la técnica XPS.

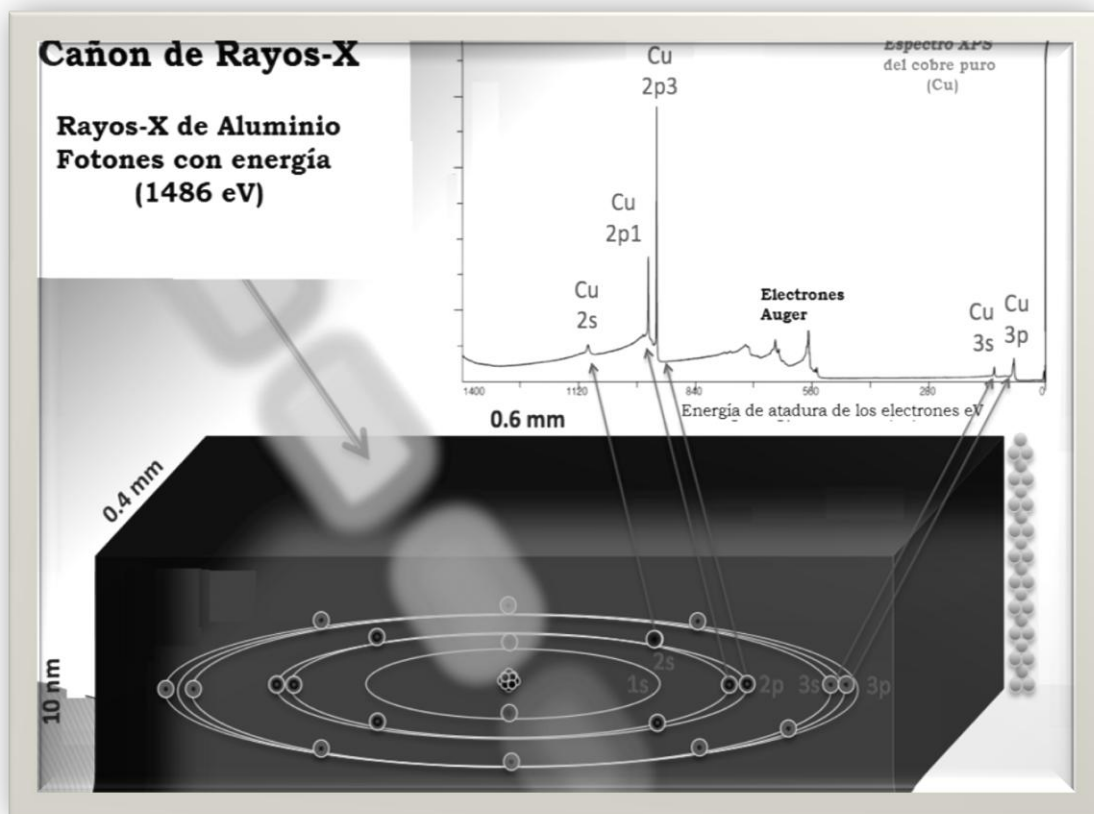


Figura IV.7 Principio de operación de la técnica XPS¹¹

El instrumento utilizado para la caracterización por XPS fue un equipo marca VG Microtech Multilab ESCA modelo 2000.

IV.4 Caracterización microestructural.

IV.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopia electrónica de barrido es una técnica muy versátil para visualizar y analizar las características micro-estructurales de muestras sólidas debido a su elevada resolución y a su gran profundidad de campo, permitiendo diferentes visualizaciones para el estudio tanto de la morfología como de la composición química de la muestra.

Las imágenes entregadas por el MEB se generan por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra. Este barrido es realizado mediante un rastreo programado de la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie de la muestra en estudio, diversos tipos de señales que captadas con diferentes detectores proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra, la figura IV.8 muestra un esquema de los componentes en un MEB.

Básicamente son tres las señales de alta importancia recolectadas por el MEB, electrones retrodispersados, electrones secundarios y fotones debidos a la fluorescencia de rayos X característicos¹².

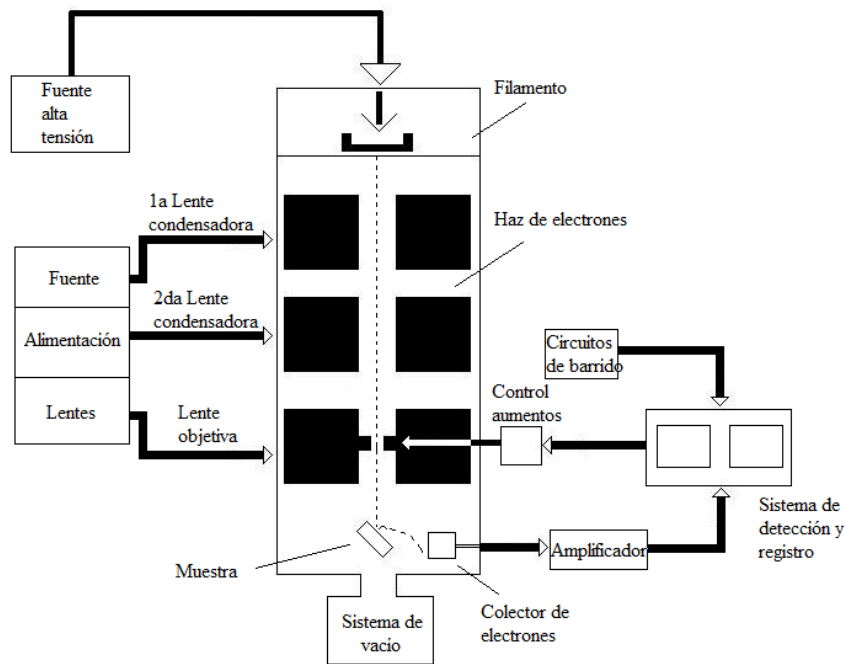


Figura IV.8 Esquema de los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido¹⁴

La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra, es decir mediante esta señal se obtiene la imagen más nítida de la superficie del material. Se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV (dependiendo del haz emergente del filamento del microscopio), es decir un choque inelástico ya que cierta energía del electrón ha sido transmitida al material¹³.

La señal proveniente de electrones retrodispersados entrega una imagen cualitativa de zonas en el material con distinto número atómico medio. Esta señal está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV (en promedio, dependiendo del detector). Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones, es decir de un choque elástico ya que el electrón no transmite energía al material¹³.

La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material a mayor número atómico mayor intensidad, debido a que el peso del núcleo impide que el haz se transmita y por lo tanto haya una mayor concentración de electrones rebotados. Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química.

La observación de la morfología superficial de las muestras mediante SEM se realizó en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL modelo JMS-7600F.

IV.4.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución es una técnica mediante la cual es posible la observación tanto de la estructura cristalográfica de la muestra como de su imagen a una escala atómica.

El principio de operación está basado en la iluminación electrónica; es decir, se transmite un haz de electrones a través de un espécimen de estudio que fue previamente ultra adelgazado y la interacción entre los electrones de iluminación y el material generan una imagen la cual puede ser en el campo recíproco a fines del estudio de la estructura cristalográfica de la muestra o generando una imagen para el análisis de su microestructura.

La resolución en un TEM se obtiene mediante la ecuación IV.7³

$$s = \frac{0.61 \cdot \lambda}{NA} \dots\dots\dots (IV.7)$$

En donde NA es la apertura numérica, la cual en un microscopio electrónico es del orden de 0.01 por la imperfección de las lentes

electromagnéticas³ y λ es la longitud de onda de los electrones que emite el cañón en el microscopio; recordando el postulado de Broglie y su ecuación resultante (IV.8) entonces tenemos que la longitud de onda de los electrones puede ser variada con la velocidad y a su vez esta velocidad puede ser variada con el voltaje usado para acelerar los electrones del microscopio.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \dots\dots\dots (IV.8)$$

Al igual que un microscopio electrónico de barrido, en el microscopio electrónico de transmisión también se tiene un sistema de vacío, detectores y lentes electromagnéticas para su funcionamiento, las principales diferencias radican en que en TEM el haz de electrones atraviesa la muestra y no sólo la impacta como en SEM y en las técnicas de formación de imagen por lo tanto son diferentes. La figura IV.9 reproducida de ³ muestra un esquema de los componentes principales que componen un TEM.

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM es una variación de TEM que se lleva a cabo mediante un contraste de fase entre varios haces difractados y las diferencias de intensidad provocadas por sus interferencias⁷ con lo cual, mediante diversos detectores se forman las imágenes de llamada alta resolución que contienen información a verdadera escala atómica del material analizado.

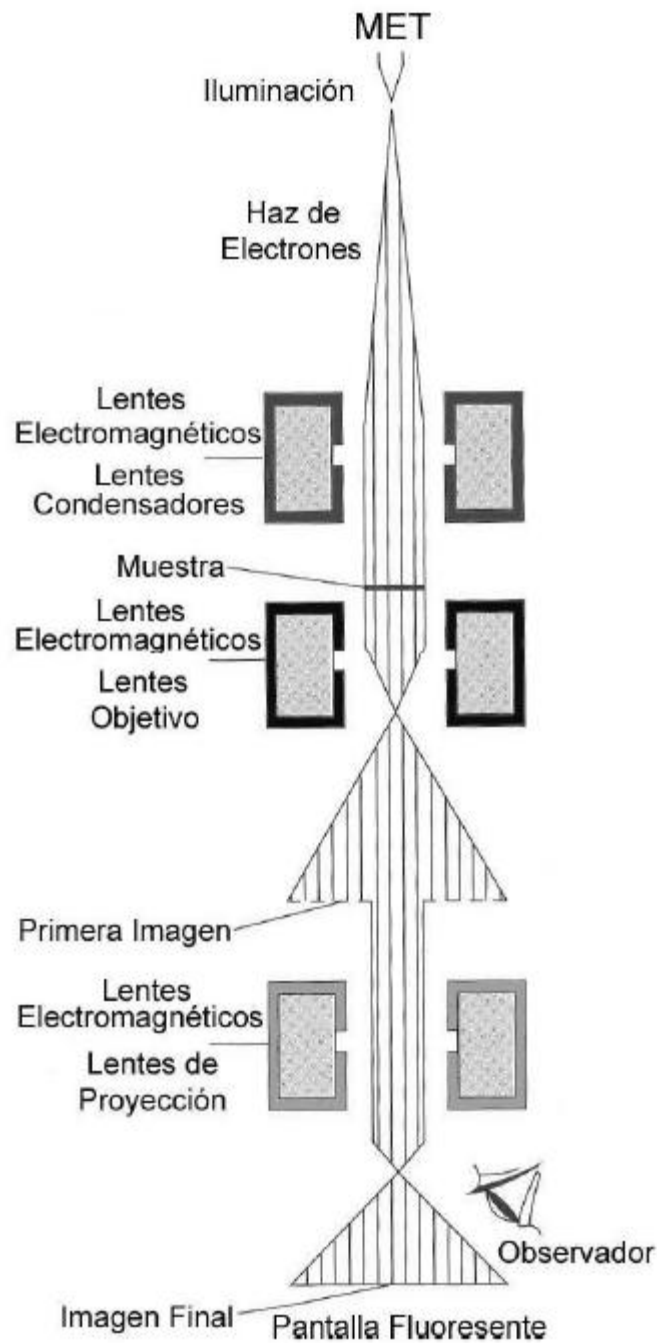


Figura IV.9 Esquema de los componentes principales de un microscopio electrónico de transmisión.³

El éxito en el análisis por HRTEM de algún espécimen recae fuertemente en el hecho de que la muestra a analizar esté apropiadamente preparada; es por ello que la preparación de muestras para su observación es un área de especial interés y a la cual se le dedica una vasta cantidad de tiempo y recursos. También es importante señalar que debido a la innumerable cantidad de materiales sujetos a

estudio por HRTEM existen una importante cantidad de técnicas de preparación las cuales difieren en sus procedimientos y materiales. A continuación se describe el procedimiento para la preparación de las muestras observadas en este trabajo.

1. De la película depositada sobre el sustrato de silicio se corta un segmento cuadrado de 3mm de lado.
2. El segmento es pegado (con pegamento epóxico) a una soporte metálico circular de 3mm de diámetro y una apertura diseñada para la observación; tomando en cuenta que hay que pegar la cara donde se encuentra la película al portamuestra.
3. El portamuestra con la película ya pegada, se adhiere a un vástago de vidrio pírex (con pegamento térmico). Y el vástago es montado en un trípode pulidor.
4. Se realiza un proceso de adelgazamiento de la muestra mediante el trípode y lijas de SiC de tamaños 600, 800, 1000, 1500, 2000 y 4000. Al aumentar el número de lija, la cantidad de material removido por pasada disminuye. Se tiene que mantener un monitoreo constante del espesor del material mediante el microscopio óptico.
5. Al tener un espesor aproximado de 20 micrómetros, se retira el vástago del trípode y se sumerge en acetona para remover el pegamento térmico y desprender la muestra-portamuestra del vástago. Finalmente el portamuestra con la muestra adelgazada se lleva a un erosionador iónico de argón para generar un orificio que tendrá las orillas con el espesor adecuado para la observación.

El equipo utilizado para la observación por HRTEM fue un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución de emisión de campo marca JEOL modelo JEM-2010F que opera con un voltaje de aceleración de 200 kV cerca del foco de Scherrer, con una aberración

esférica de 0.5 mm y con una resolución teórica punto a punto de 0.19 nm.

IV.5 Bibliografía y referencias de la sección IV

1. López-Suárez, a., Fandiño, J., Monroy, B. M., Santana, G. & Alonso, J. C. Study of the influence of NH₃ flow rates on the structure and photoluminescence of silicon-nitride films with silicon nanoparticles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **40**, 3141–3146 (2008).
2. Sinclair, D. *Visible and Ultraviolet Spectroscopy*. (John Wiley and Sons: 1991).
3. Monroy, B. M. Obtención de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio: caracterización y estudio de fotoluminiscencia. 95 (2007).
4. Bashara, R. M. . A. and N. M. *Ellipsometry and Polarized Light*. (ELSEVIER SCIENCE B.V: 1996).
5. McGahan, H. G. T. and W. A. *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: a user's guide*. (John Wiley and Sons, INC: 1999).
6. Bizarro, M. Propiedades de Aislamiento Eléctrico del Óxido Ternario ZrAlO Preparado por Rocío Pirofítico. (2007).
7. Benami, A. Estudio sobre la fotoluminiscencia y la formación de nanocúmulos de silicio en películas delgadas de nitruro de silicio. 93 (2008).
8. Fox, M. *Optical Properties of Solids (Oxford Master Series in Condensed Matter Physics)*. 408 (Oxford University Press: 2010).
9. Coleman, P. B. *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis*. (CRC Press, Inc.: 1993).
10. Smith, B. C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. (Ed. CRC Press, Inc: 1995).
11. Crist, B. V. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra: Semiconductors*. 568 (Wiley: 2000).
12. R. González, R. Pareja, C. B. *Microscopía Electrónica*. (Ediciones de la Universidad Complutense, S. A.: 1991).

13. F. Maurice, L. M. and R. T. *Microanalysis and Scanning Electron Microscopy*. (Les Éditions de Physique: 1978).
14. Arturo Rodríguez Gómez SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DE MATERIALES MOLECULARES. 179 (2009).

V. Resultados y análisis

Como se ha mencionado con anterioridad en este trabajo de tesis, tanto los orígenes como las características y principalmente los mecanismos de FL en estructuras con nanocúmulos de silicio siguen siendo objetos de discusión y motivo de gran interés en el desarrollo de la fotónica del silicio. En este tenor, los resultados de esta investigación se pueden dividir en dos grandes áreas; la primera como resultado del estudio llevado a cabo en películas con un mismo espesor pero diferente tamaño promedio de nanocúmulo, titulada: *Mecanismos de fotoluminiscencia de nanocúmulos de silicio embebidos en películas nanométricas de nitruro de silicio clorado*. Por su parte, la segunda sección corresponde a resultados obtenidos del estudio de películas que conservan una misma composición química y microestructural pero tienen un distinto espesor, el cual se ha titulado: *Efectos del espesor en la emisión de fotoluminiscencia de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio clorado*.

V.1 Mecanismos de fotoluminiscencia de nanocúmulos de silicio embebidos en películas nanométricas de nitruro de silicio clorado.

A pesar de que la luminiscencia proveniente de estructuras con nanocúmulos de silicio ha sido intensamente estudiada y de que a partir de estas estructuras se ha obtenido fotoluminiscencia en el visible a temperatura ambiente en múltiples ocasiones, su origen y propiedades siguen sin ser completamente entendidas.

En el caso de estructuras de nanocúmulos de silicio (Si-QDs) embebidas en películas de nitruro de silicio, en algunas investigaciones se ha observado un gran corrimiento Stokes entre las energías de absorción y emisión^{1,2}; corrimiento que no ha sido explicado, así como

tampoco los mecanismos de excitación y emisión de luz en estos materiales. Dado que en la práctica los mecanismos de emisión dependen específicamente de cada sistema nanoestructurado, en esta parte del trabajo se ofrece una ruta experimental que nos permitió proponer un modelo que explica los mecanismos de excitación y emisión de luz para las nanoestructuras aquí fabricadas.

V.1.1 Ruta experimental.

La ruta experimental que se siguió para esta sección del trabajo se observa esquemáticamente en diagrama de la figura V.1.

