



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE FÍSICA

”RELACIÓN ENTRE EL TIEMPO DE TRATAMIENTO TÉRMICO Y LA
FOTOLUMINISCENCIA PRODUCIDA POR PUNTOS CUÁNTICOS DE SILICIO”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
SANDRA SÁNCHEZ ESCOBAR

TUTOR
DRA. ALEJANDRA LÓPEZ SUÁREZ
INSTITUTO DE FÍSICA

COMITÉ TUTOR
DRA. BETSABEÉ MAREL MONROY PELAÉZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DR. LUIS RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ
INSTITUTO DE FÍSICA

MÉXICO, D.F.

JUNIO 2015



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 mis padres Irene e Isaac

Agradecimientos

A mis padres Irene e Isaac a quienes les debo todo lo que soy y son mi mayor motivo para salir adelante.

A mis hermanos Humberto, Aurora, María, Gaby, Jesús, Lucia, Nancy, Delia e Isaac. Los quiero mucho.

A mi asesora la Dra. Alejandra López Suárez por su ayuda y guía en este trabajo de tesis, por su apoyo, sus valiosas recomendaciones y sobre todo por su confianza y amistad.

A los miembros de mi comité tutor: La Dra. Marel Monroy y el Dr. Luis Rodríguez por estar siempre pendiente de mi avance, por sus observaciones, su ayuda y sobre todo por su amistad. Muchas gracias.

A mis sinodales: Dra. Beatriz Elizabeth Fuentes, Dr. Mayo Villagrán, Dr. Oscar Genaro de Lucio y el M en C. Juan Gabriel Morales Morales gracias por la revisión de este trabajo, comentarios y correcciones acertadas.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, por la formación recibida.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.

Agradezco al proyecto PAPIIT IN-100213, por el apoyo en material así como para finalizar la tesis.

Se agradece el apoyo técnico del señor Karim López, Ing. Francisco Javier Jaimes e Ing. Mauricio Escobar por su colaboración en el manejo del acelerador Pelletron y su ayuda en la implantación de las muestras.

Al M. en C. Juan Gabriel Morales por su ayuda en la preparación de las muestras y en el manejo del microscopio de fuerza atómica.

A la Dra. Marel Monroy, Dr. Guillermo Santana y a los chicos del laboratorio por su valiosa colaboración para la realización de las pruebas de fotoluminiscencia.

A mis amigos que conocí en el posgrado muchas gracias por su amistad.

Resumen

En este trabajo de tesis se presenta el proceso de síntesis y caracterización óptica de Si-QDs (puntos cuánticos de silicio) en una matriz dieléctrica (sílice). El método utilizado para la síntesis de los Si-QDs en la matriz de sílice fue la implantación de iones. Se sintetizaron 8 muestras manteniéndose fijos parámetros tales como el ángulo de incidencia del haz (0°) y la fluencia; mientras que la implantación se llevó a cabo a temperatura ambiente. Se formaron cuatro grupos de muestras con las mismas características de energía de implantación y número de implantaciones, pero variando el tiempo de tratamiento térmico y atmósferas de recocido (atmósfera oxidante (A.O.) y atmósfera reductora (A.R.)). El primer grupo de muestras (M1, M2 y M3) tienen un proceso de implantación a una energía de 5 MeV, el segundo y tercer grupo poseen dos procesos de implantación a 3 y 5 MeV (M4-M5), 1.5 y 5 MeV (M6-M7). La última muestra fue implantada tres veces a energías de 1.5, 3 y 5 MeV (M8).

Para realizar la implantación iónica con iones de silicio, así como para conocer la concentración de hidrógeno presente en las muestras después de los tratamientos térmicos, se utilizó el acelerador de partículas Pelletron de 3 MV del Instituto de Física de la UNAM y los experimentos de caracterización óptica, que consistieron en estudios de fotoluminiscencia (PL) a temperatura ambiente, PL en función de la temperatura, PL variando la potencia del láser y absorción óptica, se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

La simulación de la distribución de iones en la matriz de sílice se obtuvo con el software SRIM. La profundidad máxima de iones se obtiene cuando la energía de implantación es mayor siendo 3.6, 2.75 y 1.85 μm para las energías de 5, 3 y 1.5 MeV respectivamente.

Se encontró que las muestras con una sola implantación son las que menos absorción óptica presentan. Este resultado coincide con las muestras que presentan mayor señal de PL. Con respecto a las muestras con dos y tres procesos de implantación, se observó que la señal de PL se vio disminuida en relación a la muestra testigo que contiene una sola distribución de Si-QDs.

Los experimentos de PL en función de la temperatura mostraron resultados interesantes. La máxima señal de PL se obtuvo a los 100 $^\circ\text{K}$ para las muestras M1, M2 y M3; mientras que para temperaturas por debajo y arriba de este valor, la señal PL disminuyó.

Se observó que las muestras M1 y M3 podrían presentar ganancia óptica, lo cual resulta interesante para posibles aplicaciones.

Los resultados de concentración de hidrógeno en las muestras coincidieron con lo reportado en la literatura. En las muestras con una mayor concentración de hidrógeno la señal de PL aumentó; sin embargo, el exceso de éste debido a los prolongados tratamientos térmicos, provocó una saturación de hidrógeno, desactivando los centros luminiscentes y por tanto disminuyendo la emisión.

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	V
1. Introducción	IX
2. Planteamiento del problema	3
2.1. Importancia del silicio	3
2.2. Propiedades del silicio	3
2.3. Silicio semiconductor	4
2.4. Dióxido de silicio	6
2.5. ¿Por qué el silicio no emite luz?	7
2.6. Solución para que el silicio sea utilizado en el área de fotónica	9
3. Desarrollo teórico	11
3.1. Nanoestructuras	11
3.1.1. Puntos cuánticos (QDs) o nanocristales (NCs)	11
3.1.2. Confinamiento cuántico en tres dimensiones	12
3.1.3. Densidad de estados	13
3.1.4. Forma de los NCs	13
3.1.5. Propiedades de superficie	14
3.2. Interfaz Si/ SiO_2	15
3.2.1. Formación de la interfaz	15
3.2.2. Defectos de la interfaz	16
3.3. Implantación iónica para la formación de materiales	18
3.3.1. Implantación iónica	18
3.3.2. Interacción de los iones positivos con la materia	19
3.3.3. Alcance lineal	20
3.3.4. Distribución de los iones	21
3.3.5. Desplazamientos y daños producidos por la implantación	22
3.3.6. Efectos de la implantación de iones en la materia	23
3.4. Tratamientos térmicos	24
3.4.1. Nucleación y Crecimiento de NCs	25
3.4.2. Atmosferas utilizadas durante los tratamientos térmicos	25
3.5. Fotoluminiscencia	26
3.5.1. Procesos de recombinación	27
3.6. Espectrometría de absorción UV-visible	29
3.6.1. Absorción, absorbancia y transmitancia	29
3.6.2. Análisis por absorción UV- visible	30
3.6.3. Método de Tauc para el cálculo de la banda prohibida óptica	31

3.7. Espectrometría de Análisis de Iones de Retroceso (ERDA)	32
3.7.1. Conceptos físicos de ERDA	33
3.7.2. Geometría de un experimento ERDA	36
3.7.3. Absorbedor	36
4. Desarrollo experimental	37
4.1. Preparación de la muestra	37
4.1.1. Matriz de sílice	37
4.1.2. Implantación iónica	37
4.1.3. Síntesis de Nanopartículas	42
4.2. Caracterización	44
4.2.1. Fotoluminiscencia (PL) a temperatura ambiente	44
4.2.2. Fotoluminiscencia (PL) en función de la temperatura	45
4.2.3. Fotoluminiscencia (PL) variando la potencia del láser	45
4.2.4. Absorción óptica	46
4.2.5. ERDA	47
5. Resultados	49
5.1. Implantación iónica	49
5.1.1. Programa SRIM	53
5.2. Propiedades ópticas	56
5.2.1. Absorción óptica	56
5.3. Fotoluminiscencia	64
5.3.1. Fotoluminiscencia a temperatura ambiente	64
5.3.2. Fotoluminiscencia en función de la temperatura	70
5.3.3. Fotoluminiscencia en función de la potencia del láser	73
5.4. Experimento ERDA	77
6. Conclusiones	83
6.1. Conclusiones	83
6.2. Trabajo a futuro	85
A. Características de las muestras sintetizadas	87
B. Medición de la rugosidad	89
B.0.1. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	89
B.0.2. Rugosidad	92
B.0.3. Medición de la rugosidad utilizando AFM	94
Bibliografía	96

Capítulo 1

Introducción

Los circuitos integrados de silicio manipulan con facilidad el flujo de electrones. Si éstos también controlaran y manipularan los flujos de luz, posibilitarían el desarrollo de la fotónica basada en el silicio; sin embargo, durante mucho tiempo la naturaleza del silicio había imposibilitado tan ambicioso reto.

El éxito de la industria microelectrónica se debe a varios factores. El silicio es un material abundante que posee excelentes propiedades mecánicas y térmicas, lo que permite que el procesamiento y la manufactura de dispositivos sean sencillos; además de la presencia de una única tecnología de procesamiento dominante, CMOS (semiconductor complementario de óxido metálico), la cual representa el 95 % de todo el mercado de los chips semiconductores [1]. Aspectos como los mencionados anteriormente han hecho posible la revolución de la era de la información en los últimos 50 años.