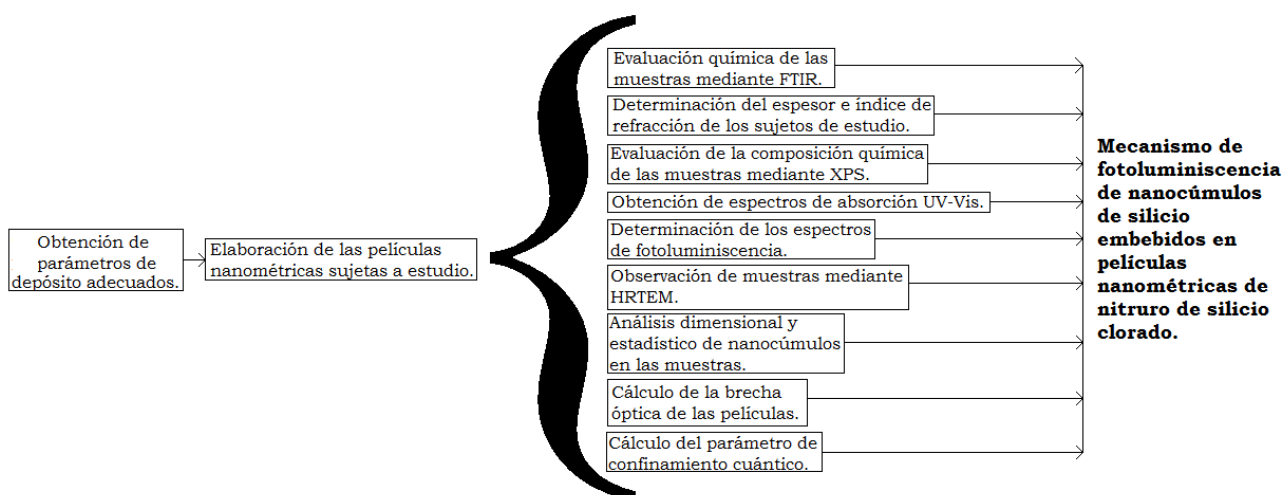


Figura V.1. Diagrama del proceso experimental para la formulación del mecanismo de fotoluminiscencia.

A partir del diagrama es importante notar que la obtención de parámetros de depósito adecuados a las necesidades del presente estudio se realizó mediante el depósito de múltiples películas como ya se mencionó en la sección “IV.1.3 Parámetros de depósito.”, del presente trabajo y que las muestras utilizadas son las muestras del grupo 1, las cuales en esa misma sección se reportan nombres clave y características de depósito. Mientras que todos los puntos de la ruta experimental que se encuentran después del corchete (en la figura V.1) serán tratados cada uno como una sección por separado.

V.1.2 Evaluación química de las muestras mediante FTIR.

Para esta parte del trabajo, FTIR estuvo limitado a ser una prueba de control, debido principalmente a que los espesores de las películas aquí utilizadas son muy pequeños, lo que causaba espectros poco precisos. Por lo tanto y al ser solamente una prueba de verificación, lo que se busca es evidencia de señales en la banda 863 cm^{-1} que representa vibraciones de los enlaces Si-N³⁻⁶ prueba fehaciente de que se tiene un nitruro de silicio.

En la figura V.2 se observa el espectro de FTIR de la Muestra 1C, es fácilmente distinguible la señal en 863 cm^{-1} , además de que el pico tiene un ancho considerable en comparación con otras señales registradas, lo cual indica que existe una mayor proporción de enlaces Si-N en el material; lo que apunta a que el nitruro de silicio en el material es mayoritario. Por su parte, las muestras 1A, 1B, 1D y 1E, registraron espectros muy similares con la señal Si-N, con un ancho de pico apropiado para considerar nitruro de silicio como material mayoritario.

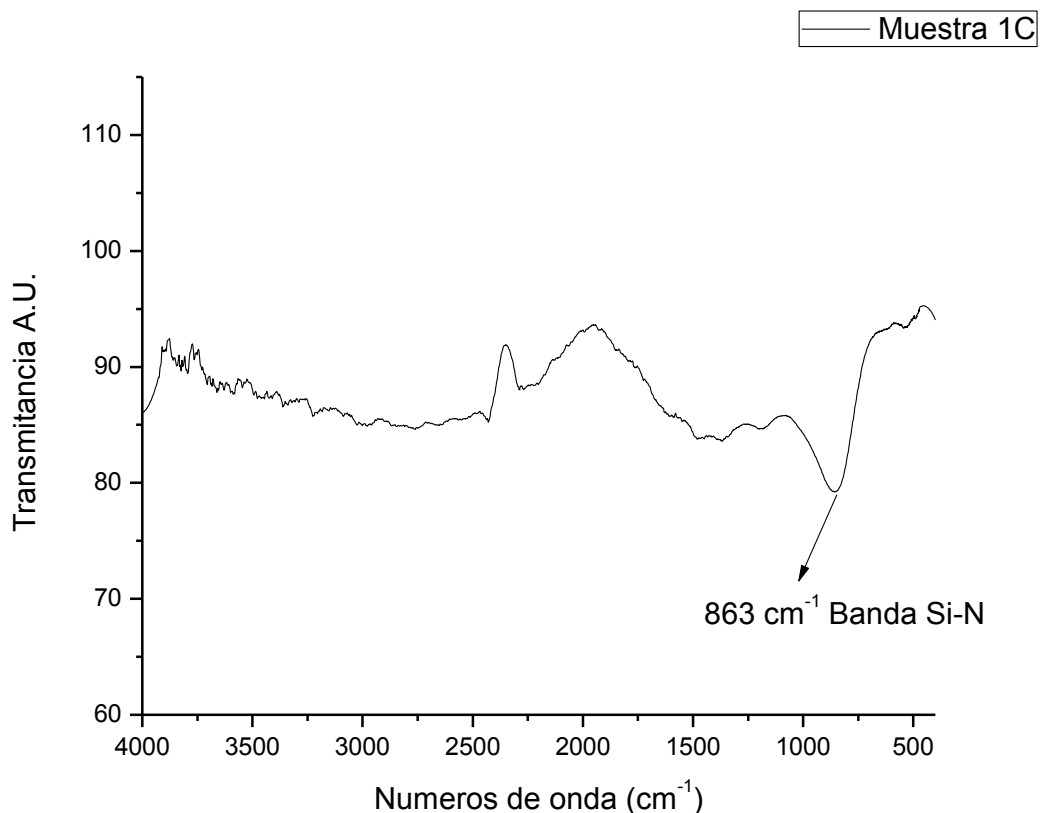


Figura V.2. Espectro de transmisión infrarroja de la Muestra 1C.

V.1.3 Determinación del espesor e índice de refracción de los sujetos de estudio.

Espesor de película e índice de refracción, ambos fueron determinados mediante elipsometría. Como fue abordado en la sección “IV.2.2 *Elipsometría de nulidad.*” un problema al determinar espesores por elipsometría es que se tienen que corroborar mediante otra técnica, debido a la periodicidad de espesores que la elipsometría arroja. Este problema fue solucionado a partir de que los depósitos fueron realizados en un sistema que nos permitía la observación de la película mientras ésta se crecía; esto y el estudio realizado por F. Reizman⁷ en donde mediante una técnica de interferencia se especifican los colores de películas delgadas de nitruro de silicio y se da su espesor estimado con una precisión de +/- 50 Å nos permitieron determinar el valor real del espesor de película. Esta tabla se muestra en la figura V.3 y se

utilizó para saber en qué rango de espesores nos encontrábamos durante el depósito y qué espesor esperar de la técnica de elipsometría.

Table 2 Color Comparison of SiO₂ and Si₃N₄ Films

Order	Color	SiO ₂ Thickness Range ^a (μm)	Si ₃ N ₄ Thickness Range (μm)
	Silicon	0–0.027	0–0.020
	Brown	0.027–0.053	0.020–0.040
	Golden brown	0.053–0.073	0.040–0.055
	Red	0.073–0.097	0.055–0.073
	Deep blue	0.097–0.101	0.073–0.077
1st	Blue	0.10–0.12	0.077–0.093
	Pale blue	0.12–0.13	0.093–0.10
	Very pale blue	0.13–0.15	0.10–0.11
	Silicon	0.15–0.16	0.11–0.12
	Light yellow	0.16–0.17	0.12–0.13
	Yellow	0.17–0.20	0.13–0.15
	Orange red	0.20–0.24	0.15–0.18
1st	Red	0.24–0.25	0.18–0.19
	Dark red	0.25–0.28	0.19–0.21
2nd	Blue	0.28–0.31	0.21–0.23
	Blue-green	0.31–0.33	0.23–0.25
	Light green	0.33–0.37	0.25–0.28
	Orange yellow	0.37–0.40	0.28–0.30
2nd	Red	0.40–0.44	0.30–0.33

Figura V.3. Comparación de color entre películas de SiO₂ y Si₃N₄.

Reproducida de: ⁷

Finalmente en la tabla V.1 se muestran tanto los espesores como los índices de refracción de las muestras del grupo de estudio 1.

Tabla V.1 Espesores e índices de refracción de las muestras del grupo 1.

Muestra	Espesor (nm)	Índice de refracción
Muestra 1A	83.9	1.84
Muestra 1B	80.5	1.86
Muestra 1C	80.4	1.85
Muestra 1D	77.0	1.83
Muestra 1E	375.2	1.82

V.1.4 Evaluación de la composición química de las muestras mediante XPS.

El estudio de la composición química superficial es en exceso importante, debido a que se requiere conocer los elementos químicos presentes y sus proporciones para poder hacer un análisis cuantitativo de los cambios ocurridos debido a la variación de los parámetros de depósito, así como una evaluación de estos cambios con respecto a las variaciones observadas en la microestructura de los especímenes. Este estudio se llevó a cabo mediante la técnica superficial de XPS. La figura V.4 es un espectro XPS de la muestra 1C; en el espectro se puede observar la presencia de elementos cloro, silicio, nitrógeno y oxígeno y la existencia de los mismos elementos fue observada en los espectros de todas las películas del grupo 1; después del análisis individual de cada ejemplar del grupo, se obtuvieron los datos de composición para cada material, los cuales están expresados en la tabla V.2.

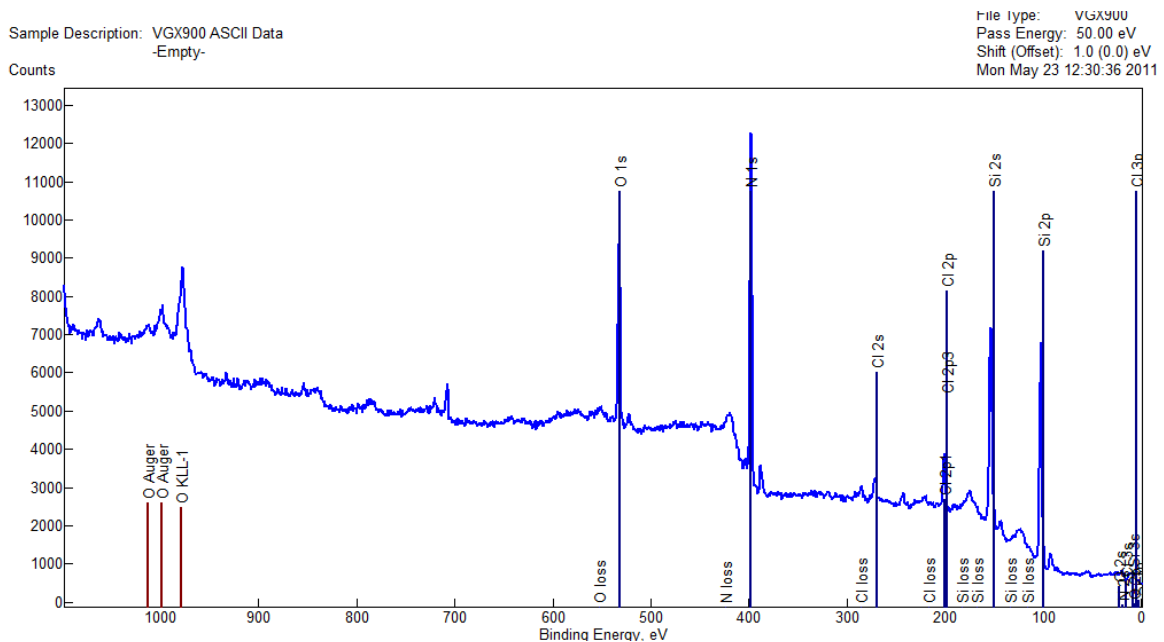


Figura V.4. Gráfica del análisis de amplio espectro de XPS para los elementos presentes en la muestra 1C.

Tabla V.2 Composición en porcentaje de los elementos constituyentes de las películas del grupo 1 y su razón nitrógeno/silicio.

Muestra	%Cloro	%Nitrógeno	%Silicio	%Oxígeno	Razón N/Si
Muestra 1A	4.5	23.4	33.1	39.0	0.70
Muestra 1B	4.7	31.9	34.9	28.5	0.91
Muestra 1C	4.8	38.6	36.7	19.9	1.05
Muestra 1D	3.9	40.4	34.8	20.9	1.16
Muestra 1E	4.2	46.1	36.2	13.5	1.27

Tres resultados relevantes son obtenidos después del análisis químico, primero, el porcentaje de cloro se mantiene en proporciones similares para todos los depósitos del grupo 1; segundo a pesar de que el oxígeno no es un gas fuente para el depósito se observa su presencia debido a la oxidación natural ocurrida por la exposición de las muestras al medio ambiente, pero es muy importante observar que este oxígeno es solamente superficial y que no estamos en presencia de un oxinitruro, esto puede ser confirmado con la caracterización de FTIR mediante la ausencia de picos de oxinitruro que reporta Monroy⁸ en su trabajo de tesis doctoral, los cuales, de existir un oxinitruro se verían claramente en una señal al rededor de los 1100 cm^{-1} ; y por último, el tercero, es que la razón N/Si aumenta paulatinamente desde la muestra 1A hasta la 1E, resultados de gran interés que serán discutidos con mayor profundidad en la sección “V.1.10 Discusión”.

V.1.5 Obtención de espectros de absorción de UV-Vis y cálculo de la brecha óptica.

El espectro de transmitancia del haz electromagnético irradiado sobre cada material es primordial en el presente estudio, debido a que como se mencionó en la sección “IV.2.1 Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis)”; esta técnica nos permite determinar el borde o brecha de absorción ("gap" óptico) de materiales semiconductores. Para los materiales amorfos existen estados localizados en las bandas de

valencia y conducción que se generan por el desorden en la red, por lo que el cálculo exacto de la brecha óptica requiere de la técnica de Tauc.

La técnica para el cálculo de la brecha óptica de materiales amorfos de Tauc asume que las reglas de selección se relajan en un semiconductor amorfo y que por lo tanto la probabilidad de transiciones ópticas entre la BV y la BC es independiente de la energía en un intervalo limitado y que las densidades de estados en las bandas son funciones parabólicas de la energía; esta técnica es, en general, considerada como la mejor estimación de la brecha óptica en materiales semiconductores amorfos, y en especial los relacionados con silicio.⁸

La ecuación V.1 es utilizada para calcular la brecha de Tauc.

$$\alpha(E) = B \frac{(E - E_{op})^2}{E} \dots\dots\dots (V.1)$$

Donde:

- $\alpha(E)$ → Coeficiente de absorción en una energía determinada.
- E_{op} → Brecha óptica del material.
- B → Constante de la pendiente de Tauc.

Para este trabajo se midió la transmitancia de las películas en el intervalo de 190 a 1100 nm y se realizaron gráficas de $ah\nu^{1/2}$ contra la energía del fotón; posterior a esto se hizo un ajuste lineal en la parte de la gráfica donde existía un cambio (o cambios) más pronunciados en la transmitancia para obtener la brecha óptica mediante la intersección de estas líneas con el eje de la energía del fotón.

Un dato que es de importancia recalcar es el hecho de que la transmitancia máxima en los espectros de transmitancia de todas las muestras del grupo 1 es mayor al 90% lo que de entrada indica que la reflectancia será para todos los especímenes menor al 10% y por lo

tanto las mediciones de Tauc pueden ser bien aceptadas para todas las películas de este grupo.

En esta sección se reportan tanto las gráficas de transmitancia como las de $ah\nu^{1/2}$ vs. E, utilizadas para el cálculo de la brecha óptica de los materiales 1A (figuras V.5 y V.6), 1B (figuras V.7 y V.8), 1C (figuras V.9 y V.10) y 1D (figuras V.11 y V.12). Al final de la sección, la tabla V.3, contiene los resultados más relevantes obtenidos del análisis de las gráficas de transmitancia y Tauc.

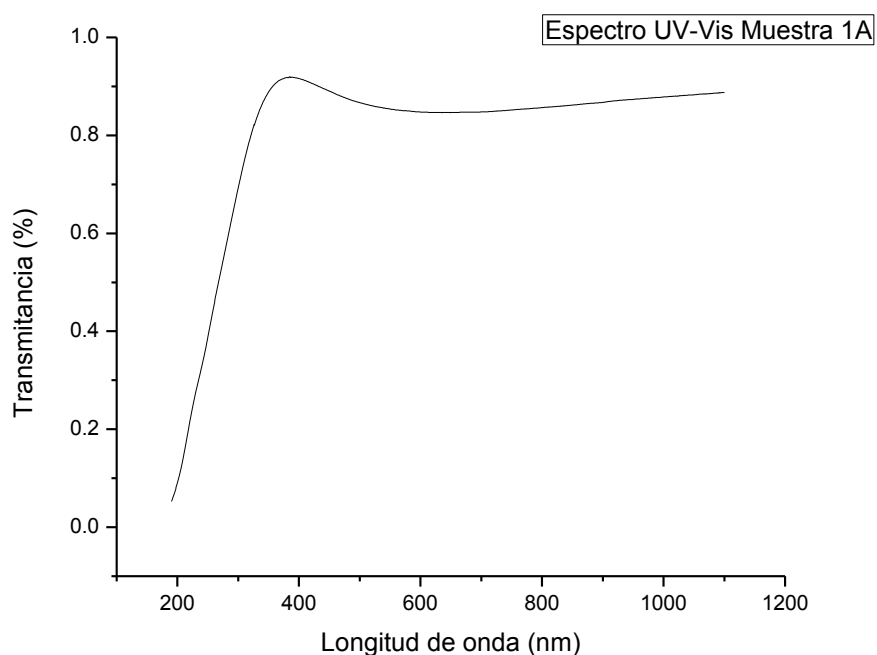


Figura V.5. Espectro de transmitancia Muestra 1A.

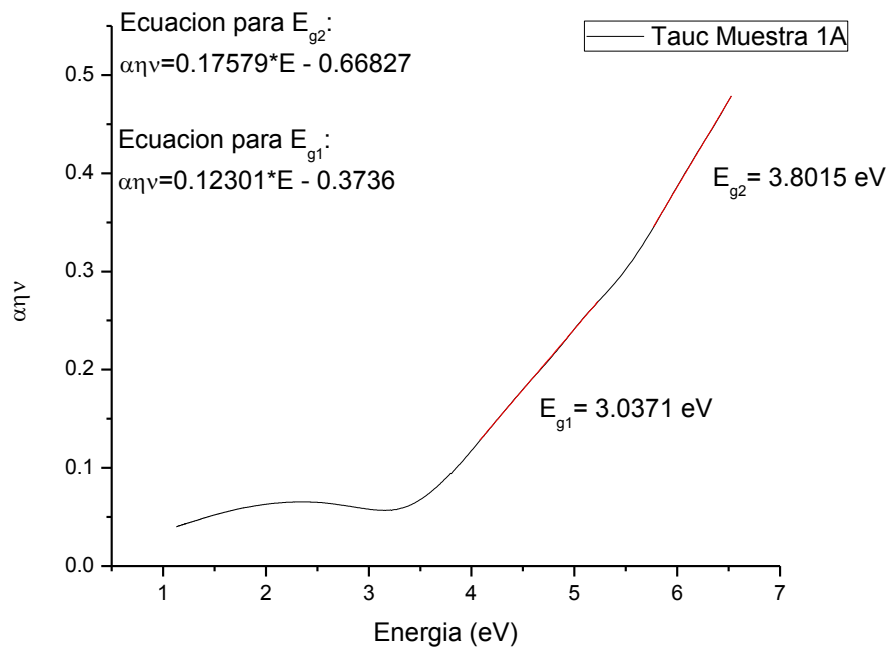


Figura V.6. Gráfica para el cálculo de la brecha óptica Muestra 1A.

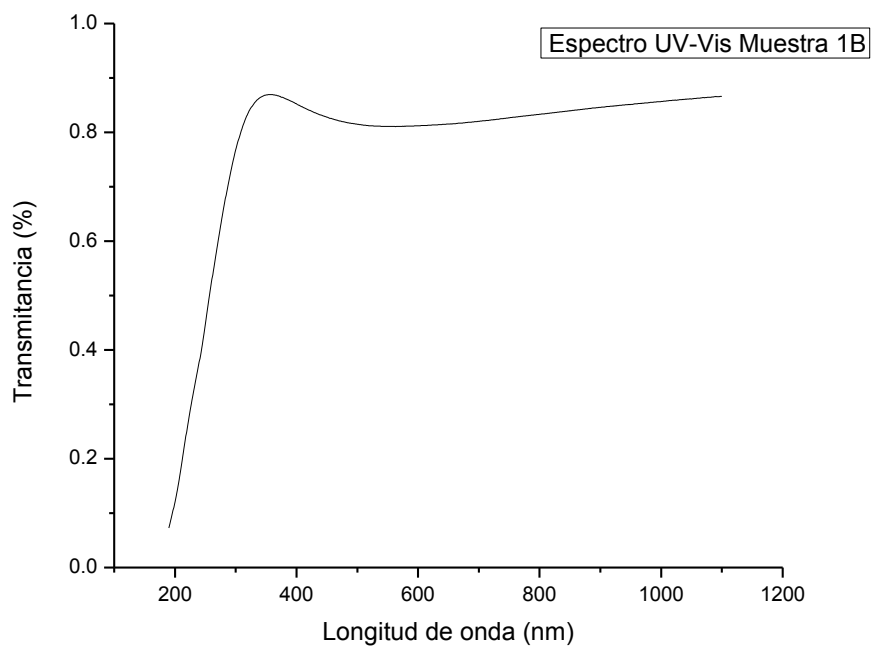


Figura V.7. Espectro de transmitancia Muestra 1B.

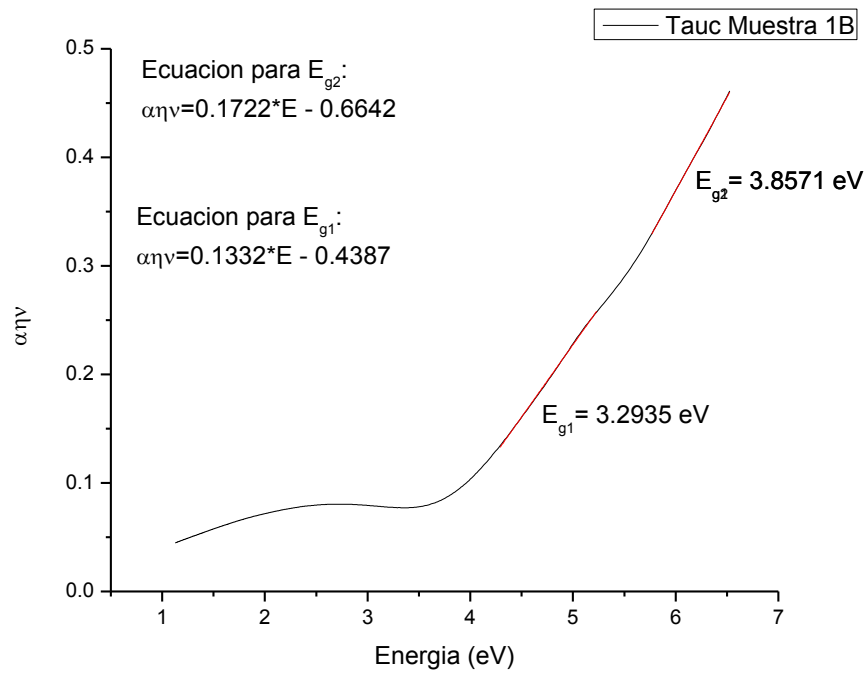


Figura V.8. Gráfica para el cálculo de la brecha óptica Muestra 1B.

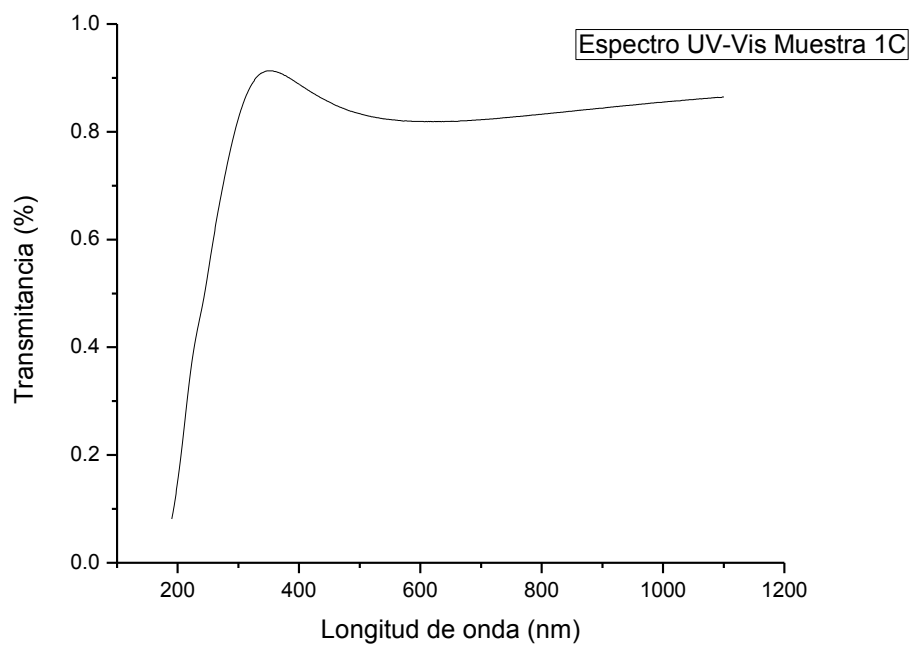


Figura V.9. Espectro de transmitancia Muestra 1C.

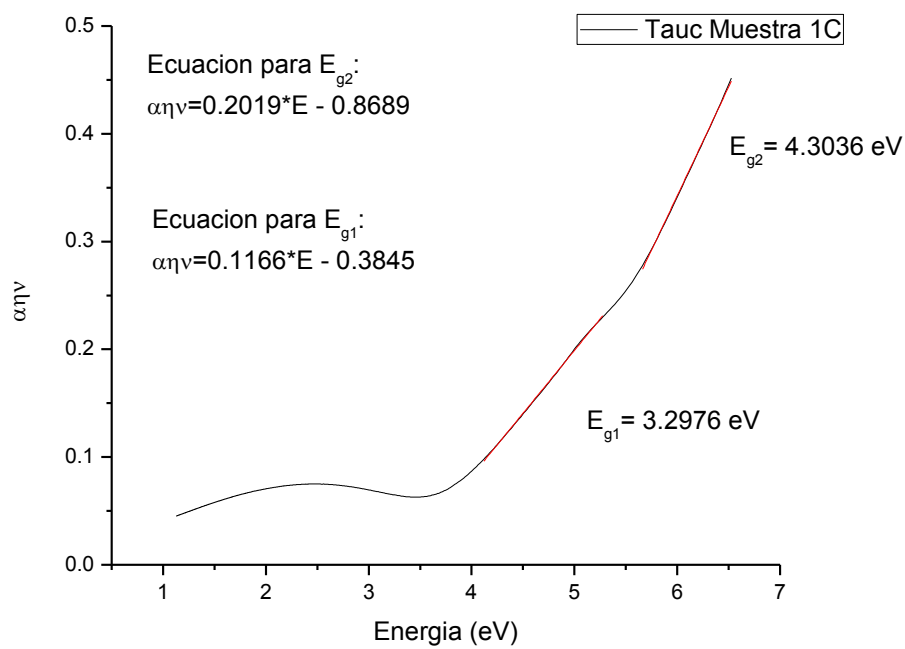


Figura V.10. Gráfica para el cálculo de la brecha óptica Muestra 1C.

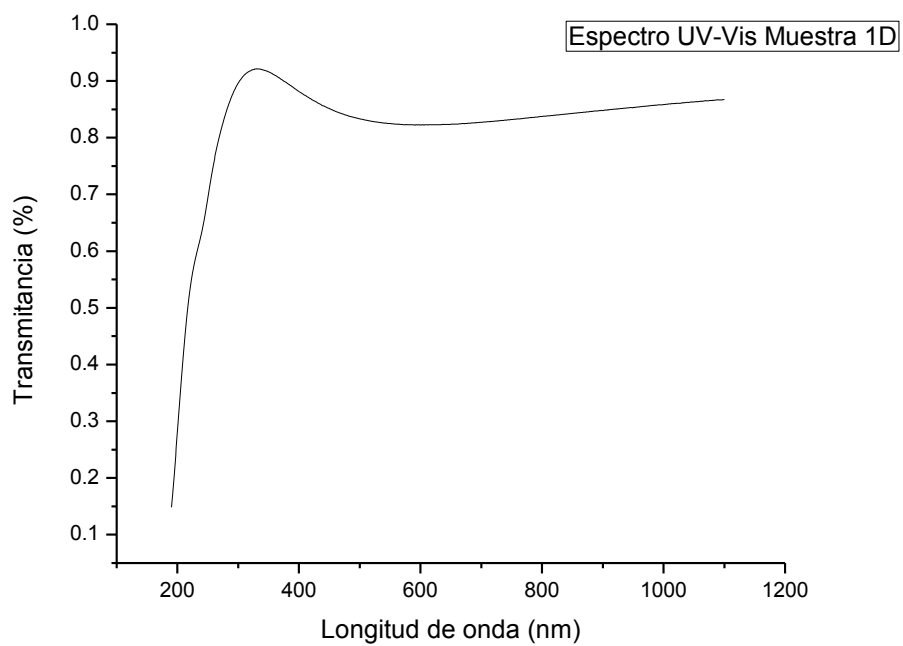


Figura V.11. Espectro de transmitancia Muestra 1D.

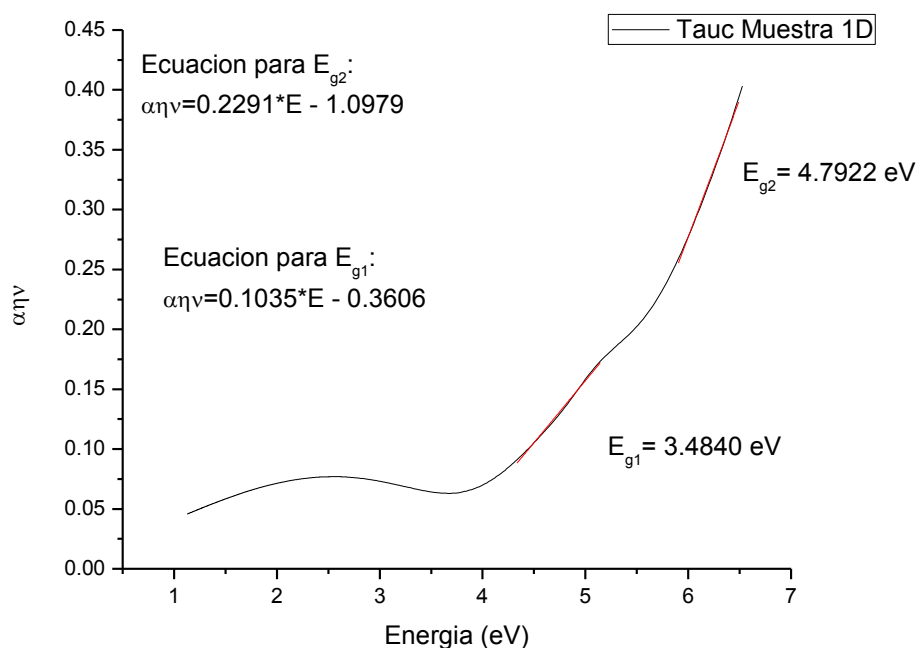


Figura V.12. Gráfica para el cálculo de la brecha óptica Muestra 1D.

Tabla V.3 Energía de los bordes de absorción ópticos identificados en las muestras 1A a 1D.

Muestra	E_{g2} (eV)	E_{g1} (eV)
Muestra 1A	3.80	3.03
Muestra 1B	3.85	3.29
Muestra 1C	4.30	3.29
Muestra 1D	4.79	3.48
Muestra 1E	----	----

De la tabla V.3 hay dos características importantes a destacar, la primera de ellas y la más sustancial es que las energías de activación de las muestras 1A a 1D van en aumento progresivo, hecho que se abordará nuevamente en la sección “V.1.10 Discusión”; la segunda es que la muestra 1E sirve solamente como un espécimen que exhibe los resultados obtenidos en FTIR, XPS y espectros de fotoluminiscencia y por lo tanto no fue calculado su “gap” óptico. De igual manera este

hecho se describirá y se acometerá una discusión de mayor profundidad en la sección V.1.10.

V.1.6 Determinación de los espectros de fotoluminiscencia.

La fotoluminiscencia, como ya fue brevemente mencionado en la sección “IV.2.3 *Espectroscopía de fotoluminiscencia (FL)*.”, es la propiedad que tienen los materiales de emitir luz después de haber sido excitados por un haz de fotones. En la empresa que en la sección V.1 nos proponemos, que es la formulación de un mecanismo de fotoluminiscencia para estas estructuras, es de imprescindible necesidad llevar a cabo un análisis de la absorción fotónica del material, (resultados que ya han sido reportados en la sección V.1.5) pero también es fundamental el análisis de la emisión que estos materiales presentan después de la excitación. Este análisis y sus resultados correspondientes son realizados y reportados en esta subsección del capítulo.

Tanto el equipo como los parámetros para llevar a cabo las pruebas de fotoluminiscencia se encuentran ya reportados en la sección IV.2.3. Por su parte los espectros de fotoluminiscencia de todas las muestras del grupo 1 se encuentran representados en la figura V.13, además la figura V.14, nos muestra las curvas de fotoluminiscencia normalizadas y de esa gráfica se construye la tabla V.4 que reporta en qué longitud de onda y en qué energía se encuentra el pico máximo de emisión para cada espécimen del grupo 1.

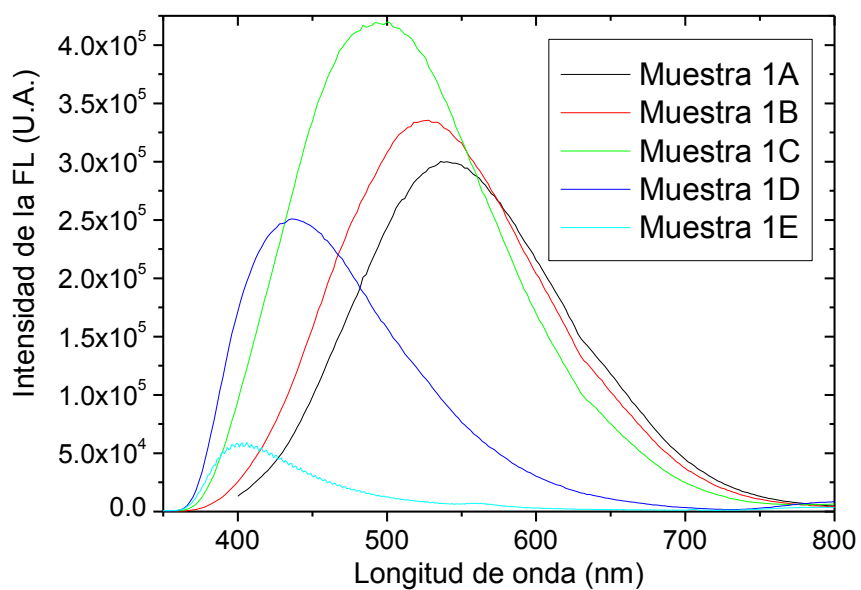


Figura V.13. Comparativa de los espectros de fotoluminiscencia de las muestras del grupo 1.