Sin embargo, en años recientes se han observado una serie de preocupaciones referidas con el avance de la industria microelectrónica y uno de ellos está relacionado con las limitaciones en la velocidad de operación, debido al gran número de interconexiones dentro de un chip. En la década pasada, la longitud total de interconexiones por unidad de área en un chip era de aproximadamente 5 km/cm^2 con una área del chip de 4.5 cm^2 ; hoy en día los números alcanzan los 20 km/cm^2 para un chip con una área de 8 cm^2 [2].

El problema no sólo está relacionado con la longitud de las interconexiones, sino también con la complejidad de la arquitectura, que trae consigo retardos en la transmisión de la señal como consecuencia de la reducción de las dimensiones y el incremento en la densidad de conexiones. Una posible solución a los problemas planteados está en usar conexiones ópticas, ya que presentan grandes ventajas como mayores anchos de banda y velocidades de transmisión de información más alta; sin embargo, la integración a gran escala de componentes ópticos en circuitos integrados que permita reducir los costos y la alta reproducibilidad no es aun factible.

Es aquí donde entra la gran importancia de investigar y estudiar la fotónica del silicio, la cual está viviendo un punto de inflexión único. La construcción de dispositivos ópticos con las mismas herramientas de procesamiento del silicio y que la misma industria de semiconductores utiliza para fabricar CMOS, permitiría la producción de nuevos dispositivos en los próximos años, ya que es bien conocido que los dispositivos optoelectrónicos basados en los semiconductores III-V de la tabla periódica son incompatibles con la tecnología del silicio. Se estaría hablando de una integración completa de dispositivos ópticos y electrónicos con un único material dominante: el silicio.

El campo de la fotónica del silicio se ha beneficiado de los miles de millones de dólares

invertidos en la fabricación CMOS. Esta infraestructura establecida permite un alto nivel de integración, dispositivos que modulan, detectan, guían y filtran la luz, todos ubicados en una misma oblea y construidos con las mismas herramientas [3].

En la década de 1990 se predijo que la integración del silicio en la optoelectrónica sería una realidad antes del final del siglo [4]. Hasta el día de hoy se tienen todos los componentes básicos mencionados anteriormente construidos en base al silicio; sin embargo, todavía no se cuenta con una fuente eficiente de luz.

Las ventajas del silicio son enormes, no obstante éste pertenece al grupo de semiconductores con banda prohibida indirecta. En semiconductores con banda prohibida directa el mínimo de la banda de conducción coincide con el máximo en la banda de valencia; de tal manera que el electrón al ser excitado salta de la banda de valencia a la banda de conducción y el regreso a su estado base lo hace emitiendo un fotón, sin cambio en el vector de momento. Por lo tanto, todos los semiconductores utilizados en optoelectrónica presentan banda prohibida directa. El silicio posee banda prohibida indirecta; es decir, el mínimo de la banda de valencia no coincide con el máximo en la banda de conducción; siendo esta la razón por la cual el proceso de recombinación radiativa se vuelve ineficiente.

Fue en 1990 cuando se observó una acentuada fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés) en películas de silicio poroso y nanoestructuradas, despertando un gran interés por sus posibles aplicaciones en fotónica. El descubrimiento de una señal fotoluminiscente eficiente en el espectro visible de nanopartículas de silicio ha atraído mucho la atención debido a que esto puede conducir a la fabricación de dispositivos emisores de luz. De esta manera se han investigado las nanoestructuras o puntos cuánticos (QDs, por sus siglas en inglés) de silicio como emisores eficientes de luz. Los Si-QDs (puntos cuánticos de silicio) tienen excelentes propiedades, como el presentar una señal fotoluminiscente a temperatura ambiente y una alta eficiencia cuántica; además, la emisión de energía puede ser ajustada a cualquier intervalo del espectro visible variando el tamaño de los Si-QDs [5].

¿Qué sucede con los Si-QDs para que tengan excelentes propiedades fotoluminiscentes?. Principalmente difieren de su contraparte el silicio en bulto por sus pequeñas dimensiones (del orden de nm). Cuando las dimensiones de la materia se reducen a escala nanométrica, los efectos cuánticos comienzan a jugar el rol más importante alterando las propiedades originales del material. Uno de los efectos más importantes es la del confinamiento cuántico, que ocurre cuando los portadores se localizan en un espacio de tamaño nanométrico. Como resultado del confinamiento cuántico, el incremento de la banda prohibida ocurre.

Otro comportamiento debido al confinamiento cuántico se deriva del principio de incertidumbre de Heisenberg. Cuando los portadores están confinados, la posición en el espacio k no puede ser determinada con precisión; lo cual significaría que la cola de la función de onda del electrón y el hueco podrían parcialmente traslaparse, incluso en semiconductores con banda prohibida indirecta, incrementándose la probabilidad de recombinaciones radiativas (ver figura 1.1).

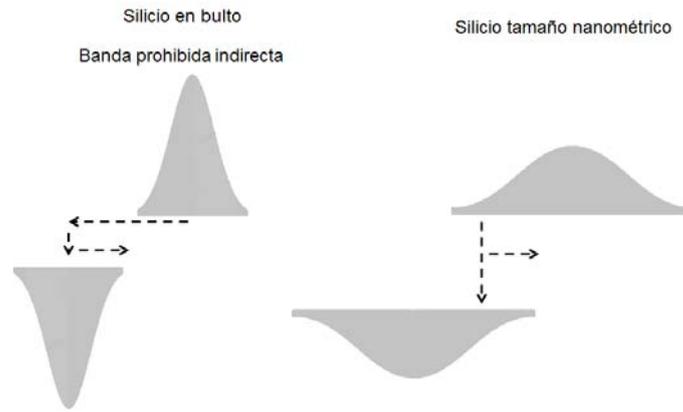


Figura 1.1: *Bandas de energía del silicio en bulto y en tamaño nanométrico, representación de la recombinación radiativa.*

La fotoluminiscencia observada en Si-QDs aún no es eficiente para aplicaciones directas. Es por eso que se han buscado métodos para aumentar la emisión. En la literatura los estudios de fotoluminiscencia de los Si-QDs se han llevado a cabo en función de los procesos de síntesis (implantación de iones, evaporación de gas, sputtering y PECVD), utilizando diferentes atmósferas para pasivar defectos, así como variando parámetros propios del método utilizado para la síntesis. La implantación de iones es una de las técnicas más mencionadas para sintetizar Si-QDs en una matriz aislante, posee una ventaja importante con respecto a los métodos de sputtering y PECVD (depósito químico de vapor asistido por plasma), la cual radica en que los Si-QDs producidos por esta técnica se encuentran protegidos por la matriz, ya que están inmersos en ella, lo cual les permite mantener sus propiedades físicas. Dentro de los parámetros variados al utilizar este método se encuentran la fluencia, las atmósferas de recocido, la implantación de algún metal y tiempo del tratamiento térmico; todo con el objetivo de determinar el mecanismo de emisión y por lo tanto maximizar la señal fotoluminiscente de los Si-QDs.

El objetivo general de este trabajo es estudiar la fotoluminiscencia de multicapas de puntos cuánticos de silicio, embebidos en una matriz de dióxido de silicio, como función del tiempo del tratamiento térmico llevado a cabo en el material. Lo anterior se realizará con el fin de obtener las condiciones necesarias para maximizar la señal fotoluminiscente producida por la emisión de los puntos cuánticos de silicio.

Los objetivos particulares son:

- 1) Obtener las condiciones experimentales necesarias (energía y ángulo de implantación, así como fluencia) para realizar la implantación de los iones de silicio. Lo anterior se llevará a cabo en el acelerador Pelletron de 3 MV del Instituto de Física, UNAM.
- 2) Realizar diferentes tratamientos térmicos a las muestras para nuclear los defectos creados en la matriz de sílice y formar las nanopartículas de silicio.
- 3) Caracterizar las muestras con técnicas ópticas como la fotoluminiscencia y la absorción óptica.
- 4) Estudiar la variación de la fotoluminiscencia, en función de los tratamientos térmicos aplicados a las muestras

La estructura del trabajo de investigación que se presenta en esta tesis será la siguiente:

En el capítulo 1 se da una breve introducción al tema.

El capítulo 2 plantea el problema que se pretende desarrollar en este trabajo. Se describe el gran dominio del silicio y del dióxido de silicio como elemento principal para el desarrollo de la microelectrónica y por qué no puede ser utilizado en áreas de desarrollo tan importantes como la optoelectrónica. Por último se plantea la posible solución para que el silicio sea utilizado como emisor de luz.

En el capítulo 3 se desarrollan los fundamentos teóricos relacionados con las características del silicio cuando es llevado a una escala nanométrica, los conceptos relacionados con la implantación de iones, la técnica de origen nuclear ERDA (espectrometría de análisis de iones de retroceso) para conocer la concentración de hidrógeno presente en las muestras sintetizadas y las técnicas de caracterización ópticas como la fotoluminiscencia y la absorción óptica.

El capítulo 4 presenta el desarrollo experimental llevado a cabo para la síntesis de las muestras, desde la implantación de iones hasta la parte de la síntesis de los Si-QDs en la matriz de sílice; también se describen los experimentos de caracterización: ERDA, fotoluminiscencia (PL) a temperatura ambiente, PL variando la potencia del láser y PL en función de la temperatura, así como absorción óptica.