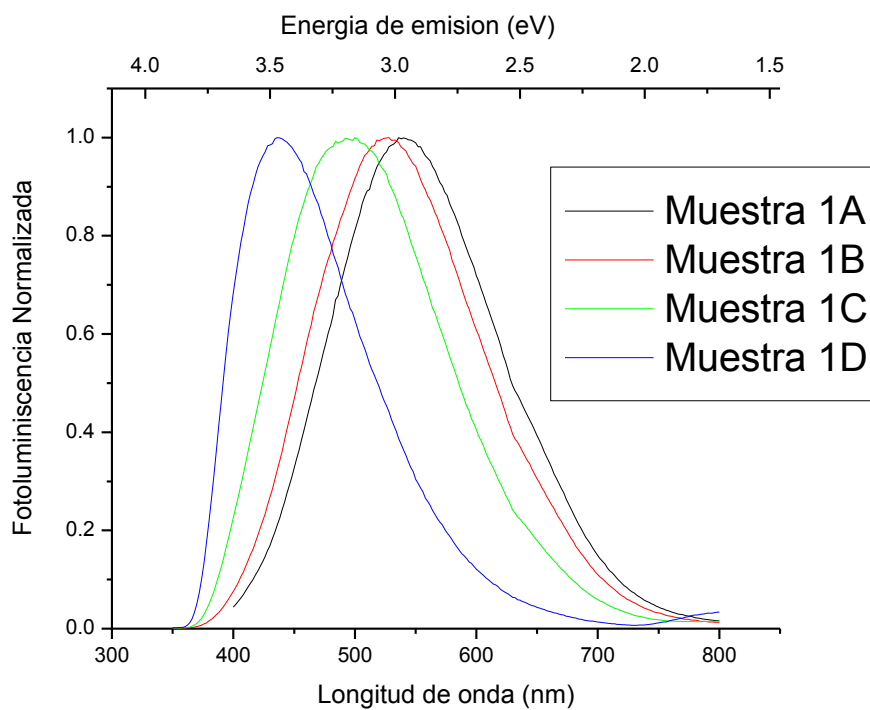


Figura V.14. Comparativa normalizada de los espectros de fotoluminiscencia de las muestras del grupo 1.

Tabla V.4 Pico máximo de emisión de FL de los materiales del grupo 1 reportados en longitud de onda y energía.

Muestra	Pico máximo de emisión (nm)	Pico máximo de emisión (eV)
Muestra 1A	542	2.28
Muestra 1B	526	2.35
Muestra 1C	496	2.50
Muestra 1D	436	2.84
Muestra 1E	403	3.07

V.1.7 Observación de muestras mediante HRTEM.

La fotoluminiscencia del silicio ha sido observada en diferentes estructuras y aunque se ha hablado de su origen, esta discusión ha sido insuficiente como para aseverar que su fuente radica, ya sea en defectos de la matriz, confinamiento cuántico, elementos de pasivación, o bien, alguna combinación de las anteriores. Como se mencionó en la sección “*III. Orígenes de la fotoluminiscencia en estructuras con nanocúmulos de silicio.*” Muchos autores han publicado que el confinamiento cuántico es el mayor responsable de la FL en estructuras de silicio. Es por lo anterior, que observar la microestructura de las muestras utilizadas en este estudio es un pilar fundamental del trabajo, debido a que es una evidencia irrefutable de que el confinamiento cuántico aporta muy activamente a la FL observada en las muestras sino es que se podría decir que es el mayor responsable.

Por lo anteriormente expuesto, el objetivo de esta sección es mostrar una micrografía de cada uno de los especímenes del grupo 1. El hecho de mostrar solamente una micrografía atiende a condiciones de espacio en el presente trabajo; todas las micrografías están reportadas con la misma escala para que el lector pueda hacer una corroboración

cualitativa visual, de la evidente reducción en tamaño promedio de los nanocúmulos conforme aumenta la concentración de NH_3 en los gases fuentes de las muestras, es decir el tamaño de nanocúmulo disminuye de 1A a 1D. Las figuras V.15 a V.18 muestran las imágenes de HRTEM de las muestras 1A a 1D respectivamente.

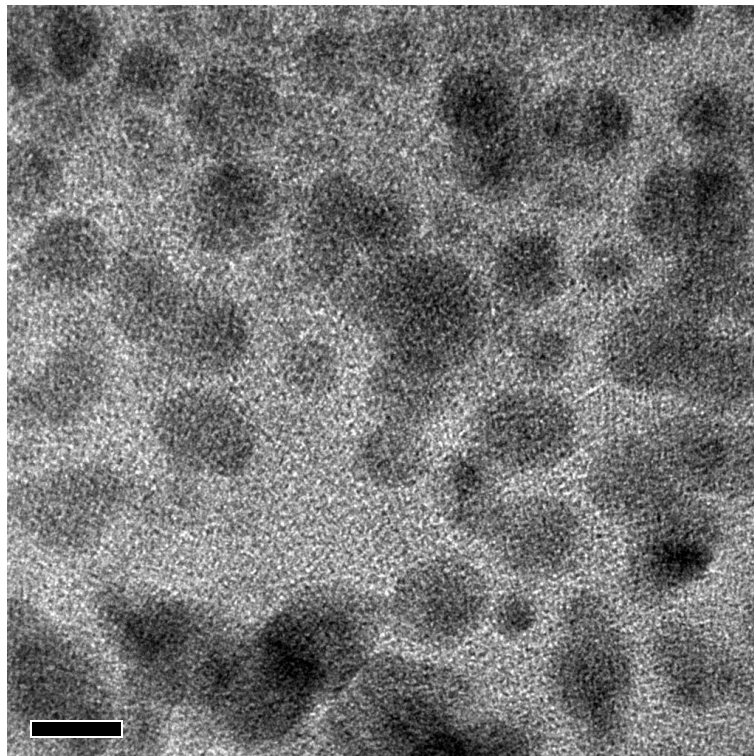


Figura V.15. Micrografía en “modo imagen” de HRTEM para la muestra 1A. Es posible observar una distribución homogénea de nanocúmulos con tamaños similares.

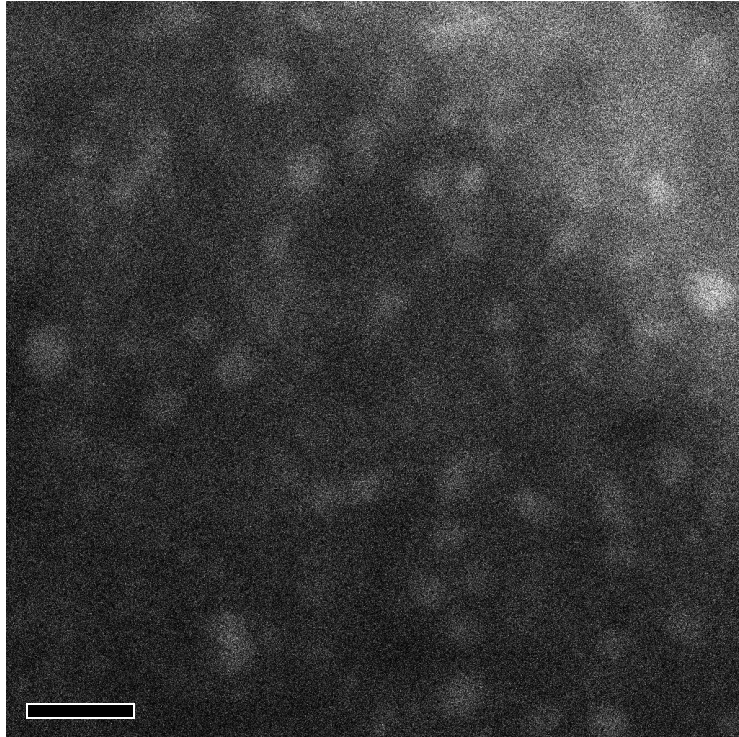


Figura V.16. Micrografía en “modo contraste de fase” de HRTEM para la muestra 1B. Es posible observar una distribución homogénea de nanocúmulos con tamaños similares.

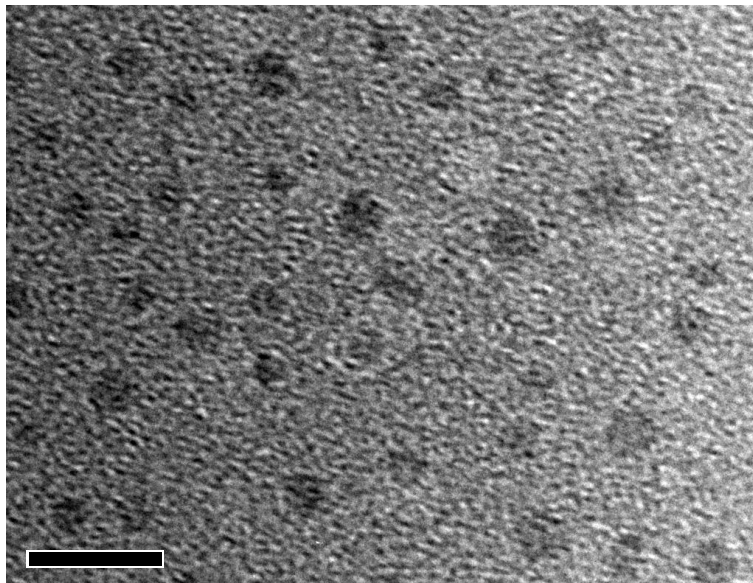


Figura V.17. Micrografía en “modo imagen” de HRTEM para la muestra 1C. Se puede observar una distribución homogénea de nanocúmulos con tamaños similares.

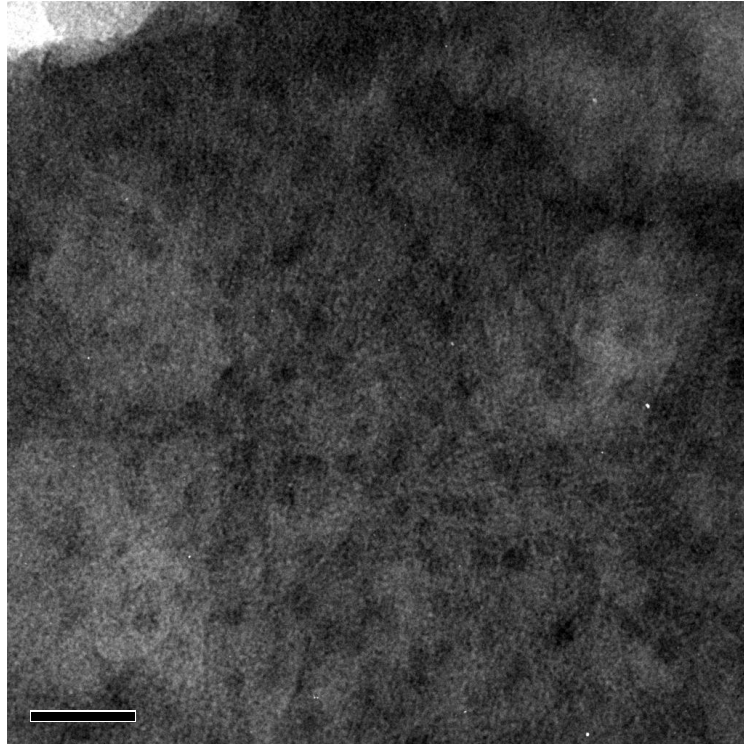


Figura V.18. Micrografía en “modo imagen” de HRTEM para la muestra 1D. El espesor del área de sección transversal usado para la observación fue mayor que en las anteriores muestras, debido a eso presenta una mayor oscuridad.

V.1.8 Análisis dimensional y estadístico de nanocúmulos en las muestras.

Relacionar la microestructura con las propiedades macro estructurales observadas, nos otorga una herramienta de avanzada en la formulación de un modelo para los mecanismos de PL en estas estructuras. Para este caso la distribución y homogeneidad de los nanocúmulos pudo ser observada y constatada en alrededor de 150 micrografías HRTEM para cada una de las muestras del grupo 1.

Por otra parte, generar un resultado de densidad y tamaño promedio de nanopartícula para cada muestra, requiere de un trabajo aparte. Esto se debe principalmente a que la matriz en donde se encuentran embebidos los nanocúmulos de silicio está compuesta por nitruro de silicio, lo que, como se pudo observar en la sección “V.1.7 Observación

de muestras mediante HRTEM.” hace que un contraste entre las dos fases sea muy difícil de alcanzar y por ello la imposibilidad de utilizar un software de manipulación de imágenes que pudiera hacer un conteo con su respectiva estadística para poder otorgar estos dos importantísimos resultados de densidad y tamaño. Debido a esto, se llevo a cabo el estudio mediante el conteo y medición manual de cada muestra; trabajo que en un principio podría parecer excesivo, pero que en realidad nos asegura resultados totalmente verídicos ya que no se deja a criterio de un software el incluir o no una partícula.

Para la medición se utilizaron alrededor de 70 micrografías por muestra, midiendo diámetros para el cálculo promedio de nanocúmulo y áreas y número de partículas por área, para la densidad. Es importante mencionar que debido a las restricciones naturales de la caracterización mediante HRTEM no en todas las muestras del grupo se utilizaron el mismo número de micrografías, pero en todas se supero el conteo de 1500 partículas, lo que asegura una alta confiabilidad estadística.

Los resultados de este estudio se encuentran reportados en las figuras V.19 a V.22 las cuales muestran el histograma con los porcentajes de partículas presentes en cada una de las muestras, finalmente la tabla V.5 resume estos resultados otorgando un tamaño promedio de nanocúmulo y la densidad de partículas para cada muestra del grupo 1.

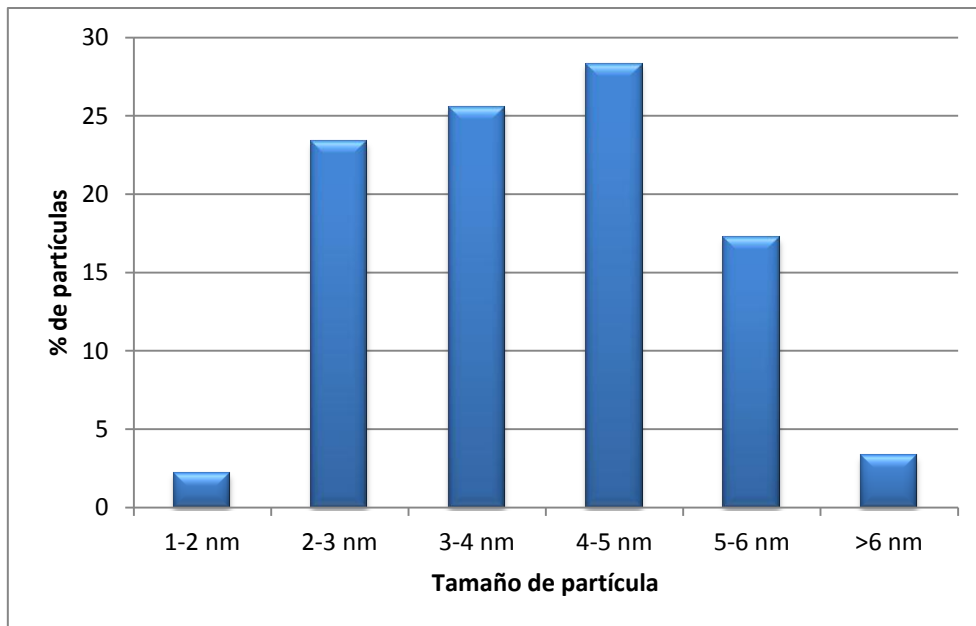


Figura V.19. Histograma obtenido mediante el compendio de datos de estadística descriptiva realizada en micrografías HRTEM para la muestra 1A.

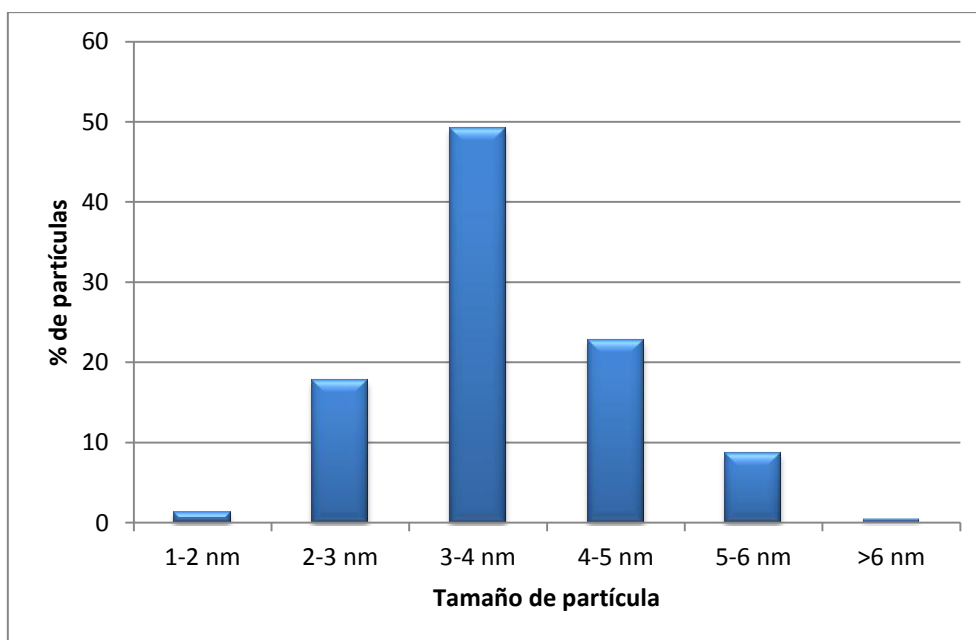


Figura V.20. Histograma obtenido mediante el compendio de datos de estadística descriptiva realizada en micrografías HRTEM para la muestra 1B.

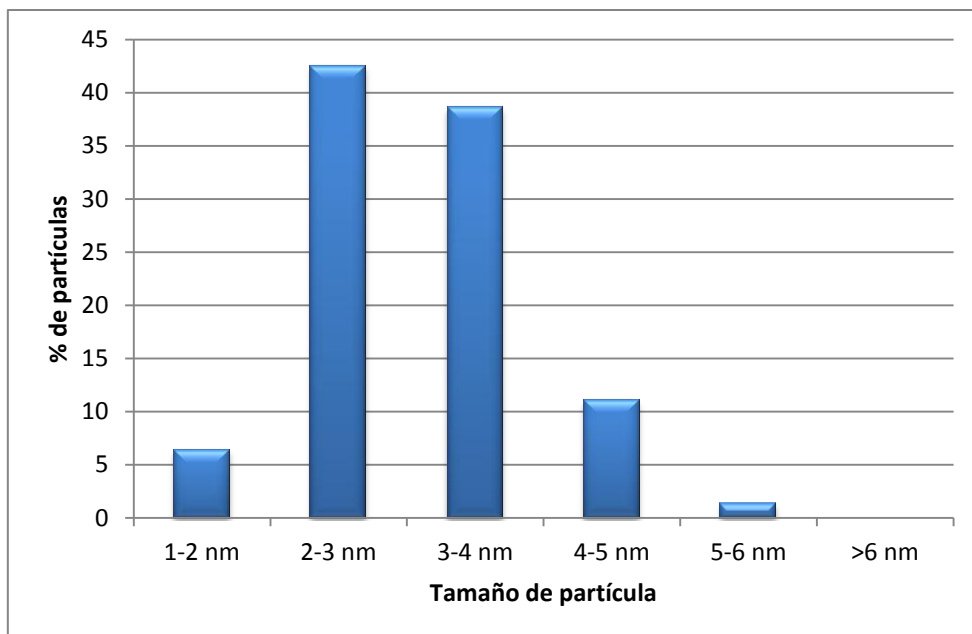


Figura V.21. Histograma obtenido mediante el compendio de datos de estadística descriptiva realizada en micrografías HRTEM para la muestra 1C.

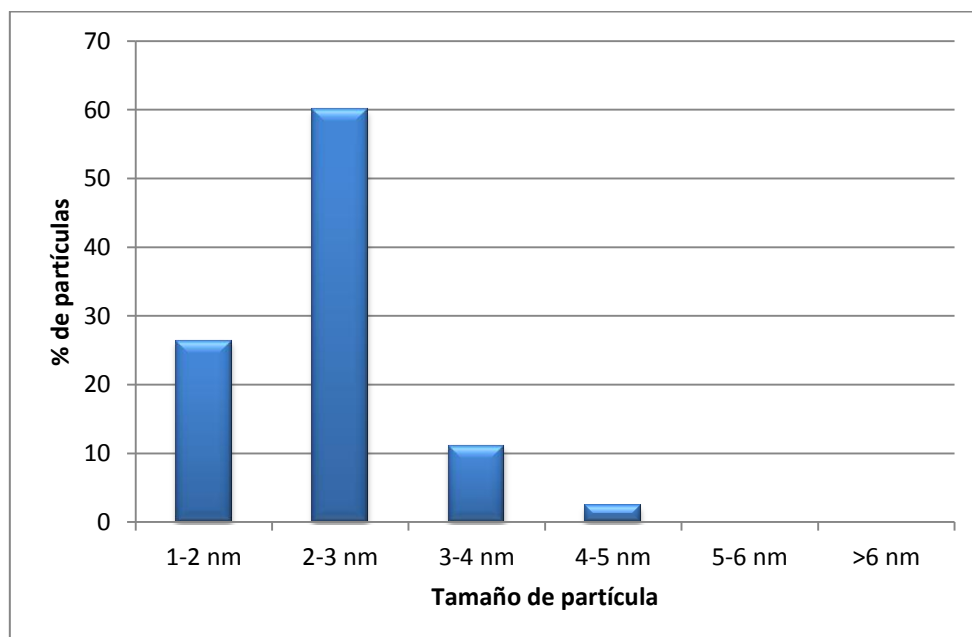


Figura V.22. Histograma obtenido mediante el compendio de datos de estadística descriptiva realizada en micrografías HRTEM para la muestra 1D.

Tabla V.5 Tamaño promedio de nanocúmulo y densidad de partícula para las muestras del grupo 1.

Muestra	Tamaño promedio de nanocúmulo (nm)	Densidad de partícula (partículas/cm ²)
Muestra 1A	3.9	7.78 x 10 ¹¹
Muestra 1B	3.7	2.07 x 10 ¹²
Muestra 1C	3.1	6.04 x 10 ¹²
Muestra 1D	2.4	1.13 x 10 ¹²
Muestra 1E	-	-

V.1.9 Cálculo del parámetro de confinamiento cuántico.

El cálculo de parámetro de confinamiento cuántico se llevó a cabo con el fin de hacer una comparación con los parámetros de confinamiento reportados anteriormente por múltiples autores⁹⁻¹¹.

Se utilizó la formula $E_{FL} = E_{SiBulto} + \frac{C}{d^2}$ la cual fue ya descrita en la sección “III. Orígenes de la fotoluminiscencia en estructuras con nanocúmulos de silicio.”, d es el tamaño promedio del nanocúmulo mientras que $E_{SiBulto}$ es la energía de la brecha óptica del silicio en estado cristalino. La tabla V.6 muestra el tamaño promedio de nanocúmulo en cada muestra, así como su parámetro de confinamiento cuántico.

Tabla V.6 Tamaño promedio de nanocúmulo y parámetro de confinamiento cuántico para las muestras del grupo 1.

Muestra	Tamaño promedio de nanocúmulo (nm)	Parámetro de confinamiento cuántico “C” (nm ² eV)
Muestra 1A	3.9	17.3
Muestra 1B	3.7	16.3
Muestra 1C	3.1	12.9
Muestra 1D	2.4	9.7
Muestra 1E	-	-

V.1.10 Discusión

Para comenzar es de utilidad recoger de la tabla IV.1, que la principal diferencia en las muestras del grupo 1 es el cambio en la concentración de NH₃. Para la muestra 1A es de 50 sccm, 1B = 100 sccm, 1C = 200 sccm, 1D = 300 sccm y 1E = 500 sccm.

A partir de lo anterior, se puede observar cualitativamente en las imágenes de HRTEM que los tamaños de nanocúmulos disminuyen conforme el flujo de NH₃ aumenta y este efecto es completamente consistente con el hecho de que las películas al aumento en el flujo de amoníaco se vuelven menos ricas en silicio; el análisis de HRTEM también nos revela que la matriz es amorfa y que los nanocúmulos pueden ser amorfos o cristalinos, pero tienden a ser más cristalinos cuando su tamaño aumenta. Así mismo el análisis estadístico que da origen a los histogramas de las figuras V.19 a V.22 muestra que la distribución de tamaños se corre hacia menores diámetros conforme aumenta el flujo de NH₃ lo que resulta coherente con las observaciones cualitativas en las imágenes HRTEM. Por otro lado la tabla V.5 muestra que al aumento del flujo de amoníaco se produce una disminución en el

tamaño promedio de nanocúmulo, fenómeno que no ocurre con la densidad de partículas, ya que primero aumenta progresivamente hasta los 200 sccm y después el aumento a 300 sccm hace que la densidad caiga y quede por debajo de la registrada por la muestra con 100 sccm.

La figura V.13 muestra los espectros de FL tal y como fueron obtenidos de las muestras del grupo 1 mientras que la V.14 los muestra normalizados y en función de la energía del fotón. De acuerdo con el modelo del efecto de confinamiento cuántico (QCE por sus siglas en inglés) la mayor contribución a la luminiscencia de estos especímenes proviene de una recombinación radiativa del par electrón-hueco en los nanocúmulos de silicio y por lo tanto las máximas energías de emisión fotoluminiscente reportadas en la tabla V.4 pueden ser directamente asociadas con la energía de la brecha óptica ($E_g = E_c - E_v$) de los nanocúmulos⁹⁻¹². Tanto en los espectros de FL originales como en los normalizados, se puede observar claramente que el pico máximo de emisión se corre hacia el azul (menores longitudes de onda o mayores energías de emisión) cuando el flujo de NH_3 incrementa y evidentemente este corrimiento hacia el azul puede ser explicado en términos del modelo de QCE en el que se predice que la brecha óptica de los nanocúmulos de silicio aumentará y tenderá a ser cuasi directa a medida que el tamaño de los nanocúmulos decrece, siempre por debajo del radio de Bohr de los excitones confinados, como ya se menciono en la sección III., de este trabajo.

Los cambios en la intensidad de la fotoluminiscencia observados en la figura V.13, bien pueden ser asociados con los cambios en la densidad de las nanopartículas embebidas en las películas, ya que en ambos caso la intensidad de FL así como la densidad siguen una tendencia similar de incremento cuando el flujo de amoniaco aumenta hasta 200 sccm y después un decremento para el flujo de 300 sccm. En este punto se decidió utilizar la muestra 1E, que como se ha venido reportando, no es una muestra que propiamente pertenezca al grupo de estudio sino una

muestra comparativa para las 1A a 1D; la muestra 1E fue depositada con un flujo de NH_3 de 500 y con un tiempo de 900 segundos, lo que dio origen a una película de espesor 375 nm y su espectro de FL está reportado también en la figura V.13, en la gráfica es evidente que en la intensidad integrada de la FL tiene una caída considerable con respecto a las otras muestras del grupo y esto se da a pesar de su mucho mayor espesor; otra dato importante a notar es que aunque no se realizó un HRTEM para la muestra 1E se nota el corrimiento al azul descrito para las muestras anteriores que supondría que en caso de realizar la caracterización por microscopía de transmisión, se encontrarían partículas de un tamaño promedio menor al reportado por 1D.

Para poder realizar un análisis más detallado de los orígenes en los cambios en la FL y los mecanismos de excitación-emisión de luz en estas muestras, el espectro de absorbancia óptica de las películas fue graficado junto con la FL normalizada en función de la energía del fotón. Estos espectros se encuentran representados en la figura V.23.

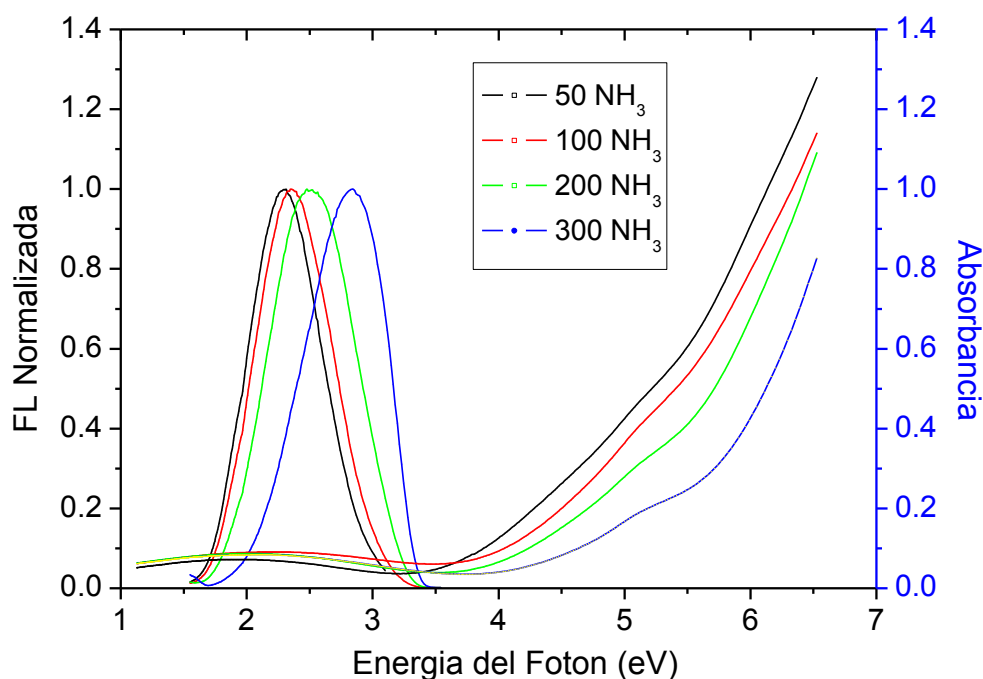


Figura V.23. Espectros de fotoluminiscencia normalizada y absorbancia como función de la energía del fotón de las películas: 1A = 50 NH_3 , 1B = 100 NH_3 , 1C = 200 NH_3 y 1D = 300 NH_3 . El eje de las ordenadas tiene unidades arbitrarias.

Una pequeña banda de absorción con un máximo entre 2 y 3 eV se puede apreciar en las curvas de absorbancia de la figura V.23, dado que esta banda de absorción se superpone con la banda de FL, estamos en la posibilidad de inferir que esto se da por transiciones ópticas interbandas en los nanocúmulos de silicio; en donde un electrón salta desde la banda de valencia del nanocúmulo (BV) a la banda de conducción del nanocúmulo (BC) debido a que absorbe un fotón. Son también claramente identificables dos bordes de absorción en los espectros de absorbancia de todas las muestras del grupo 1, que presentan el mismo comportamiento de correrse hacia más altas energías cuando el tamaño de nanocúmulo decrece. Por último, de la figura V.23 es también evidente el corrimiento Stokes de entre 0.7 y 0.8 eV entre el primer borde de absorción y el pico de emisión en todas las muestras.

Como ya se mencionó en la sección “V.1.5 *Obtención de espectros de absorción de UV-Vis y cálculo de la brecha óptica.*” Se utilizó el modelo de Tauc para medir la energía de los bordes de absorción, y recordemos también que la tabla V.3 contiene los valores de las energías para los dos bordes de absorción de todas las muestras del grupo 1. El principal hecho relevante de la tabla V.3 lo podemos ver en el aumento progresivo de las energías de los dos bordes de absorción conforme el flujo de amoníaco aumenta; en el borde 1 (E_{g1}) aumentan de 3.0 a 3.5 eV, mientras que en el borde 2 (E_{g2}) aumentan de 3.8 a 4.5 eV. La energía de absorción del borde 2 puede ser asociada a la energía de la brecha óptica de la matriz de nitruro de silicio **rica en silicio** ($E_{g'} = E_{c'} - E_{v'}$). De este modo el incremento en la brecha óptica que se registra en los espectros que va de 3.8 a 4.5 eV a medida que el flujo de NH_3 aumenta de 50 a 300 sccm es completamente esperado y congruente, dado que el aumento en el flujo de amoníaco hace menos rica en silicio a la matriz que embebe a los nanocúmulos y las películas tienden a una composición “más” estequiométrica de nitruro de silicio ($N/Si = 1.33$), la cual tiene una brecha óptica de alrededor de 5 eV. Lo anterior es finalmente soportado en la sección “V.1.4 *Evaluación de la composición*”

química de las muestras mediante XPS.”, en donde la tabla V.2, muestra que la relación N/Si va en aumento con el aumento del flujo de NH₃ y en donde la película de la muestra 1E exhibe una relación de 1.27 ya muy cercana al estequiométrico de nitruro de silicio.

Basados en estos datos y ya que las energías de los picos de FL pueden ser directamente asociadas con la energía de la brecha óptica de los nanocúmulos de silicio ($E_g = E_c - E_v$) se construyó un diagrama simplificado de bandas que muestra la figura V.24; además se agregaron dos energías de cola de bandas debajo de la BC y arriba de la BV de la matriz de nitruro de silicio que han sido ya reportadas en películas de nitruro de silicio amorfo^{13,14}

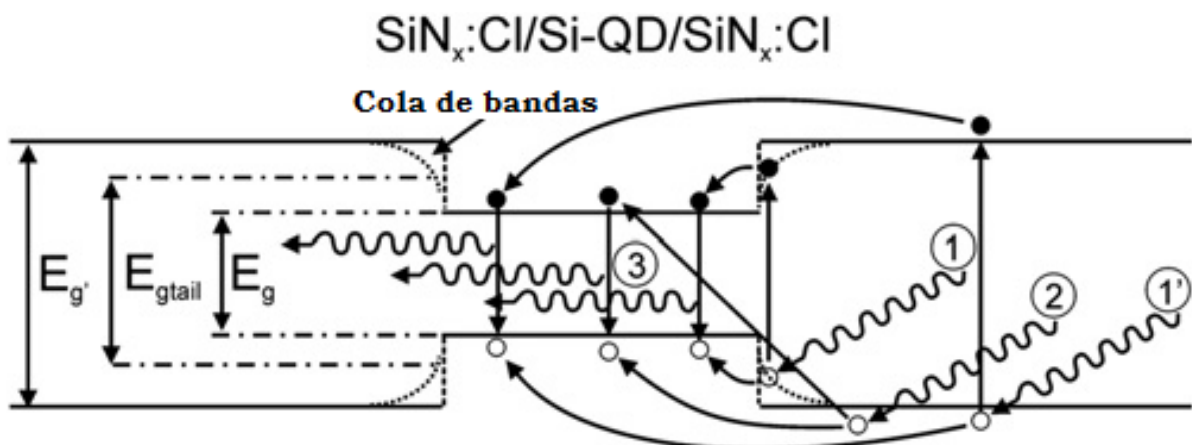


Figura V.24. Modelo del diagrama de bandas de energía propuesto para explicar el mecanismo de excitación-emisión para estructuras compuestas por nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio clorado.