En el capítulo 5 se presentan los resultados y la discusión de los experimentos. En el último capítulo se exponen las conclusiones derivadas de los resultados.

Capítulo 2

Planteamiento del problema

2.1. Importancia del silicio

Antoine Lavoisier, el químico francés pionero que (junto con Joseph Priestley en Inglaterra) identificó el oxígeno como un elemento y le dio su nombre, en 1789 llegó a la conclusión de que el cuarzo era probablemente un compuesto con un elemento muy común aún no descubierto. Ese fue también el año en que la Revolución Francesa estalló. Cinco años después, los Jacobinos acusaron a Lavoisier de delitos contra las personas y le cortaron la cabeza. No fue sino hasta 1824 que Jöns Berzelius en Suecia logró confirmar la especulación de Lavoisier aislando silicio. De inmediato se desató la discusión entre la élite científica en cuanto a si el elemento recién descubierto era un metal o un aislante. Se tardó más de un siglo para resolver ese dilema: como tantas otras veces, cuando las alternativas de una idea u otra se argumentan con fuerza, la verdad resultó ser ni una ni otra [6].

El silicio es el material de nuestro tiempo. Vivimos la era del silicio; está a nuestro alrededor en aparatos electrónicos y computadoras. Un acontecimiento que dio lugar a que el silicio sea un material tan importante ocurrió el 10 de mayo de 1954, cuando Texas Instruments dio a conocer la invención del transistor de silicio. Una revolución de nuevos productos electrónicos llegó a ser toda una realidad cuando además Texas Instruments Incorporated anunció el inicio de la producción comercial de transistores de silicio. Años más tarde se desarrolló el chip de silicio, y los microprocesadores, llamados las estructuras más complejas hechas por el hombre.

Tal fue el impacto del descubrimiento del silicio que hoy en día los dispositivos de silicio dominan la industria microelectrónica. De hecho, representan más del 98 % de las ventas en el mercado global de semiconductores, en gran parte debido a su bajo costo de fabricación [7].

La pregunta es: ¿Qué propiedades posee el silicio que lo convierte en el material dominante en la industria microelectrónica?

2.2. Propiedades del silicio

El silicio (Si) tiene número atómico 14, lo cual significa que un átomo de Si aislado tiene 14 protones en su núcleo y 14 electrones. Diez de los 14 electrones están estrechamente ligados al núcleo y tienen menos importancia para las uniones químicas con otros elementos. Los cuatro electrones restantes determinan cómo los átomos de silicio se organizan entre sí para formar el material de silicio sólido.

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre. La arena común

tiene un alto porcentaje de silicio. El silicio (material de partida para los chips de computadora) es un semiconductor, lo que significa que se puede hacer variar fácilmente su conductividad, puede ser un excelente conductor o un aislante de la electricidad, esto mediante la introducción de pequeñas cantidades de impurezas.

Se presenta en fase amorfa y cristalina. El silicio en forma amorfa contiene átomos que no presentan un orden bien definido; una de las aplicaciones del silicio en fase amorfa es para dispositivos fotovoltaicos. En silicio cristalino los átomos poseen un orden estricto que se repite, además es la base de la industria microelectrónica.

En la corteza terrestre el silicio normalmente no se encuentra en estado puro, sino en forma de sílice (compuesto de silicio y oxígeno, SiO_2 , comúnmente aparece en la forma de cuarzo) y silicatos (grupo de minerales de mayor abundancia que forman las rocas).

Cuando los átomos de silicio se unen para formar un sólido, lo hacen a través de enlaces covalentes formando una estructura cristalina, como se muestra en la figura 2.1. Los enlaces covalentes tienen las siguientes características:

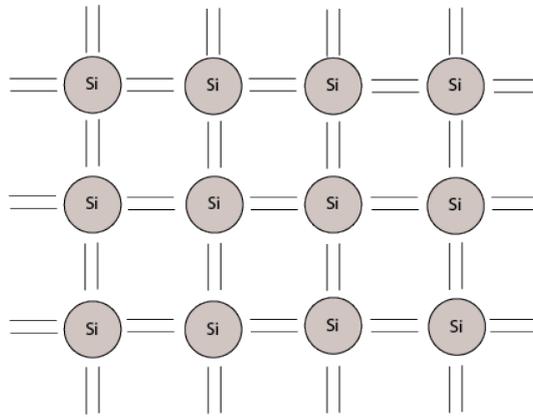


Figura 2.1: Representación de un cristal de silicio ilustrando los enlaces covalentes.

- Se comparten electrones con dos o más átomos. De esta manera la capa electrónica exterior del átomo se encuentra llena.
- Es un enlace fuerte.
- Presentan baja ductilidad y baja conductividad eléctrica y térmica.
- Al tratarse de enlaces fuertes, para romper un enlace, es necesario aplicar altas energías.

2.3. Silicio semiconductor

Los materiales en fase sólida se pueden clasificar en tres grupos: aislantes, semiconductores y conductores, esta clasificación se realiza con base en las propiedades de conductividad de cada grupo de materiales. La conductividad de un material está dada por su estructura electrónica.

Entre los aislantes y los conductores se encuentran los “semiconductores” cuya principal virtud radica en que se puede hacer variar su conductividad mediante diseño; es decir, es posible fabricarlos con las características necesarias para alguna aplicación específica. La conductividad de un semiconductor es generalmente sensible a la temperatura, la iluminación, el campo

magnético así como a la adición de impurezas. Esta sensibilidad los convierte en algunos de los materiales más importantes para aplicaciones en la electrónica.

En la figura 2.2 se presentan las bandas de energía de los conductores, semiconductores y aislantes. Las bandas de energía son diferentes para cada tipo de material. Las principales diferencias eléctricas entre los aislantes, semiconductores y conductores radican en el tamaño del band gap y en la manera en la que los electrones ocupan estas bandas de energía.

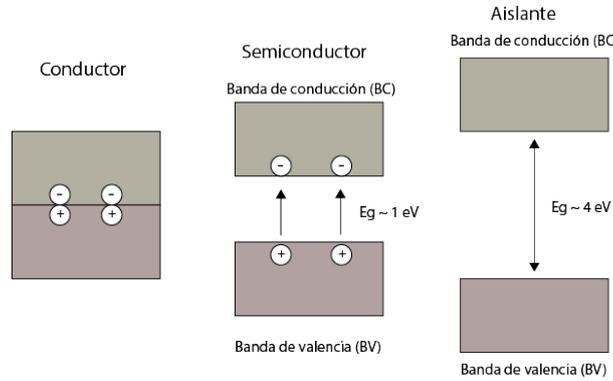


Figura 2.2: Bandas de energía: conductor, semiconductor y aislante.

El mecanismo de conducción de los semiconductores es por medio de e^- (electrones) o h^+ (huecos). Supongamos que tenemos un cristal de silicio puro, al aplicarle una variación de temperatura (o energía), el enlace covalente que forma la estructura se rompe; como consecuencia, algunos electrones pueden saltar de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), generándose huecos en la BV. Los huecos (h^+) pueden tratarse como partículas iguales al e^- pero con carga positiva. Es a través de los electrones que saltan de la BV a la BC que se lleva a cabo la conducción en el silicio puro (intrínseco).

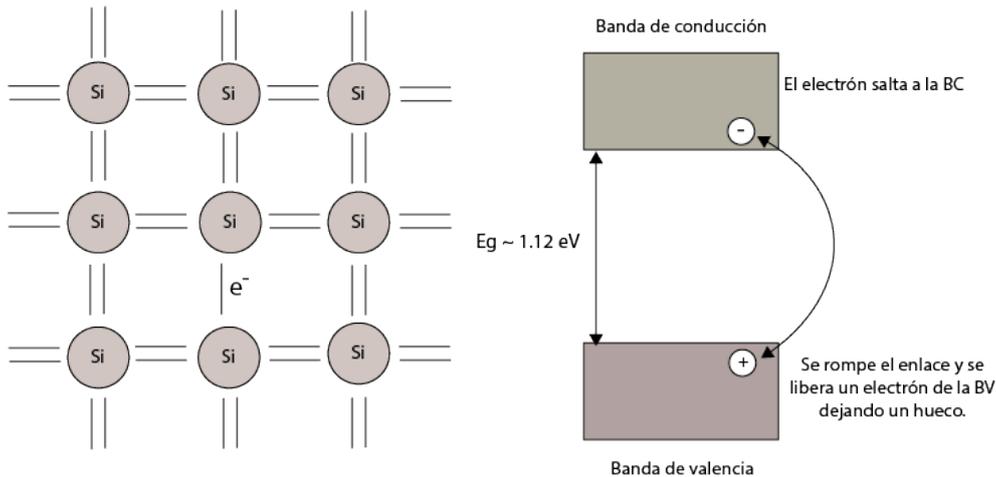


Figura 2.3: Proceso de conducción en el silicio.

Cuando al silicio se le adicionan impurezas, es decir, es dopado se le denomina silicio extrínseco. Los elementos utilizados para dopar a los semiconductores, tales como el silicio, pertenecen a los grupos III y V de la tabla periódica. Dependiendo de qué elementos se elijan para dopar, se tienen dos tipos: silicio extrínseco tipo P y tipo N.

El silicio tipo P se forma al adicionar impurezas como el galio que pertenece al grupo III; de esta manera, el enlace covalente que se forma no está completo debido a que el silicio posee 4 electrones de valencia y el galio tres. Para completar el enlace se creará un hueco h^+ en la banda de valencia que actúa como aceptor de e^- , así la conducción se realiza mediante huecos.