Como ha sido mostrado recientemente, a partir de medidas de FL a temperaturas criogénicas en películas de nitruro de silicio pasivadas con hidrógeno, el ancho de las dos sub-brechas de absorción de las colas ($\Delta E = \Delta E_c = \Delta E_v$) es casi el mismo y este ancho incrementa con la relación NH₃/SiH₄ de los gases reactivos usados para el depósito de la película; este ancho se encuentra reportado para una relación NH₃/SiH₄ = 9, de $\Delta E = 0.35$ eV¹⁴. Es de fundamental importancia mencionar la existencia de esas colas de banda para explicar porque brechas de

banda ópticas de 4.8 eV pueden ser sorteadas excitando con los fotones provenientes de un láser de He-Cd con energías de 3.81 eV.

Para el caso de nuestras películas en donde la matriz es de nitruro de silicio clorado y es amorfa, y en donde además la relación de los gases de reacción $\text{NH}_3/\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ fue de 10, 20, 40 y 60 podemos inferir que el ancho de la sub-brecha de las colas de absorción (ΔE) es al menos de la misma magnitud o mayor. Basados en lo anterior la energía E_{g1} del primer borde de absorción reportados en la tabla V.3 puede ser asociada a la absorción de fotones que producen transiciones electrónicas desde la cola de banda asociada a la banda de valencia de la matriz de nitruro de silicio hacia la cola de banda asociada a la banda de conducción de la matriz de nitruro de silicio. En otras palabras podemos considerar que para nuestra matriz $E_{g\text{tail}} = E_{g'} - 2\Delta E = E_{g1}$.

A partir de estos resultados y del modelo planteado en este trabajo, la fotoluminiscencia en estas películas nanoestructuradas es generado por los siguientes mecanismos de excitación-emisión: (1) foto-excitación con luz ultravioleta para la promoción de electrones de la cola de la banda de valencia a la cola de la banda de conducción ($E_{g\text{tail}}$) (ambas de la matriz) o bien desde la banda de valencia a la banda de conducción ($E_{g'}$) (ambas de la matriz). Estos representan los procesos de excitación 1 y 1' de la figura V.24. (2) Relajación, difusión y transferencia de los portadores foto-generados (electrones y/o huecos) de la matriz hacia los nanocúmulos. Este proceso se encuentra marcado con flechas curvadas en la figura V.24. (3) Recombinación radiativa electrón-hueco entre las bandas de conducción y valencia de los nanocúmulos. Proceso número 3 en la figura V.24.

Con el anterior mecanismo de excitación-emisión y asumiendo que el nivel de energía de Fermi es el mismo y que éste se encuentra en el medio de las brechas ópticas tanto de la matriz como de los

nanocúmulos estamos en posición de explicar física y cuantitativamente el gran y aproximadamente constante corrimiento Stokes de absorción-emisión ($E_{g1}-E_{FL}\sim 0.7-0.8$ eV) para todas las muestras del grupo 1 analizadas.

Adicional al propuesto anteriormente, también es de interés mencionar otro posible escenario para el mecanismo de fotoexcitación que también respeta el máximo de la energía de excitación del láser del equipo de FL (3.81 eV). Excitación desde la banda de valencia de la matriz hacia la banda de conducción de los nanocúmulos (proceso 2 en la figura V.24) o incluso desde la banda de valencia de los nanocúmulos hacia la banda de conducción de la matriz; aunque este último es poco probable debido a que el volumen de la matriz es mucho mayor que el volumen de los nanocúmulos embebidos.

Por último en la sección “V.1.9 Cálculo del parámetro de confinamiento cuántico.”, se realizó el cálculo del parámetro de confinamiento cuántico y se reportó en la tabla V.6. Como puede se puede observar en esa tabla, los valores para el parámetro de confinamiento cuántico C se incrementan desde $C = 9.7$ hasta $C = 17.3$ nm² eV, cuando el tamaño promedio de nanocúmulo aumenta de 2.4 a 3.9 nm. Estos resultados muestran que el efecto de confinamiento cuántico para los nanocúmulos de mayores tamaños (los cuales tienden a ser más cristalinos) es mayor que para aquellos de menor tamaño y esta tendencia es muy similar a la reportada en trabajos previos⁹⁻¹¹. Así mismo los valores del parámetro de confinamiento cuántico reportado en este trabajo son del orden de los reportados previamente para nanocristales de silicio embebidos en películas de nitruro de silicio hidrogenado^{10,11}, y las discrepancia existentes entre los valores reportados en este trabajo **con los valores reportados por otros autores** son completamente congruentes ya que este parámetro es proporcional a la masa reducida ($1/m^* = 1/m_e^* + 1/m_h^*$) donde m_e^* y m_h^* son las masas efectivas del electrón y del hueco respectivamente; y

en la práctica estas masas dependen de la pasivación superficial específica para cada sistema y matriz que aloja a los nanocúmulos. Finalmente y retomando el hecho de que la tabla V.6 muestra que existe una disminución del parámetro de confinamiento cuántico C al disminuir el tamaño de nanocúmulo el fenómeno es completamente congruente con el hecho de que al reducir el tamaño de las nanopartículas estas se van amorfizando y por lo tanto la masa efectiva tanto del electrón como del hueco varía, hecho que afecta la constante de confinamiento.

V.2 Efectos del espesor en la emisión de fotoluminiscencia de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio clorado.

Como se ha mencionado en repetidas ocasiones en este trabajo, la emisión de luz proveniente de estructuras nanométricas de silicio es la columna fundamental en el desarrollo de tecnología basada en la fotónica del silicio. Pero para llevar estos desarrollos a la industria, es estrictamente necesario entender completamente los fenómenos ópticos observados y tener la capacidad de hacer estas estructuras reproducibles al 100%. En esta sección se aborda el problema de la aparición de múltiples picos en los espectros de FL de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio; fenómeno que se ha observado en varios estudios^{4,15-17} pero no ha sido ampliamente discutido. Además, se examinó también, el hecho de que con condiciones de depósito constantes, las variaciones en los tiempos de depósito para este tipo de material no afecta a la composición química ni su estructura interna; preocupación importante en la búsqueda de la reproducibilidad.

V.2.1 Ruta experimental.

La ruta experimental que se siguió para esta sección del trabajo se observa esquemáticamente en diagrama de la figura V.25.

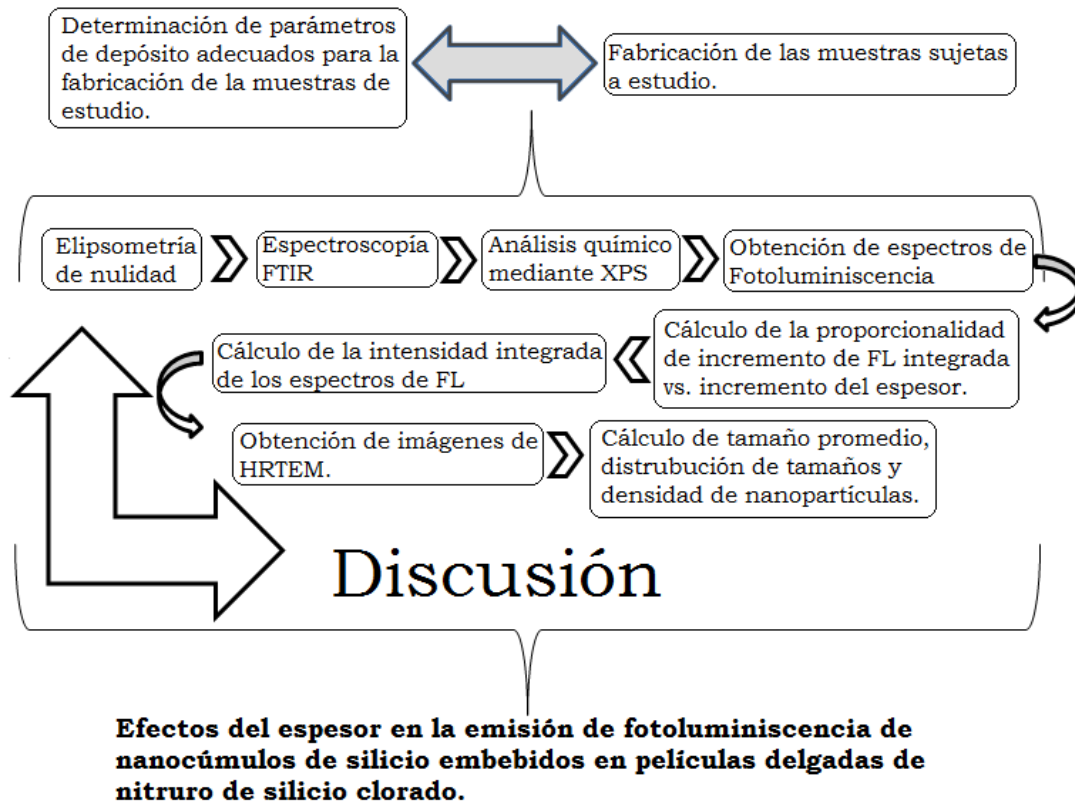


Figura V.25. Diagrama del procedimiento experimental llevado a cabo para el estudio de los efectos de espesor en la emisión de FL.

De la misma manera que en la sección V.1, los parámetros de depósito utilizados para la fabricación de las películas del grupo 2 se encuentran reportados en la sección “IV.1.3 *Parámetros de depósito.*”.

De la figura V.25 es importante destacar dos cosas, la primera es que la determinación de los parámetros de depósito de las películas delgadas que se utilizaron para este estudio (grupo 2) está vinculado con la fabricación de las muestras ya que las tasas de depósito cambian conforme aumenta el espesor de la película, este efecto incidió en el depósito de las muestras, debido a que se requirió una vasta cantidad

de depósitos antes de obtener aquellos que pertenecen al grupo 2 y que son utilizados para el presente análisis; el segundo ente a destacar es que a diferencia de la sección V.1 en donde primero se presentan todos los resultados y después se hacer un análisis de los mismos, en esta sección se presentan los resultados y el análisis de cada uno de ellos, todo, en la misma sección, la cual se titula V.2.2 Discusión y análisis.

V.2.2 Discusión y análisis

Justo después del depósito se llevó a cabo la caracterización por elipsometría de nulidad en todas las películas del grupo 2. Los valores de índice de refracción y el espesor para todas las muestras de este grupo se reportan en la tabla V.7; de ésta, es posible observar que los índices de refracción fluctúan entre 1.82 y 1.86, que son característicos de las películas de nitruro de silicio clorado ricas en silicio^{18,19}. Ciertamente es posible reportar 1.82 como un índice de refracción medio porque la ligera diferencia en los valores de los índices se debe a que las mediciones no se realizaron en situ dentro de la cámara de depósito y las condiciones ambientales, principalmente la humedad en el aire, pueden dar pie a estas pequeñísimas diferencias. Por otra parte, se identifica claramente que el espesor en las películas aumenta con el tiempo, sin embargo, es importante destacar que **no hay una proporcionalidad directa** que ajuste entre todos los depósitos y por lo tanto no es posible reportar una tasa de depósito. Lo anterior se debe a los diversos mecanismos de crecimiento reportadas para este tipo de materiales²⁰.

Tabla V.7 Índice de refracción y espesor, obtenidos por elipsometría de nulidad para las muestras del grupo 2.

Muestra	Espesor (nm)	Índice de refracción
Muestra 2A	31.4	1.82
Muestra 2B	80.4	1.85
Muestra 2C	95.3	1.82
Muestra 2D	248.0	1.82
Muestra 2E	1009.4	1.86
Muestra 2F	1912.0	1.83

Los espectros FTIR de las muestras A, B y C no se reportan debido al espesor muy pequeño de las películas, lo que las hace no adecuadas para esta caracterización. Por su parte, los espectros de las películas 2D, 2E y 2F se muestran en la figura V.26.

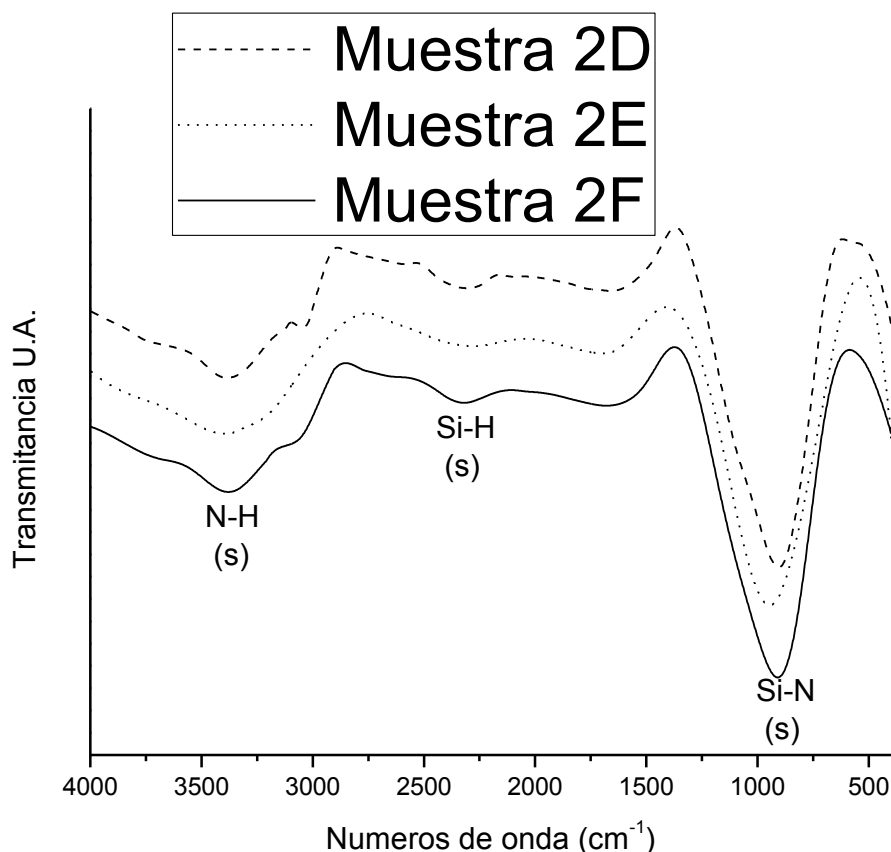


Figura V.26. Espectros FTIR de transmitancia de las muestras 2D, 2E, y 2F. Las tres películas tienen espesores mayores a 100nm.

Para los tres espectros, hay una banda de absorción situada en 863 cm^{-1} , esta banda ha sido reportada como una vibración de estiramiento de enlaces Si-N por múltiples autores^{3,4,15,19,21}, del análisis visual de los espectros se identifica que esta banda es la más intensa y ancha, fenómeno completamente congruente con la composición de las películas que es mayoritariamente nitruro de silicio; así mismo se observa una banda a 3356 cm^{-1} atribuible a una vibración de enlaces N-H y de acuerdo con López-Suárez et al.⁴, la banda de estiramiento de enlaces N-H debe aumentar de tamaño con la concentración de amoníaco en la mezcla de plasma, es por ello el gran tamaño de esta banda en el presente estudio, en comparación con sus experimentos y con otros espectros de materiales similares reportados en diferentes trabajos^{6,19}, donde la concentración de amoníaco es como máximo de 60 sccm, mientras que, en todas las películas fabricadas para este estudio

es de 200 sccm. También es muy importante observar la banda a 2205 cm^{-1} señal asociada al modo de estiramiento de enlaces Si-H que indica algún grado de pasivación de los nanocúmulos con hidrógeno; efecto que no es observado para las bandas de absorción entre 500 y 650 cm^{-1} correspondientes a enlaces Si-Cl⁴, que no fueron detectadas, esto último, **no es un indicativo de ausencia de cloro en las películas**, sino que es resultado de que las señales provenientes de estos enlaces están siendo totalmente ocultadas por la anchura de banda de Si-N predominante en los tres espectros.

Evidencia de lo anterior se obtiene por un análisis XPS y sus resultados se reportan en la tabla V.8; en ésta, se puede observar la presencia de cloro en todas las muestras y en porcentajes muy similares. La aparición de oxígeno está en perfecto acuerdo con el hecho de que todas las películas están expuestas al medio ambiente después de su depósito y esto causa reacciones químicas post-depósito que le permiten al oxígeno incorporarse a la película. Finalmente, de la caracterización de XPS es también notable que la composición de estas seis películas es la misma ya que la relación N/Si se mantiene entre 1,02 y 1,07, cambio que es también atribuible a la exposición normal de las películas con el medio ambiente.

Tabla V.8 Composición en porcentaje de los elementos constituyentes de las películas del grupo 2 y su razón nitrógeno/silicio.

Muestra	%Cloro	%Nitrógeno	%Silicio	%Oxígeno	Razón N/Si
Muestra 2A	5.3	38.1	35.3	21.3	1.07
Muestra 2B	4.7	38.7	36.2	20.4	1.06
Muestra 2C	4.0	38.4	36.5	21.1	1.05
Muestra 2D	3.9	35.0	33.3	27.8	1.05
Muestra 2E	4.1	35.9	34.5	25.5	1.04
Muestra 2F	4.7	34.7	34.1	26.5	1.02

La espectroscopia de fotoluminiscencia se llevó a cabo con el fin de observar la emisión fotónica y para comparar la intensidad de la PL contra el espesor de la película. En la figura V.27 se puede observar el espectro de PL de cada muestra; en esta figura, los espectros de las muestras 2A, 2B y 2C no son fácilmente observados, es decir, las características de la curva de emisión no se perciben dado que la intensidad de emisión de los espectros 2C, 2D y 2F es muchísimo mayor que el de las tres primeras películas, por tal motivo se construyó la figura V.28 que exhibe un corte en el eje de las ordenadas, con el fin de apreciar con claridad los espectros de las tres muestras de menor espesor de película.

Todos los datos importantes recogidos en la figura V.27 y V.28 se presentan en la tabla V.9; es relevante informar que la intensidad de PL se calculó integrando el área bajo la curva del espectro, lo anterior porque hay fotones con energías de emisión diferentes a lo largo de todo el espectro para cada una de las muestras y todos los fotones deben tenerse en cuenta en el cálculo de emisiones, lo anterior con el objetivo de analizar si la emisión de PL tiene un comportamiento lineal de crecimiento respecto al espesor de la película.

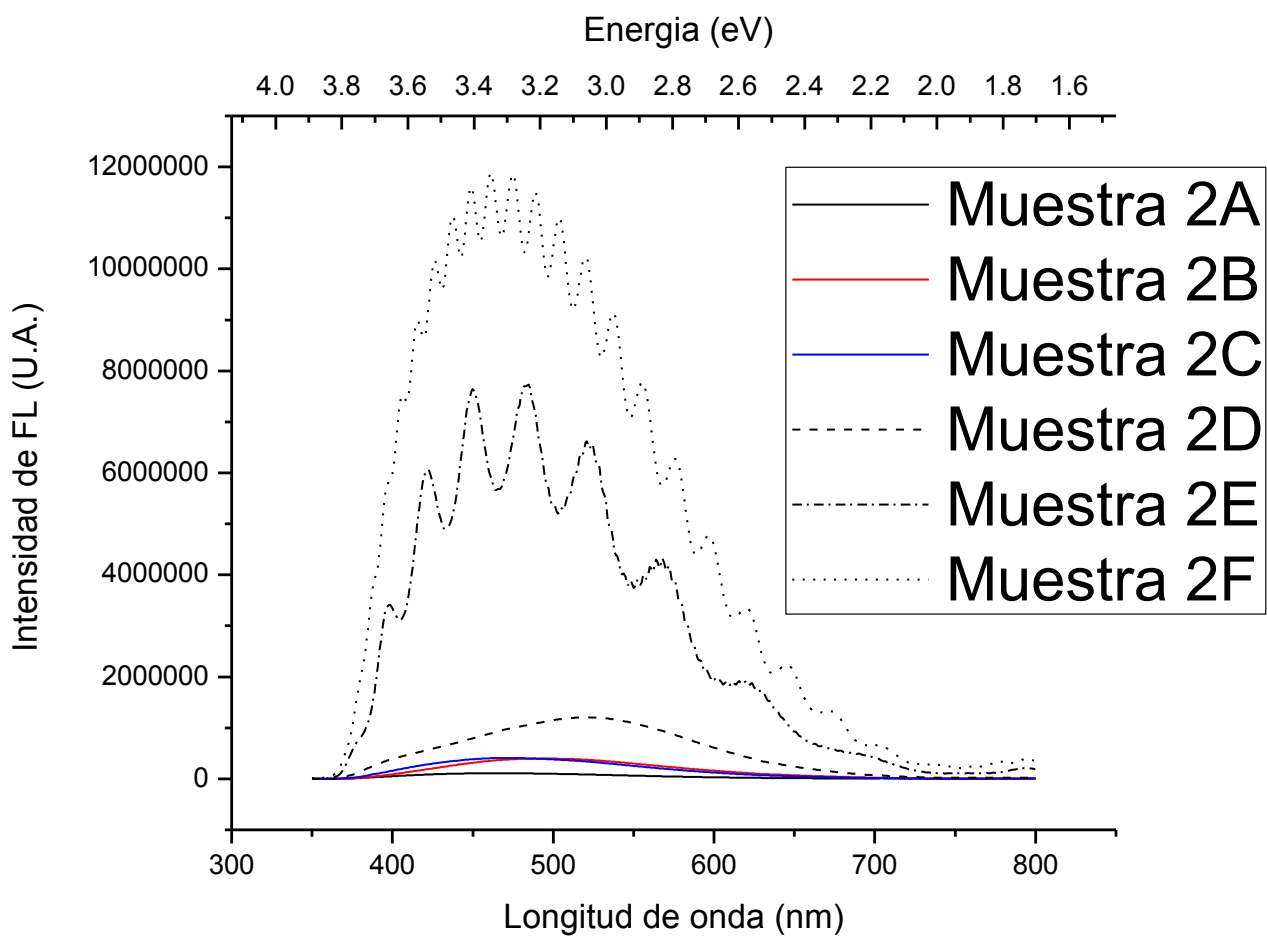


Figura V.27. Espectros de emisión de FL de las muestras 2A a 2F. Las películas de las muestras 2E y 2F muestran múltiples picos.

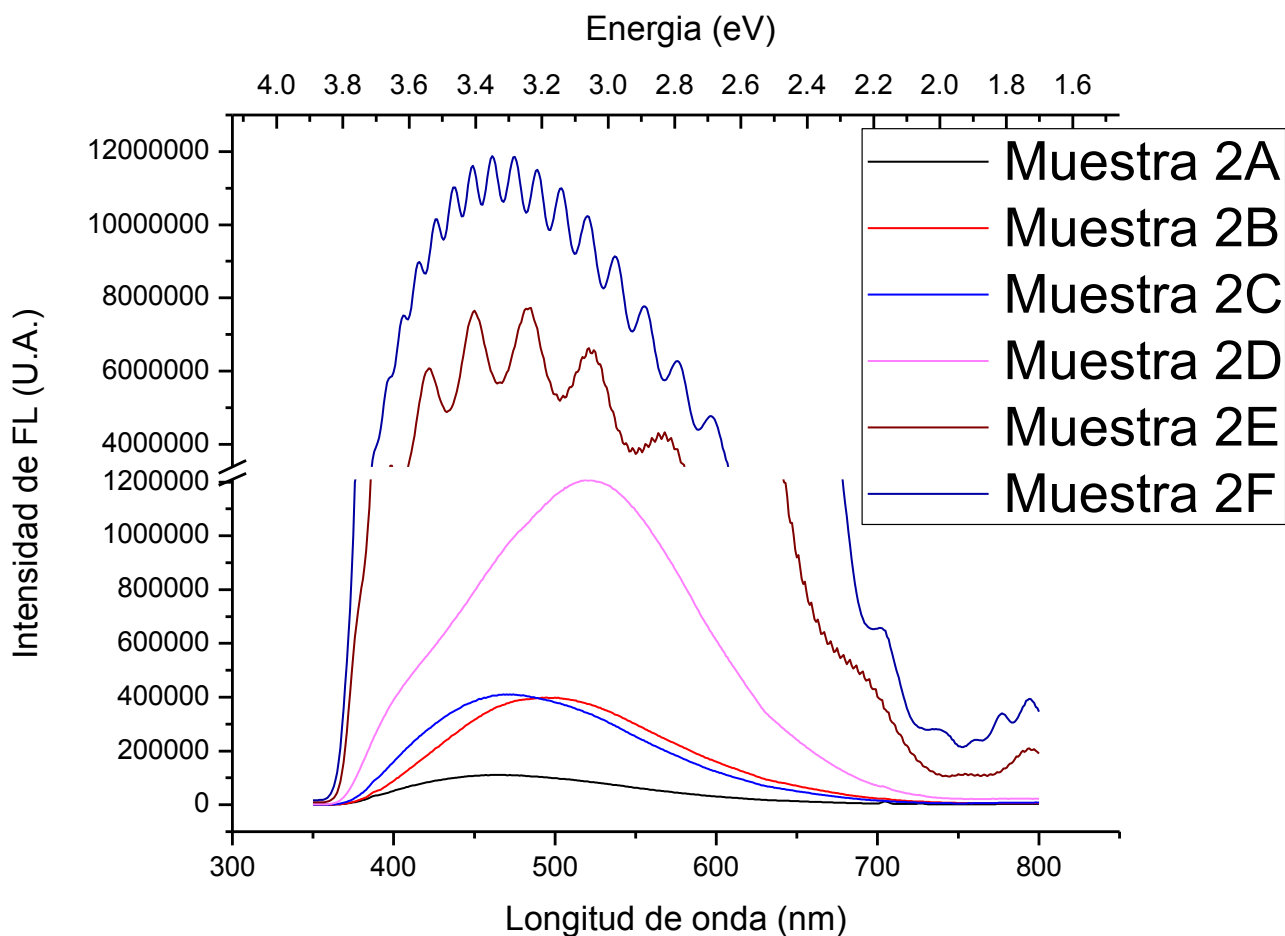


Figura V.28. Espectros de emisión de FL de las muestras 2A a 2F. El eje de las ordenadas se encuentra recortado en la región $1.21E^6$ a $3.38E^6$.

Tabla V.9 Espesor de película, pico máximo de emisión de FL e intensidad integrada (área bajo la curva del espectro de emisión) para las muestras del grupo 2.

Muestra	Espesor (nm)	Pico máximo de emisión (eV)	Intensidad Integrada de FL (Área (A.U.) ²)
Muestra 2A	31.4	3.31	$18.63E^6$
Muestra 2B	80.4	3.29	$68.12E^6$
Muestra 2C	95.3	3.29	$68.61E^6$
Muestra 2D	248.0	3.05	$21.77E^7$
Muestra 2E	1762.3	3.24	$1.19E^9$
Muestra 2F	4530.0	3.35	$2.1E^9$

Lo que resulta verdaderamente evidente a partir de las figuras V.27 y V.28 así como de la tabla V.9 es que hay un incremento en la intensidad de PL de las muestras al aumento de su espesor; pero, de la tabla V.9, se puede observar que la peculiaridad más notable es que para un aumento en el espesor casi del doble (como se produce en las muestras 2E a 2F) resulta en un poco más del doble de la intensidad integrada de FL y este efecto se observa de la muestra 2A a 2F. Los anteriores resultados significan que el incremento de FL no es completamente lineal contra el incremento de espesor de la película; con el fin de observar en qué medida este efecto está fuera de la linealidad, propusimos un modelo de crecimiento potencial sencillo que se describe por las ecuaciones V.2 y V.3.

$$FL = A * E^n \dots\dots\dots V.2$$

$$\ln(FL) = \ln(A) + n * \ln(E) \dots\dots\dots V.3$$

Donde FL es la intensidad integrada de la emisión de fotoluminiscencia de la muestra, E es el espesor de la película, A es una constante y **n** describe el valor de la potencia (si no es lineal, o sub lineal este valor debe ser mayor que 1). La Figura V.29 muestra un gráfico del logaritmo natural de espesor contra logaritmo natural de la intensidad de FL; este gráfico se llevó a cabo con el fin de asociar la pendiente de la línea a **n**. El valor que se obtuvo para **n** es de 0.93 y éste es un valor concluyente de un comportamiento no lineal en el aumento de FL integrada con respecto al aumento de espesor de película.

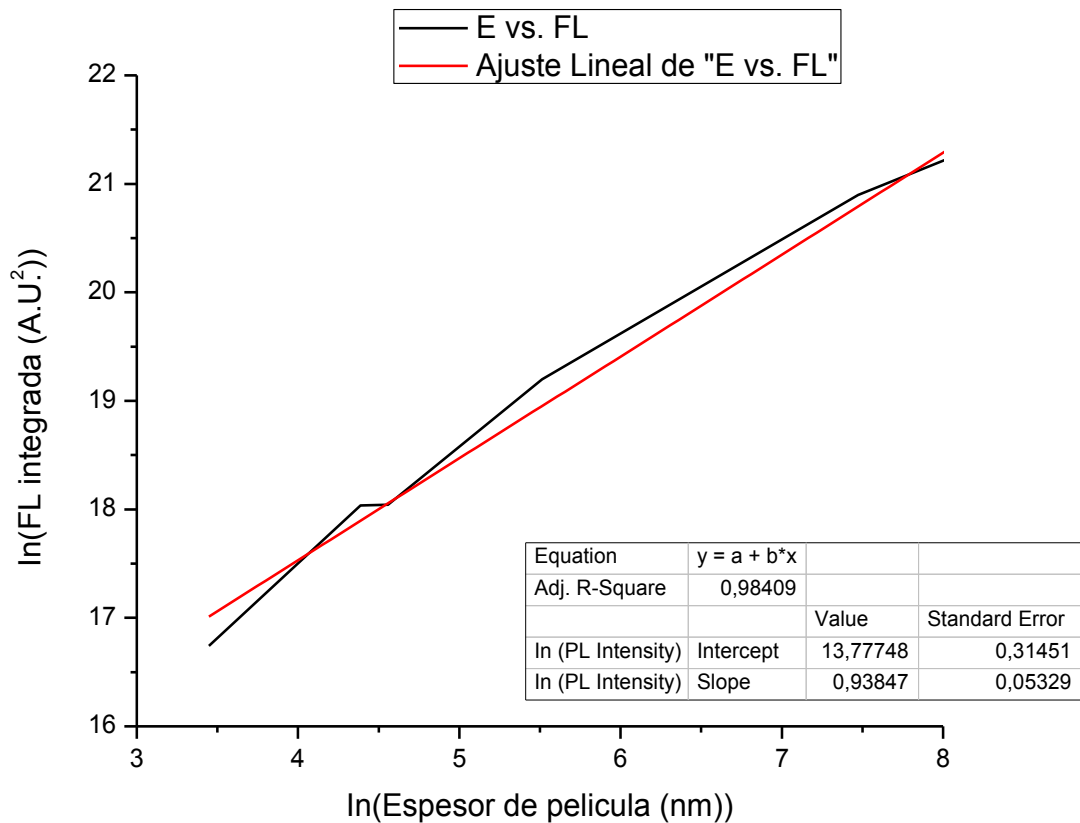


Figura V.29. Incremento de la FL integrada contra incremento del espesor de película. Se utilizan logaritmos naturales en los ejes de ordenadas y abscisas para poder asociar la pendiente de la línea a la potencia de crecimiento.

Otra característica importante proveniente de las figuras V.27 y V.28 es la aparición de múltiples picos en los espectros de las muestras 2E y 2F. Este efecto se ha discutido en algunos trabajos^{4,9,11}, pero no se ha llegado a la explicación conclusiva de su origen; algunos autores sostienen que los múltiples picos en la emisión de FL se deben a los diferentes tamaños de nanocúmulos de silicio auto generados durante la preparación de la película^{9,10}. Por su parte algunos otros autores, que se encuentran trabajando con nanocúmulos de silicio **embebidos en matrices de óxido de silicio** explican que estos múltiples picos se deben a efectos de la interferencia debido a la estructura y el espesor de las películas.

Para explicar este fenómeno en nuestro trabajo, se realizó Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) para conocer, sobre todo, la distribución del tamaño de las partículas en las muestras, pero también para calcular la densidad de partícula y demostrar que para espesores mayores no se producen cambios en el tamaño de los nanocúmulos. Debido a la difícil naturaleza de esta caracterización se observaron sólo dos muestras, 2A y 2F, de esta manera podemos asegurar que todos los valores de espesor de película intermedios, tienen tanto la misma distribución de tamaños como tamaño promedio de nanocúmulo. También se llevó a cabo caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con el objetivo principal de intentar identificar si en la superficie de las películas podría observarse presencia alguna de nanopartículas; sin embargo esto no fue posible debido a que el nitruro de silicio es un material muy compacto (poco cavernoso) y duro, además de que es un dieléctrico que “carga” mucho la zona de observación y la hace no visible a voltajes más altos y resoluciones mayores; se muestra una micrografía SEM de la muestra 2F en la figura V.32, en la cual puede apreciarse una superficie muy uniforme y compacta, con algunos rastros de impurezas originadas por su normal exposición al medio ambiente, así mismo se llevaron a cabo más observaciones para las muestras 2E y 2B pero en ninguna se apreció alguna diferencia con respecto a la micrografía de la figura V.32.

Por su parte la figura V.30 muestra la micrografía HRTEM para (a) muestra 2A y (b) la muestra 2F; después de realizar un análisis estadístico de varias micrografías de cada muestra, se obtuvo un tamaño promedio de 3.12 nm para la muestra 2A y 3.1 nm para la muestra 2F; se obtuvo también una densidad de $6.04E^{12}$ partículas/cm² en ambos casos y una distribución de tamaño de partículas expuestas en la figura V.31.

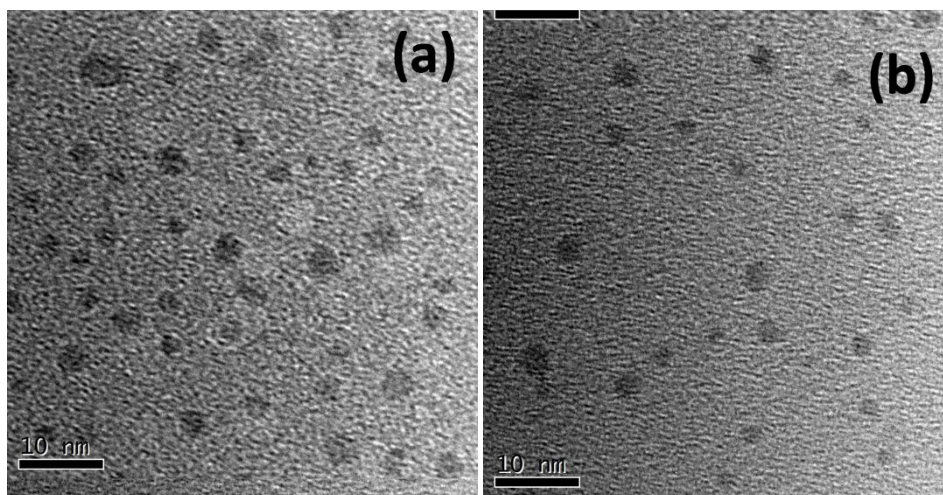


Figura V.30. Micrografía de HRTEM para (a) muestra 2A y (b) muestra 2F. Ambas muestras exhiben el mismo tamaño promedio de nanocúmulo, 3.1nm.