Si ahora se adiciona antimonio (Sb) que tiene 5 electrones de valencia, solo 4 e^- del Sb participan en el enlace covalente, por lo tanto queda un e^- extra en un nivel de energía justo debajo de la BC, que se conoce como donador. Debido a que este electrón no está ligado y a que la separación energética entre los niveles del donador y la BC es muy pequeña, sólo requiere de una energía mínima para pasar a la BC. Lo anterior implica tener silicio tipo N.

2.4. Dióxido de silicio

Otro de los materiales utilizados en la electrónica es el Dióxido de Silicio (SiO_2), el cual es el aislante cuyas características mejor se aproximan al dieléctrico ideal. Eléctricamente, sus características son excepcionales: presenta una brecha de energía de 8.8 eV que resulta grande comparada con cualquier material alternativo, confiriéndole excelentes características como aislante, con resistividades entre 10^{12} y 10^{14} Ωm , a una temperatura de 25°C. En particular, el SiO_2 , es la base para los dispositivos de metal-óxido-semiconductor (MOS) [8].

Gran parte del silicio y oxígeno en la corteza terrestre está presente como el compuesto dióxido de silicio, también conocido como sílice. El dióxido de silicio tiene una estructura covalente tal como se observa en la figura 2.4, donde los átomos de oxígeno se muestran de color gris oscuro y los de silicio gris claro.

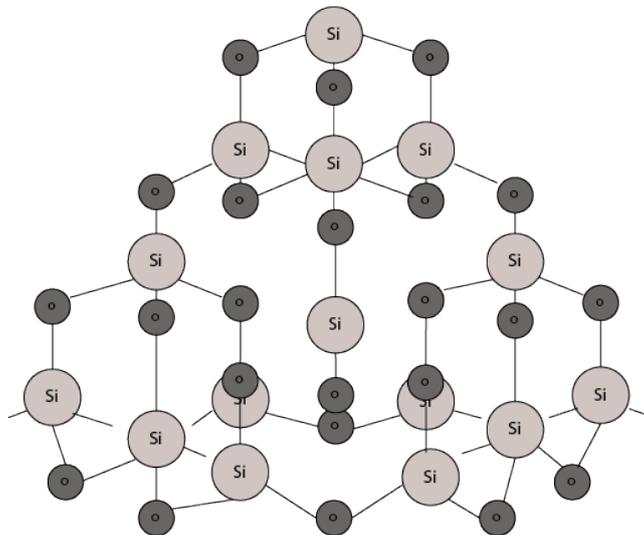


Figura 2.4: Estructura del dióxido de silicio.

Cada átomo de silicio está unido covalentemente a cuatro átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno está unido covalentemente a dos átomos de silicio, teniéndose la siguiente relación: por cada dos átomos de oxígeno corresponde un átomo de silicio, quedando la fórmula SiO_2 .

Otras de las propiedades importantes del SiO_2 , es su dureza y su alto punto de fusión (1,610°C), tales características son debidas al enlace covalente que forman sus elementos.

2.5. ¿Por qué el silicio no emite luz?

Para que los materiales semiconductores emitan luz (fotones) se tienen que cumplir ciertas condiciones. La mayoría de los materiales semiconductores utilizados en fotónica son compuestos del grupo III y IV, estos compuestos tienen la característica de poseer una banda prohibida directa, lo que significa que el máximo en la banda de conducción coincide con el mínimo en la banda de valencia (figura 2.5).

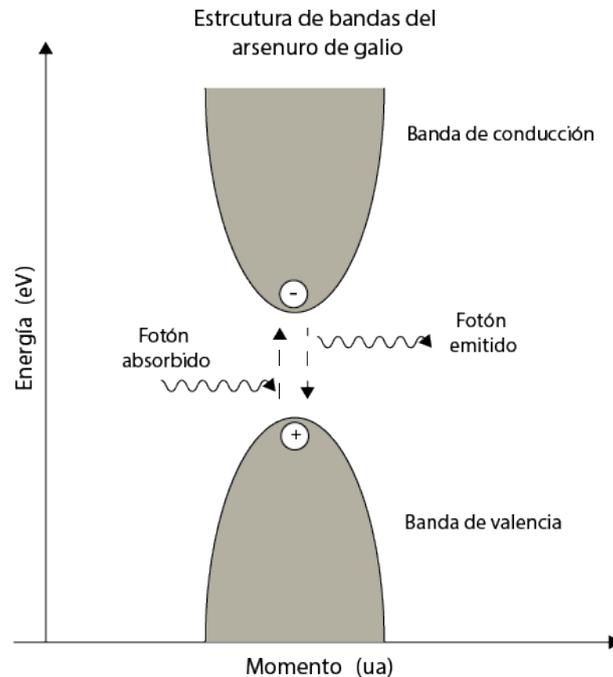


Figura 2.5: *Estructura de bandas de un semiconductor con band gap directo.*

Cuando un e^- es excitado y adquiere cierta energía para saltar a la banda de conducción (BC), éste deja un h^+ en la banda de valencia (BV). En este punto el estado del hueco es inestable, pero sólo durante un corto periodo de tiempo, pues el e^- tiende a ocupar nuevamente su lugar en la banda de valencia; es decir, pasa del nivel excitado al nivel de menor energía. Durante la transición se libera energía; en el caso del arseniuro de galio (GaAs), como el mínimo y el máximo tanto de la BC como de la BV coinciden en el mismo punto, el resultado es la emisión de un fotón. De tal manera que se cumple:

- El fotón emitido tendrá una energía igual a la banda del gap $h\nu = E_{BC} - E_{BV}$.
- No existe cambio en el momento (p) del e^- al realizar la transición; es decir, $p = 0$, lo cual se conoce como una transición vertical.
- La recombinación radiativa tiene un tiempo de vida muy corto del orden de nanosegundos [9].

Lo anterior muestra que en semiconductores con banda prohibida directa se tienen las condiciones necesarias para la emisión de fotones.

Veamos ahora la figura 2.6, donde se muestra la estructura de bandas de semiconductores con banda prohibida indirecta, lo cual significa que existe un desfasamiento entre el mínimo en la banda de conducción y el máximo en la banda de valencia, tal es el caso del silicio. Debido a este desfasamiento, cuando se presenta el proceso de transición, se requiere no solamente un cambio de energía $\geq E_g$ (energía del gap), sino también se debe tomar en cuenta la magnitud del momento, que es diferente de cero.

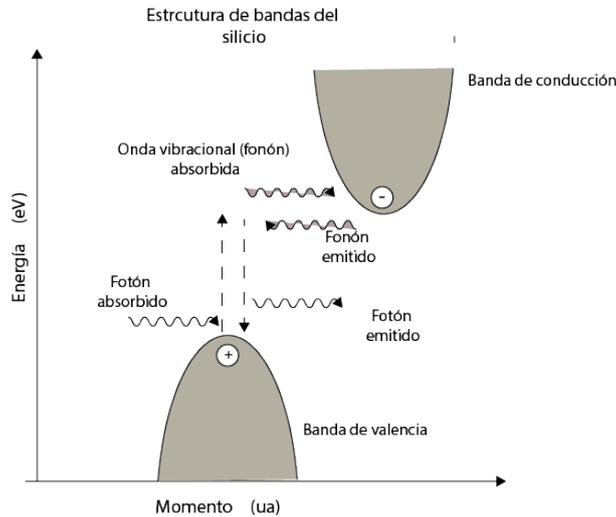


Figura 2.6: *Estructura de bandas de un semiconductor con band gap indirecto.*

Durante los procesos de transición se tienen que conservar la energía y el momento (tendencia de seguir viajando en la misma dirección). Al presentarse un exceso de momento, para conservarlo es necesaria la emisión de un fonón (disipación de calor). En este tipo de procesos los fotones que intervienen en la excitación poseen una cantidad de momento muy inferior a la que necesitan los electrones para saltar a la banda de conducción. Entonces, el electrón debe esperar a que un fonón, con el momento extra adecuado, se cruce en su camino y actúe como intermediario en la transferencia de energía. Desgraciadamente, esos electrones excitados se pierden con frecuencia en forma de calor, y su energía adicional se transfiere al resto del material, antes de que aparezca el fonón esperado y pueda proporcionarle la energía extra que necesita para que se produzca la transición[10].

De esta manera el proceso de emisión de un fotón termina siendo un proceso de segundo orden. El tiempo de vida de la recombinación radiativa es del orden de microsegundos. Esta es la razón principal por la cual el silicio no ha sido utilizado en aplicaciones en fotónica.

2.6. Solución para que el silicio sea utilizado en el área de fotónica

Durante los últimos años ha habido un auge por querer incorporar el silicio en áreas de la óptica, es bien conocido que los chips en microelectrónica hechos de silicio son baratos y fáciles de fabricar en masa. No es sorpresa por lo tanto que las investigaciones en el área de fotónica estén encaminadas a crear un dispositivo óptico basado en silicio, que pueda tomar las ventajas que ofrece el silicio y también sea compatible con la electrónica actual. Sin embargo, una limitación importante para este desarrollo es la falta de una eficiente fuente de luz a base de silicio, debido a que es un material con banda prohibida indirecta, y en consecuencia es un mal emisor de luz. Se creía que su integración en dispositivos ópticos no era factible; sin embargo, en 1990, algunas investigaciones mostraron que si se reducía la dimensión del silicio hasta escala nanométrica, como en el caso de los puntos cuánticos de silicio o nanocristales de silicio, sus propiedades ópticas y eléctricas eran bastante diferentes a las que presentaba el silicio en bulto. En particular la emisión de luz en nanoestructuras de silicio es un tema de interés debido a su potencial para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos basados en silicio [11] ya que presentan una eficiente fotoluminiscencia en el espectro visible y en el infrarrojo cercano, pues la banda prohibida llega a ser cuasidirecta y por tanto se incrementa la recombinación radiativa [12]; no obstante, su tasa de emisión radiativa es baja comparada con otros semiconductores, por lo que la intensidad de la fotoluminiscencia no es la óptima.

Ya se comprobó que los Si-QDs emiten luz; sin embargo, el mecanismo de emisión aún es un debate. Algunos autores atribuyen la emisión a los defectos presentes cuando el sistema formado es Si/SiO_2 [13, 14], mientras que otros autores se lo atribuyen al confinamiento cuántico del excitón [15, 16].

Entender el mecanismo de emisión de los Si-QDs permitiría avanzar en el proceso de crear una fuente eficiente de luz en base al silicio. Las ventajas tecnológicas que ofrece serían bastantes por lo que, muchos investigadores y empresas han enfocado sus investigaciones en desarrollar la tecnología denominada **fotónica del silicio**.

En este trabajo se pretende estudiar cómo influyen los tratamientos térmicos en la emisión de la luz de nanocristales de silicio en una matriz de sílice. Las muestras sintetizadas mediante la implantación de iones se sometieron a diversos tratamientos térmicos variando las atmósferas de recocido y el tiempo. Lo que se busca es entender cómo afectan los tratamientos térmicos ya sea en la pasivación de los defectos presentes en la interfaz así como en la formación de las nanoestructuras, de tal manera que se tenga las mejores condiciones de síntesis de Si-QDs para obtener la óptima señal fotoluminiscente.

Capítulo 3

Desarrollo teórico

3.1. Nanoestructuras

El diseño, síntesis y caracterización de los nanomateriales proporcionan la capacidad para manipular la materia en el nivel más fundamental, permitiendo la implementación de nuevos dispositivos de escala nanométrica y sistemas con propiedades únicas y de gran importancia tecnológica. Cuando las dimensiones físicas de un dispositivo se reducen a la escala nanométrica, los fenómenos cuánticos se vuelven frecuentes, al igual que la modificación de las propiedades ópticas y electrónicas del material. Esto puede permitir el diseño y la fabricación de materiales con propiedades adaptadas para una aplicación en particular.

Una nanoestructura puede definirse como una estructura atómica, molecular o macromolecular que tiene al menos una dimensión física de aproximadamente de 1- 100 nm, y poseen la propiedad de proporcionar una función o un efecto que es exclusivamente atribuible al tamaño nanométrico de la estructura [17]. La interacción de las nanoestructuras con la luz depende de los siguientes parámetros.

- Tamaño y forma de la partícula.
- Distancia entre partículas adyacentes.
- Material que conforma las partículas y sus propiedades de absorción de luz.
- Naturaleza de la luz incidente.

Gracias a los avances tecnológicos es posible fabricar sistemas nanométricos artificiales en donde se pueden observar claramente los efectos de confinamiento cuántico en dos, una y cero dimensiones (2D, 1D y 0D, respectivamente).

3.1.1. Puntos cuánticos (QDs) o nanocristales (NCs)

El término de punto cuántico se utiliza generalmente para describir un nanocristal con confinamiento cuántico en tres dimensiones espaciales. Un punto cuántico es un dispositivo artificial o una región del espacio de dimensiones muy pequeñas, desde algunas decenas de nanómetros, que es capaz de confinar electrones en tres dimensiones. Usualmente están fabricados con material semiconductor y pueden albergar varios miles de electrones [18].

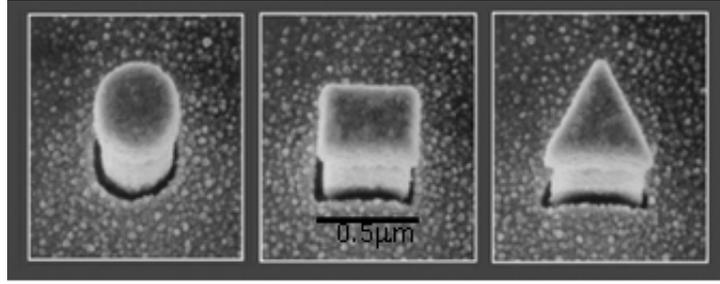


Figura 3.1: *Diferentes tipos de puntos cuánticos. Reproducida de [17].*

Si consideremos un material de tamaño macroscópico, observamos que en éste los electrones están deslocalizados, lo cual significa que pueden moverse libremente. Si ahora disminuimos alguna de las dimensiones del material, por ejemplo en una dirección, lo que observaremos es que los electrones estarían deslocalizados en dos dimensiones y restringidos a moverse en la dirección en la cual disminuyeron las dimensiones.

En un punto cuántico se tiene confinamiento en tres dimensiones, es decir, no hay electrones deslocalizados. Los QDs podrían tener la forma de diminutos cubos, esferas, cilindros con dimensiones de pocos nanómetros (figura 3.1).

3.1.2. Confinamiento cuántico en tres dimensiones

Las características de emisión de luz en materiales semiconductores están fuertemente influenciadas por la transición de niveles energéticos entre el par electrón-hueco. El movimiento de los electrones es controlado en estructuras a nanoescala mediante la aplicación de restricciones en ellos, de barreras de potencial, las cuales impiden que los electrones y huecos se muevan en ciertas direcciones o en todas ellas, como en el caso de los QDs.

Si consideramos un nanocrystal esférico rodeado por una barrera de potencial infinita, y resolvemos su ecuación de Schrödinger en tres dimensiones, los niveles de energía del electrón y el hueco caracterizados por el número cuántico "l" (momento angular) se escriben como:

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 \phi_{n,l}^2}{2ma^2} \quad (3.1)$$

con $n = 1, 2, 3, \dots$ y $l = 0, 1, 2, \dots (n-1)$. En la ecuación 3.1, m representa la masa efectiva del electrón y el hueco, a es el radio del nanocrystal, $\phi_{n,l}^2$ es la función esférica de Bessel de orden l , $j_l(\phi_{n,l}) = 0$, con $\phi_{1,0} = \pi$. Los niveles de energía en nanocrystalales son discretos.

Para el caso de un punto cuántico con confinamiento en tres dimensiones, la energía de los portadores confinados con respecto a los bordes de la banda se puede escribir como:

$$E_{n,l,m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{l^2}{L_x^2} + \frac{m^2}{L_y^2} + \frac{n^2}{L_z^2} \right) \quad (3.2)$$

donde $l, m, n = 1, 2, 3, \dots$ son los números cuánticos de los niveles de energía debido al confinamiento de los portadores en las direcciones x , y , y z , respectivamente.

3.1.3. Densidad de estados

Una de las ventajas de fabricar materiales a nanoescala se origina del notable incremento de la densidad de estados, $\rho(E)$, para electrones y huecos con la reducción de las dimensiones (figura 3.2). Como sabemos, la densidad de estados proporciona información de la cantidad de portadores que son permitidos que ocupen un estado de energía dado. Para los QDs la densidad de estados está dada por la expresión:

$$\rho_{0D}(E) = \left(\frac{2}{L_x L_y L_z} \right) \sum_{l,m,n} \delta(E - E_{l,m,n}) \quad (3.3)$$

donde δ es la función delta de Dirac

Es importante conocer la densidad de estados para determinar las propiedades eléctricas, térmicas etc. de un material.

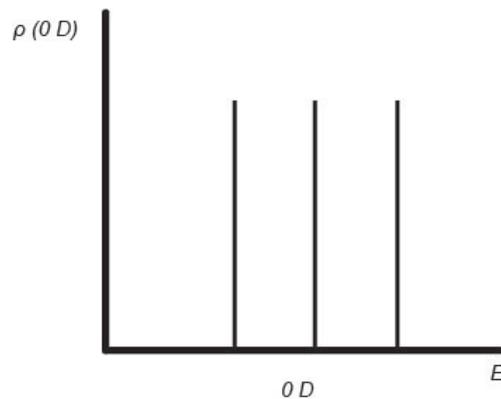


Figura 3.2: Ilustración de la densidad de estados de un punto cuántico.

3.1.4. Forma de los NCs

Una consecuencia importante del confinamiento cuántico es la dependencia del tamaño de la banda prohibida. Para confinar al excitón de un nanocrystal, la banda prohibida puede ser variada a una energía específica dependiendo de la dimensión y el grado de confinamiento.

Lo anterior es consecuencia de la forma de las nanoestructuras, y en la figura 3.3 podemos observar tal efecto. Se grafica en el eje de la ordenada la energía de la banda prohibida y en el eje de las abscisas la longitud de la dimensión del confinamiento para QDs, alambres y pozos cuánticos. En el caso de QDs, a medida que disminuye la longitud de confinamiento la energía de la banda prohibida aumenta.