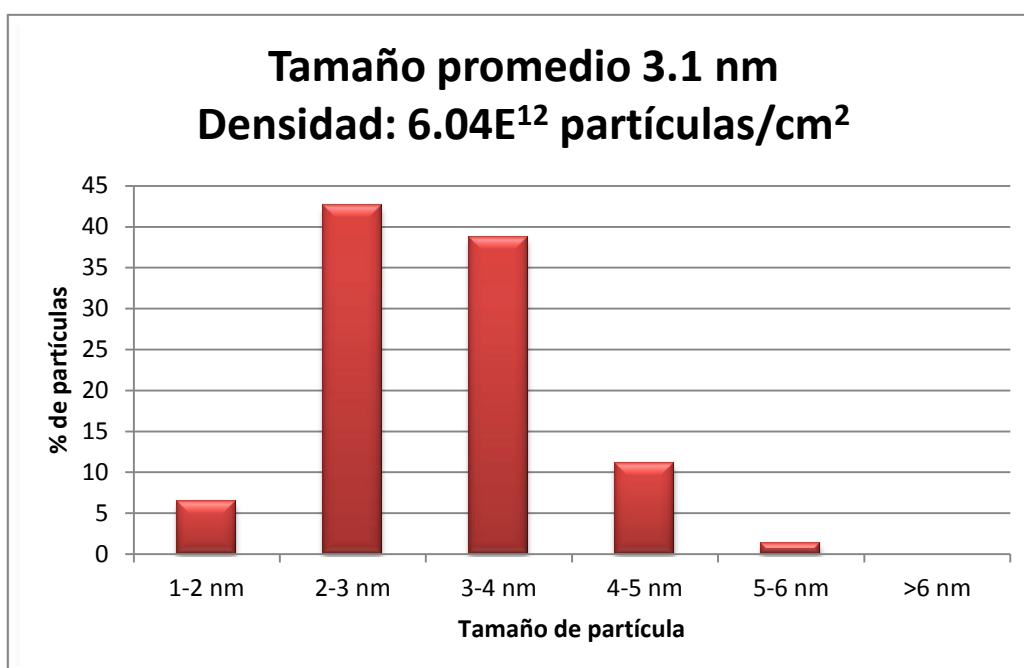


Figura V.31. Tamaño promedio, densidad y distribución de tamaños de partícula de las muestras 2A y 2F. Más del 81% de los nanocúmulos observados tienen diámetros entre 2 y 4 nm.

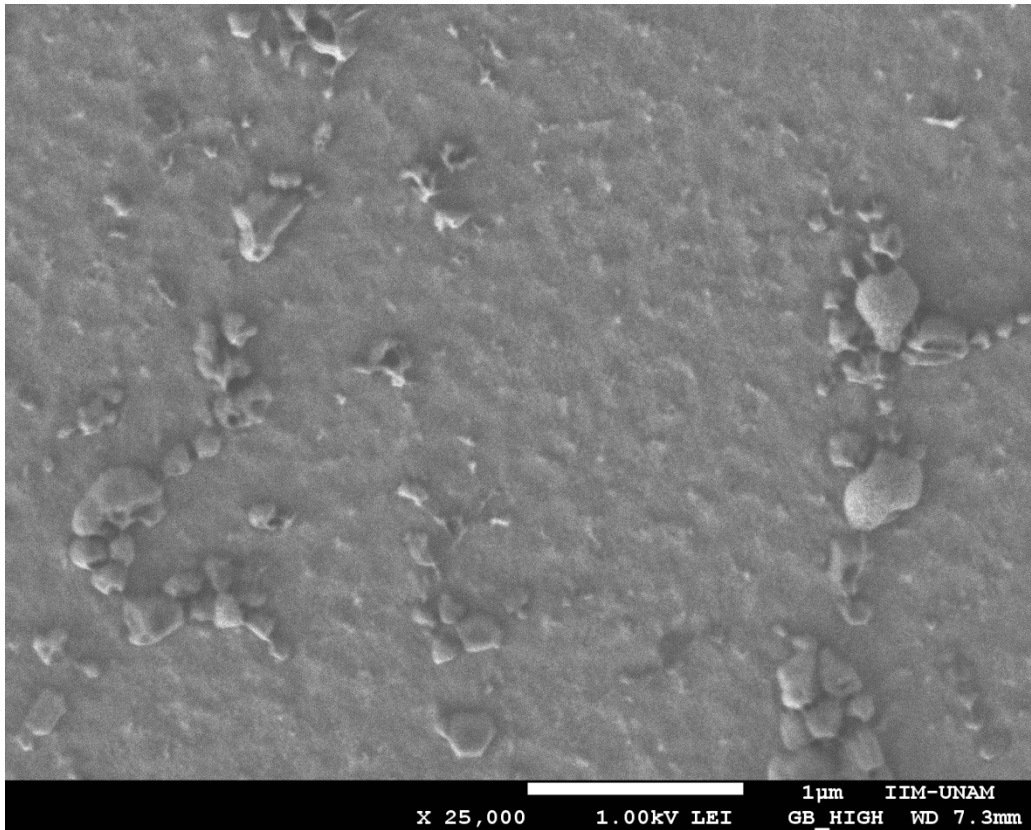


Figura V.32. Micrografía SEM de la muestra 2F, presenta una superficie muy compacta, lo que imposibilitó la observación a mayores aumentos y por lo tanto una observación más detallada.

Como se puede observar de la figura V.31, más del 81% de las partículas presentan un tamaño de entre 2 y 4 nm; estos resultados indican que los múltiples picos observados en los espectros de FL de las muestras 2E y 2F **no son producidas por una inhomogeneidad en el tamaño de las partículas** de las muestras. También es evidente que la muestra 2F con un espesor de más del doble que la muestra 2E tiene incluso más picos (7 y 19 picos, respectivamente). Según Benami et al.¹⁹ el hecho de tener una mayor cantidad de picos mediante el aumento del espesor de las películas, apuntala la teoría de que estos picos se deben efectos de interferencia de emisión; misma teoría que explica la aparición de diversos picos en los espectros de FL de las muestras del grupo 2, ya que como fue discutido con anterioridad en esta sección, **al mantener condiciones de depósito constantes y**

variar el tiempo de crecimiento, no se afecta o se cambia la composición de la película ni su microestructura.

Finalmente y como última prueba concluyente de que nos encontramos en presencia de efectos de interferencia debidos al espesor, se utilizó la bien conocida ecuación para la interferencia (ecuación V.4) con el objetivo de comparar los espesores obtenidos por elipsometría, con los que resultaron de la ecuación de interferencia, al menos para las dos películas que presentan interferencia que en este caso son 2E y 2F.

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)} \dots \dots \dots \text{V.4}$$

Los resultados de espesores obtenidos para 2E y 2F fueron 1770.5 nm y 4533.7 nm que son completamente congruentes con los reportados en la tabla V.9.

V.3 Bibliografía y referencias de la sección V

1. Dal Negro, L. *et al.* Light-Emitting Silicon Nanocrystals and Photonic Structures in Silicon Nitride. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **12**, 1628–1635 (2006).
2. Dal Negro, L. *et al.* Light emission from silicon-rich nitride nanostructures. *Applied Physics Letters* **88**, 183103 (2006).
3. Fandiño, J., Ortiz, a., Rodríguez-Fernandez, L. & Alonso, J. C. Composition, structural, and electrical properties of fluorinated silicon–nitride thin films grown by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition from SiF₄/NH₃ mixtures. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **22**, 570 (2004).
4. López-Suárez, a., Fandiño, J., Monroy, B. M., Santana, G. & Alonso, J. C. Study of the influence of NH₃ flow rates on the structure and photoluminescence of silicon-nitride films with silicon nanoparticles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **40**, 3141–3146 (2008).

5. Monroy, B. M. *et al.* Photoluminescence of as-grown silicon nanocrystals embedded in silicon nitride: influence of atomic hydrogen abundance. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **9**, 2902–9 (2009).
6. Benami, a. *et al.* Visible photoluminescence from silicon nanoclusters embedded in silicon nitride films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **38**, 148–151 (2007).
7. Reizman, F. & Van Gelder, W. Optical thickness measurement of SiO₂-Si₃N₄ films on silicon. *Solid-State Electronics* **10**, 625–632 (1967).
8. Monroy, B. M. Obtención de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio: caracterización y estudio de fotoluminiscencia. 95 (2007).
9. Park, N.-M., Choi, C.-J., Seong, T.-Y. & Park, S.-J. Quantum Confinement in Amorphous Silicon Quantum Dots Embedded in Silicon Nitride. *Physical Review Letters* **86**, 1355–1357 (2001).
10. Kim, T.-Y. *et al.* Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films. *Applied Physics Letters* **85**, 5355 (2004).
11. Kim, T.-W., Cho, C.-H., Kim, B.-H. & Park, S.-J. Quantum confinement effect in crystalline silicon quantum dots in silicon nitride grown using SiH₄ and NH₃. *Applied Physics Letters* **88**, 123102 (2006).
12. Trwoga, P. F., Kenyon, A. J. & Pitt, C. W. Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters. *Journal of Applied Physics* **83**, 3789 (1998).
13. Kato, H., Kashio, N., Ohki, Y., Seol, K. S. & Noma, T. Band-tail photoluminescence in hydrogenated amorphous silicon oxynitride and silicon nitride films. *Journal of Applied Physics* **93**, 239 (2003).
14. Anutgan, M., Anutgan, T. (Aliyeva), Atilgan, I. & Katircioglu, B. Photoluminescence analyses of hydrogenated amorphous silicon nitride thin films. *Journal of Luminescence* **131**, 1305–1311 (2011).
15. Santana, G. *et al.* Influence of the surrounding host in obtaining tunable and strong visible photoluminescence from silicon nanoparticles. *Applied Physics Letters* **88**, 041916 (2006).

16. Liu, C. *et al.* Intense blue photoluminescence from Si-in-SiN_x thin film with high-density nanoparticles. *Nanotechnology* **16**, 940–943 (2005).
17. Monroy, B. M. *et al.* Photoluminescence properties of SiN_x/Si amorphous multilayer structures grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Luminescence* **121**, 349–352 (2006).
18. Santana, G., Fandiño, J., Ortiz, a. & Alonso, J. C. Low temperature–low hydrogen content silicon nitrides thin films deposited by PECVD using dichlorosilane and ammonia mixtures. *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**, 922–928 (2005).
19. Benami, a *et al.* Strong white and blue photoluminescence from silicon nanocrystals in SiN_x grown by remote PECVD using SiCl₄/NH₃. *Nanotechnology* **18**, 155704 (2007).
20. Monroy, B. M., Santana, G., Fandiño, J., Ortiz, a. & Alonso, J. C. Growth of Silicon Nanoclusters on Different Substrates by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **6**, 3752–3755 (2006).
21. Santana, G. *et al.* Optical and morphological properties of SiN_x/Si amorphous multilayer structures grown by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Physica Status Solidi (C)* **2**, 3698–3701 (2005).

VI. Conclusiones

Así como la sección “V. Resultados y análisis” fue abordada con dos grandes temas, aquí, las conclusiones relevantes resultantes de este trabajo de tesis, se reportan en secciones. Primero se aportan conclusiones que se derivaron del desarrollo experimental de la tesis, es decir, de los objetivos específicos 1, 2 y 3 que fueron la herramienta para fabricar las muestras que servirían para hacer el estudio propuesto por los objetivos específicos 4 y 5, todos ellos reportados en la sección “II.2 Objetivos específicos”; para después agregar dos secciones más, cada una correspondiente a los dos grandes temas discutidos en la sección V.

VI.1 Conclusiones del desarrollo experimental.

La obtención de estructuras fotoluminiscentes basadas en silicio es el pilar del desarrollo profundo de la fotónica del mismo. En este sentido, en el presente trabajo se concluye lo siguiente:

- La utilización de gas fuente de silicio: SiCl_2H_2 permite incorporar cloro a las películas depositadas como se observó mediante XPS y por lo tanto conseguir una pasivación híbrida de hidrógeno y cloro.
- La tasa de depósito varía al cambio de cada parámetro de depósito; en este trabajo se encontró que el aumento en el flujo de NH_3 generaba un aumento en la tasa de depósito. Así mismo se encontró que la tasa de depósito no es proporcional al tiempo y que ésta aumenta con el aumento del espesor de la película.
- El uso de SiCl_2H_2 como gas fuente de silicio no sólo promueve la pasivación híbrida, sino permite el uso de menores potencias del

plasma para su disociación comparado con silano, o tetra fluoruro de silicio.

- Para el sistema RPECVD utilizado en este trabajo, reportamos una reproducibilidad experimental total, lo que permite su utilización para la fabricación dispositivos tanto foto como electroluminiscentes.

VI.2 Conclusiones de los mecanismos de fotoluminiscencia de nanocúmulos de silicio embebidos en películas nanométricas de nitruro de silicio clorado.

Hasta el momento, no se habían reportado los mecanismos de excitación-emisión ni tampoco el gran corrimiento Stokes de absorción-emisión que han sido experimentalmente observados en diversas ocasiones para estos sistemas nanoestructurados. Después del estudio realizado en este trabajo las conclusiones obtenidas son:

- La fotoluminiscencia en estas estructuras depende de los nanocúmulos de silicio embebidos en la matriz; y esta puede ser modulable hacia mayores energías de emisión en el rango del visible, si se reduce el tamaño promedio de los nanocúmulos por debajo del radio de Bohr de los excitones en el silicio confinado.
- Se notaron dos bordes de absorción óptica en los espectros de UV-Vis que también se mueven a mayores energías cuando el tamaño promedio de nanocúmulo disminuye.
- A partir de estos resultados experimentales, en este trabajo se propuso un modelo para de los mecanismos de emisión para estas estructuras, que incorpora el hecho del gran corrimiento Stokes de absorción-emisión en una sola teoría.

- A pesar de que los corrimientos hacia mayores energías de emisión son totalmente congruentes con los efectos de confinamiento cuántico, las diferencias en los valores del parámetro de confinamiento cuántico nos permite concluir que la pasivación superficial de los nanocúmulos en estas estructuras juega un rol importante en la emisión fotoluminiscente.

VI.3 Conclusiones de los efectos del espesor en la emisión de fotoluminiscencia de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio clorado.

El fenómeno de la aparición de múltiples picos en los espectros de fotoluminiscencia para estas estructuras de silicio ha sido objeto de una muy pobre discusión. El análisis detallado que se llevó a cabo en este trabajo arrojó las siguientes conclusiones:

- Se encontró que al mantener las condiciones de depósito (presión, flujo de gases, temperatura del sustrato y potencia de la radiofrecuencia generadora del plasma) para el sistema RPECVD utilizado un aumento en el tiempo de depósito no varía su composición pero sí el espesor de la película.
- La emisión proveniente de estas estructuras es completamente consistente con el efecto de confinamiento cuántico.
- La aparición de múltiples picos en los espectros de fotoluminiscencia está totalmente relacionada con efectos de interferencia de emisión constructiva-destructiva generados por un mayor espesor de película.
- Se observó un crecimiento no lineal de la fotoluminiscencia integrada con respecto al aumento de espesor de las películas.

VII. Publicaciones originadas de la tesis

A continuación se reportan los trabajos publicados a partir de esta tesis y posteriormente se anexa una copia de los mismos.

VII.1 Artículos publicados en revistas indizadas de circulación internacional:

1. Photoluminescence mechanisms in silicon quantum dots embedded in nanometric chlorinated-silicon nitride films.

A. Rodriguez, J.Arenas, J.C.Alonso.

Journal of Luminescence 132 (2012) 2385–2389.

2. Modulation of the propagation speed of mechanical waves in silicon quantum dots embedded in a silicon-nitride film.

C. Torres-Torres, A. López-Suárez, R.Torres-Martínez, **A. Rodriguez**, J. A. Reyes-Esqueda, L. Castañeda, J. C. Alonso, and A. Oliver.

13 February 2012 / Vol. 20, No. 4 / OPTICS EXPRESS 4785

VII.2 Memorias de congresos internacionales:

1. **A.Rodriguez** and J.C.Alonso. “EFFECT OF THICKNESS ON THE PHOTOLUMINISCENCE OF SILICON NANOCCLUSERS EMBEDDED IN SILICON NITRIDE FILMS GROWN BY RPECVD.” **XX INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS 2011. Cancún, Quintana Roo. México, 14 al 19 de agosto de 2011.**

2. **A.Rodriguez** and J.C.Alonso. “STUDY OF THE CHEMICAL COMPOSITION AND INTERNAL STRUCTURE OF SILICON QUANTUM DOTS EMBEDDED IN SILICON NITRIDE THIN FILMS

**GROWN BY RPECVD.” INTERNATIONAL UNION OF MATERIALS
RESEARCH SOCIETIES - INTERNATIONAL CONFERENCE ON
ELECTRONIC MATERIALS 2012 (IUMRS-ICEM 2012).
Yokohama, Japón. 23 al 28 de septiembre de 2012.**