También se sabe que en los QDs (confinamiento en 3D) el confinamiento cuántico es más fuerte que en alambres cuánticos (confinamiento en 2D) y que en pozos cuánticos (confinamiento en 1D). Estas conclusiones predicen que la variación de la energía prohibida debe ser mayor en puntos cuánticos, seguido de alambres y al final pozos cuánticos [19]. Tal como se observa en la gráfica 3.3.

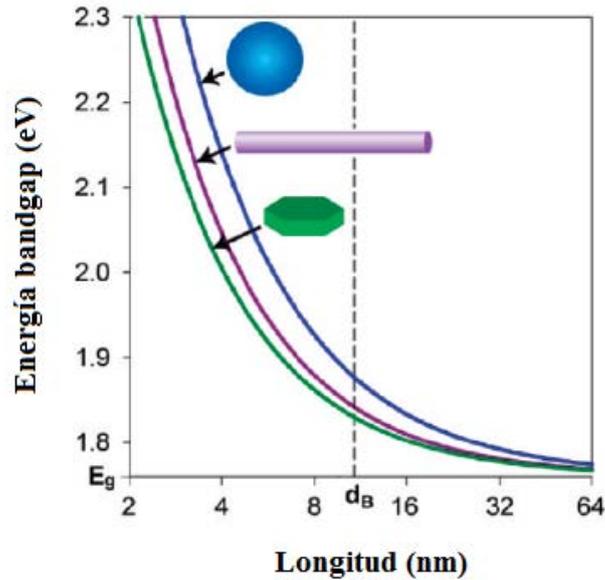


Figura 3.3: Gráfica de la energía de la banda prohibida (Band Gap), E_g , contra la longitud de confinamiento de varias nanoestructuras: Un punto cuántico esférico, un alambre cuántico cilíndrico y un pozo cuántico en forma de hexágono. Reproducida de [20].

3.1.5. Propiedades de superficie

La dependencia de las propiedades ópticas referidas al tamaño de la partícula es en gran parte resultado de la estructura interna de los nanocristales. Cuando el tamaño del cristal se reduce, el número de átomos en la superficie se incrementa; lo cual puede afectar las propiedades ópticas del material.

Los átomos en la superficie de una cara del nanocristal están unidos de forma incompleta (dangling bonds). Un dangling bond se define como un enlace interatómico no saturado dentro de la red cristalina, electrónicamente activo, y que puede alterar la periodicidad de la red, dejando uno o más orbitales desenlazados (dangling orbital) en cada átomo.

La mayoría de los nanocristales tiene caras planas en formas geométricas y cada superficie contiene una matriz periódica de orbitales no pasivados con simetría de traslación de dos dimensiones, que puede formar una estructura de bandas similar a la del propio cristal tridimensional. Si estos estados de energía de superficie se encuentran dentro de la banda prohibida del nanocristal, pueden atrapar a los portadores de carga en la superficie, reduciendo así la superposición entre el electrón y el hueco, y aumentando la probabilidad de recombinaciones no radiativas [21].

Ahora veamos qué sucede con el número de átomos en la superficie para diferentes nanoestructuras. En la figura 3.4 se grafica la fracción de átomos en superficie contra el total de átomos en la nanoestructura. Por ejemplo, si se tiene una nanoestructura con 10^4 átomos, aquella que posee más átomos en superficie son los alambres cuánticos, seguida por la barra cuántica, disco cuántico y al final los puntos cuánticos.

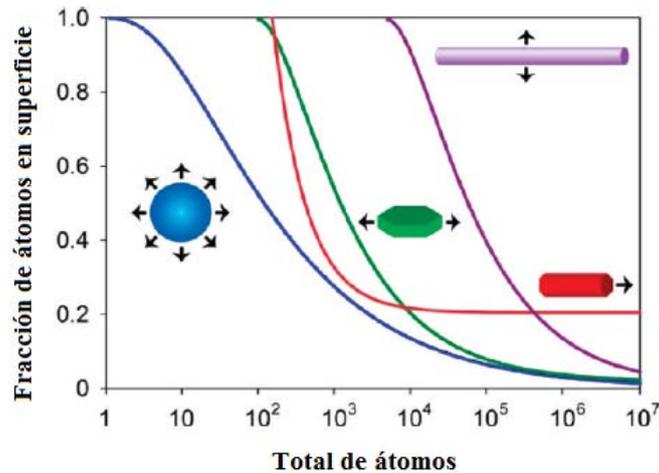


Figura 3.4: *Fracción de átomos en superficie para diferentes nanoestructuras. Reproducida de [20].*

3.2. Interfaz Si/SiO₂

Cuando una película de SiO₂ es crecida sobre un sustrato de silicio se forma la interfaz Si/SiO₂. Defectos e imperfecciones pueden existir en la interfaz llegando a afectar las características de los dispositivos.

La interfaz Si/SiO₂ es sin duda una de las interfaces tecnológicas más importantes debido a que el SiO₂ es un elemento fundamental en la tecnología CMOS y el silicio es el elemento utilizado por excelencia para la fabricación de dispositivos semiconductores, por tal motivo ha recibido gran atención de teóricos y experimentales.

3.2.1. Formación de la interfaz

La región de la interfaz puede ser definida utilizando el concepto de número de coordinación del oxígeno, el cual es el número de átomos de oxígeno que se enlazan a un determinado átomo de silicio. Por ejemplo, si un átomo de silicio en el sustrato de silicio se enlaza a cuatro átomos de silicio el número de coordinación de oxígeno es igual a cero. La región donde el número de coordinación del oxígeno varía de cero a cuatro se refiere a la región de la interfaz Si/SiO₂.

El paso esencial en la formación de dióxido de silicio, SiO₂ es la oxidación de una pieza de silicio puro. El proceso químico para lograrlo es colocar una oblea de silicio en un horno donde se hace fluir oxígeno a una temperatura de 800° a 900° C [22]. De esta forma se crea una capa delgada de óxido de silicio sobre la superficie de silicio (ver figura 3.5).

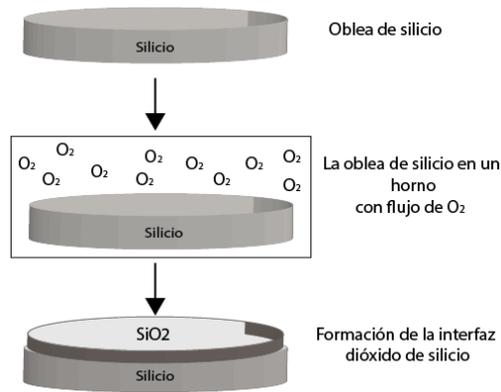


Figura 3.5: *Proceso de formación de la interfaz Si/SiO_2 .*

El crecimiento del SiO_2 se realiza sobre la superficie del silicio y ésta presenta defectos. El átomo de silicio posee cuatro electrones de valencia y por lo tanto requiere de cuatro enlaces para completar su capa de valencia. En la estructura cristalina cada átomo de silicio establece enlaces con sus cuatro átomos vecinos, no dejando ningún enlace insaturado. En la superficie los átomos del cristal de silicio se han perdido y se forman las trampas como se observa en la figura 3.6 (a). Cuando el silicio reacciona con el O_2 , parte de esas trampas son saturadas con átomos de oxígeno (figura 3.6 (b)); Sin embargo, no todas las trampas son saturadas y es en la interfaz donde se presentan defectos tales como: enlaces libres (dangling bonds), centros P_b e impurezas trivalentes.

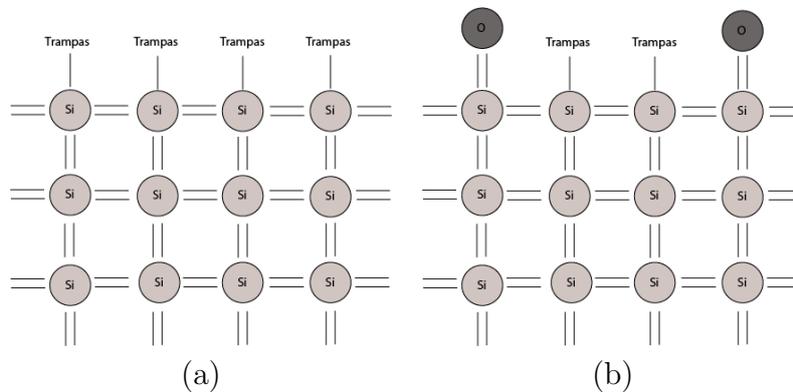


Figura 3.6: *Estructura de: (a) Superficie del silicio, (b) Interfaz Si/SiO_2 .*

3.2.2. Defectos de la interfaz

La interfaz Si/SiO_2 normalmente contiene dangling bonds y enlaces fuertemente distorsionados. Estos defectos son el resultado del irregular acoplamiento de dos materiales (Si y SiO_2), causados por una desviación en los parámetros de red. A continuación se describen algunos de los defectos más comunes en la interfaz.

Dangling bonds. Un dangling bond es caracterizado por un electrón no apareado. Consecuentemente, estos dangling bonds hacen que aparezcan estados en la interfaz como por ejemplo, un estado donador. Sin embargo, para un átomo de silicio no enlazado localizado en la interfaz, éste tiende a completar su capa aceptando un electrón; en esta situación el estado en la interfaz actúa como un estado aceptor.

Centros P_b . La familia de centros P_b consiste de P_{b0} y P_{b1} . El primero es un átomo trivalente de silicio que está enlazado a tres átomos de silicio y posee un enlace libre; el segundo es un átomo de silicio trivalente que está enlazado a dos átomos de silicio y un átomo de oxígeno, y posee un enlace libre (ver figura 3.7).

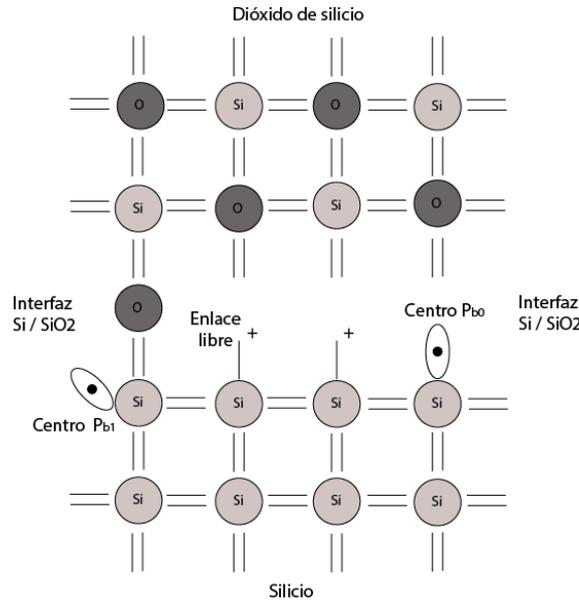


Figura 3.7: Estructura del Si/SiO₂.

Impurezas trivalentes. Existen tres formas de átomos de silicio trivalentes: Si_S^\bullet , Si_O^\bullet y Si_{OS}^+ . Estos átomos trivalentes de silicio tienen ligeras diferencias químicas y propiedades eléctricas. El defecto Si_S^\bullet , es un átomo de silicio trivalente en la superficie del silicio, enlazado a otros tres átomos de silicio y a un enlace libre restante. El segundo tipo es Si_O^\bullet , el cual es un átomo de silicio trivalente enlazado a otros tres átomos de oxígeno, este defecto se localiza en la profundidad de la capa de óxido. El tercer tipo es el Si_{OS}^+ , un óxido trivalente, localizado en la vecindad de la interfaz. El Si_{OS}^+ usualmente queda como un estado cargado positivamente (ver figura 3.8).

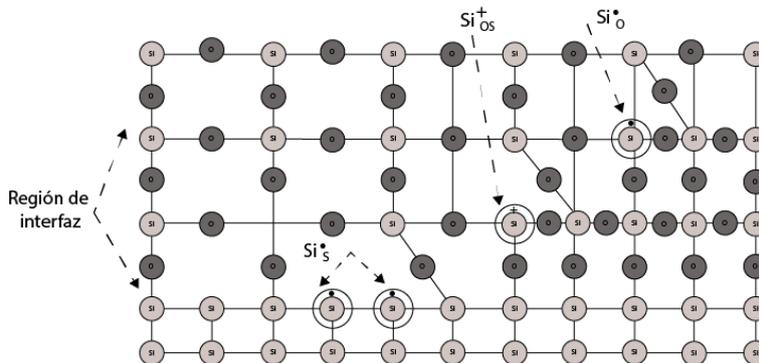


Figura 3.8: Defectos trivalentes en la interfaz Si/SiO₂.

3.3. Implantación iónica para la formación de materiales

La implantación de iones es un proceso muy conocido en la industria microelectrónica. Es esencial para la fabricación de circuitos integrados modernos, especialmente donde se requieren capas finas de silicio dopado de algunos elementos del grupo III y V de la tabla periódica. Tal es la importancia, que algunos circuitos integrados requieren de hasta 35 pasos de implantación, y los circuitos son raramente procesados con menos de 10 pasos de implantación [23].

3.3.1. Implantación iónica

El proceso de implantación iónica consiste en el bombardeo de un material con átomos ionizados con suficiente energía para penetrar las capas superficiales de un sustrato sólido. Dependiendo de la aplicación, las energías de los iones pueden variar desde electrón-volt (eV) hasta mega-electrón-volt (MeV). Los iones implantados en el material modifican las propiedades mecánicas, ópticas, electrónicas, magnéticas, etc.

La implantación de iones es un proceso que ocurre fuera del equilibrio y puede ser utilizado para crear soluciones sólidas sobresaturadas. El método de implantación presenta ciertas ventajas con respecto a otras técnicas de síntesis de nanopartículas, por ejemplo:

- Un haz de iones lleva carga eléctrica, por lo tanto el control preciso de la dosis de implantación es posible meramente midiendo la corriente.
- La profundidad a la cual los iones penetran y el desorden introducido en la red, están directamente relacionados con la energía, la masa del ion y el material de la matriz a implantar.
- En cristales perfectamente alineados pequeñas dosis de iones pueden ser dirigidas a una profundidad mayor dentro del cristal debido a que se reduce la interacción ion-blanco.
- La introducción de impurezas solamente depende de la energía del ion, no está limitado por consideraciones termodinámicas. Esto significa que virtualmente cualquier tipo de ion puede ser implantado en cualquier matriz, pero el destino posterior de los iones en términos de sustitución en la red, precipitación o separación de fase será gobernado por la termodinámica convencional [24].
- La implantación se realiza a un alto vacío, lo cual asegura un elevado grado de limpieza en la implantación.
- Los iones depositados quedan localizados totalmente dentro de la muestra, por tanto quedan protegidos por la misma matriz, formando parte integral de la misma.

El esquema de un proceso de implantación se observa en la figura 3.9. Se lanza un gran número de proyectiles del orden de 10^5 a 10^{18} sobre un objetivo, este flujo de proyectiles es el número de iones que cruzan una superficie por unidad de tiempo. La densidad de flujo (o afluencia) ϕ , se define como el número de ellos que pasa por unidad de área en un tiempo determinado y tiene unidades [*proyectiles/cm²*].

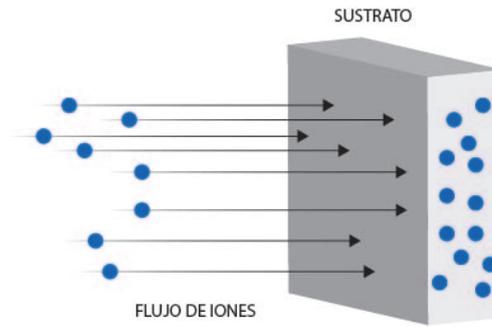


Figura 3.9: Esquema general de un proceso de implantación de iones.

3.3.2. Interacción de los iones positivos con la materia

Cuando un ion penetra en la materia llevando cierta velocidad, al avanzar dentro del material, va perdiendo energía cinética gradualmente debido a interacciones con el gran número de partículas cargadas que va encontrando. Esto provoca un frenado gradual del proyectil, que va depositando energía a lo largo de su trayectoria, hasta que finalmente se frena totalmente.

El frenado de un proyectil se define como la energía perdida por unidad de longitud recorrida y tiene unidades de $[MeV/cm]$. Estudios han demostrado que al interaccionar los iones con la materia lo hacen de la siguiente manera:

- Con los electrones del material, lo cual provocara un *frenado electrónico*.
- Menos frecuentemente con los núcleos atómicos produciendo el *frenado nuclear*.

En la tabla 3.1 se presentan las características principales tanto del frenado nuclear como del electrónico.

Tabla 3.1: Tabla comparativa de los tipos de frenado que se dan durante la implantación de iones

<i>Frenado electrónico</i>	<i>Frenado nuclear</i>
Interacción proyectil-electrón	Interacción proyectil-átomo
Produce: Ionización y excitación	Produce: Desplazamiento de los átomos
Características Las trayectorias son esencialmente rectas.	Características Las trayectorias son quebradas
La transferencia de energía es pequeña por cada colisión.	La transferencia de energía en el material puede ser considerable.
Se requiere de un gran número de colisiones para producir el frenado.	En este caso no existe un gran número de colisiones. Incluso, el proyectil cede gran parte de su energía en una colisión.

3.3.3. Alcance lineal

Durante los procesos de implantación de iones es de suma importancia conocer la trayectoria que sigue el ion hasta que se frena. El término utilizado para referirse a la distancia total recorrida sobre la trayectoria, desde el punto de incidencia hasta que se detiene, es el *alcance lineal*.

En la figura 3.10 se visualiza la trayectoria de un ion en un material. R_p es la proyección de R en la dirección del ion incidente y representa la profundidad a la que llegan los proyectiles en el material. Dado que las trayectorias no son rectas, el ion sufre desviaciones en su camino, el alcance transversal R_t , es la proyección de R en la dirección perpendicular al ion incidente.

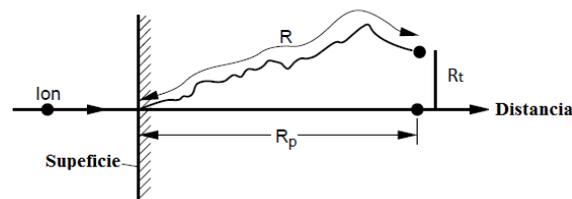


Figura 3.10: *Trayectoria de un ion en el material.*

Para conocer las trayectorias de los iones en diversos sustratos se utiliza el programa TRIM (Transport of Ions in Matter). El código es empleado en el software SRIM en el cual se simulan los efectos de las interacciones de los iones con la materia. Este programa toma en cuenta cantidades como el alcance proyectado y el lateral, la ionización producida a lo largo de la trayectoria, el número de desplazamientos atómicos producidos, la composición del material donde se produce la implantación, el tipo de proyectil y su energía; entre otras. A partir de estos datos simula las condiciones experimentales que se tendrían al interactuar un proyectil con los átomos del material que se estudia. Al concluir la simulación se tienen las curvas de distribución de estas cantidades (alcance, trayectoria, ionizaciones, defectos creados en la red) como función de la profundidad.

Un ejemplo de simulación realizada con el software SRIM se muestra en la figura 3.11. En las imágenes podemos ver las trayectorias y el alcance de iones de silicio implantados en un sustrato de dióxido de silicio, para diferentes energías de implantación.

En el inciso (a) la energía de implantación de los iones de silicio es de 5 MeV y la profundidad máxima alcanzada por estos iones es de aproximadamente $3.5 \mu m$. Como se había mencionado, las trayectorias no son rectas debido al gran número de interacciones de los iones con los electrones y átomos del sustrato. En el inciso (b) la energía es de 3 MeV y la profundidad es de aproximadamente $2.71 \mu m$. En la imagen (c) podemos ver las trayectorias para los iones de silicio de 1.5 MeV, con un alcance de $2.34 \mu m$. De esta manera vemos que a medida que aumenta la energía de implantación, la profundidad que alcanzan los iones es mayor.

Es importante mencionar que el programa SRIM permite realizar simulaciones de implantaciones de una gran variedad de iones (todos los elementos de la tabla periódica) en sustratos tan diversos como: metales, plásticos, polímeros, materiales biológicos, líquidos, gases, etc.

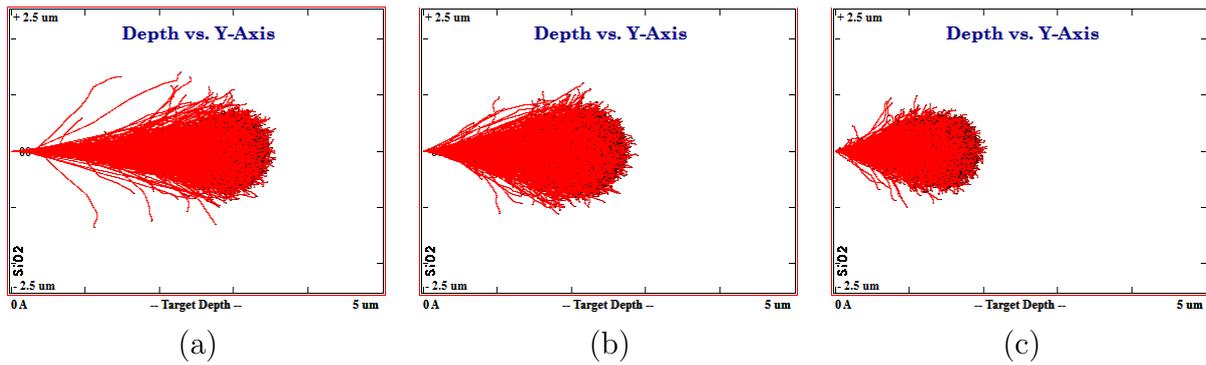


Figura 3.11: Simulación con el programa SRIM de: (a) iones de silicio implantados a una energía de 5 MeV, (b) 3 MeV y (c) 1.5 MeV en un sustrato de SiO_2 .

3.3.4. Distribución de los iones

En experimentos de implantación se tienen un gran número de proyectiles incidiendo en el material en una misma dirección y con la misma energía. La manera en la cual se acomodan los iones en el material se relaciona con el carácter aleatorio del frenado, esto significa que el alcance de los iones podría ser diferente para cada evento. La distribución que siguen los iones en el material será una distribución de probabilidad.

En el caso de proyectiles ligeros de alta energía se supone que la distribución es gaussiana; pero la forma de la distribución real depende del tipo de proyectil, de su energía inicial y del material en el cual se va a implantar. En la figura 3.12, se presentan las distribuciones de iones de silicio implantados a las energías de 5, 3 y 1.5 MeV en SiO_2 .

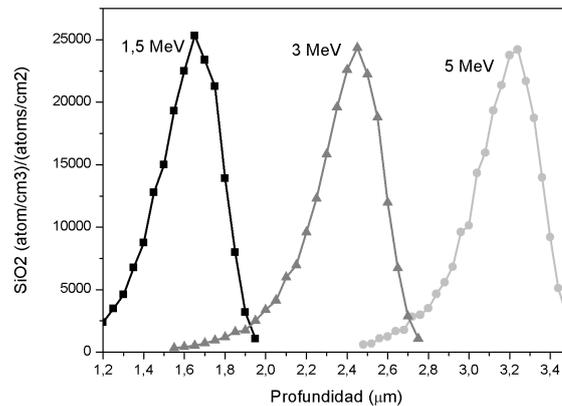


Figura 3.12: Distribuciones de iones de silicio en SiO_2 implantados a una energía de 5, 3 y 1.5 MeV.

3.3.5. Desplazamientos y daños producidos por la implantación

Cuando ocurre la colisión del ion con alguno de los átomos del material puede suceder que la energía transferida no sea suficiente como para desplazar al átomo de su posición, lo que provoca que el átomo golpeado sufra vibraciones en su posición original. Dicha energía es compartida con los átomos cercanos y se disipa en forma de calor; sin embargo, cuando se produce el frenado nuclear se tendrán defectos en la estructura cristalina del material debido a que la transferencia de energía en este tipo de interacción es considerable. Los principales daños se deben a los dos tipos de colisiones.

- *Colisiones de desplazamiento.*
- *Colisiones de reemplazo.*

Cuando hablamos de **Colisiones de desplazamiento** nos referimos a aquellas interacciones proyectil-átomo en las cuales la energía con la que choca el ion es suficiente para producir el desplazamiento del átomo de su posición en la red cristalina. De esta manera se tiene que la *energía de desplazamiento* E_d de un sólido es la energía que se debe transferir a un átomo de sustrato para producir su desplazamiento permanente. El desplazamiento se efectuará si la energía transferida es mayor o igual que E_d

Si un proyectil choca con átomos del material, éstos adquieren energía cinética, de tal manera que se convierten en proyectiles que chocan con átomos cercanos a ellos. A los átomos desplazados por el proyectil original se les conoce como *PKA* (*primary knock on atom*) y cada uno genera una cascada. Dicho fenómeno termina una vez que los átomos pierden energía, de modo que ya no poseen suficiente energía para desplazar a otro átomo. La figura 3.13 muestra el esquema de colisiones en cascada.

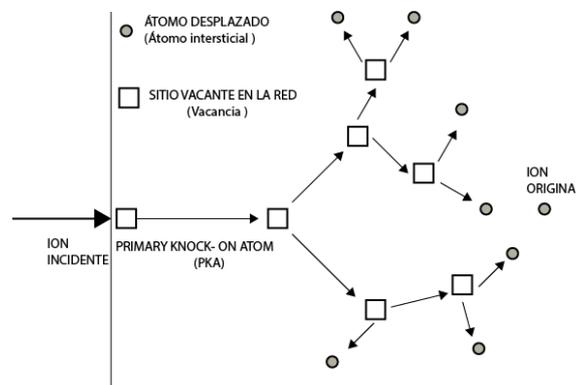


Figura 3.13: *Esquema de colisiones en cascada. La figura muestra los efectos provocados al chocar el ion con el átomo*[25].

En términos generales se puede decir que las colisiones PKA tienen las siguientes características:

- La cascada es creada por una secuencia de colisiones de dos cuerpos.
- Todas las colisiones son elásticas.
- Si un átomo recibe menor energía que E_d , no se desplaza.
- Si el átomo recibe una energía dentro del intervalo E_d y $2E_d$, éste será desplazado, pero no provocará desplazamientos secundarios.

- Si la energía transferida por el PKA al átomo de la red excede E_d , pero es menor que $2E_d$, habrá desplazamiento; si la energía del PKA es menor que E_d , el átomo golpeado se moverá de su sitio en la red y el PKA caerá en un sitio vacante. Este proceso se denomina **colisión de reemplazo** (figura 3.14).

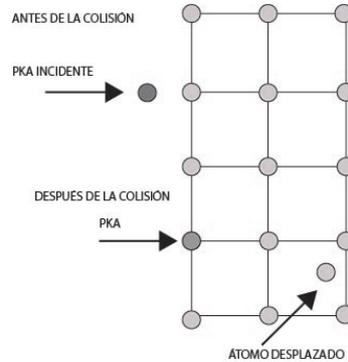


Figura 3.14: Esquema que representa la colisión de reemplazo.

3.3.6. Efectos de la implantación de iones en la materia

Las estructuras de los materiales no son perfectas y en algunos casos llegan a tener imperfecciones; dichas imperfecciones son propias del material y en otros casos son producidas por la presencia de impurezas. Las propiedades del material a implantar, tales como la composición química, el estado físico, la pureza, la homogeneidad, la estructura cristalina y las dimensiones, son determinantes durante la implantación iónica. Los defectos presentes en los materiales se pueden clasificar como:

Desorden	Impurezas
Vacantes	Sustitución
Intersticiales	Intersticiales

Los defectos de desorden no implican la presencia de material extraño alguno y son propios del material; dentro de estos se encuentran las vacantes o efecto Shottky, y se definen como posiciones en la red cristalina a la cual le hace falta un átomo (figura 3.15 (a)).

Otro defecto son los átomos intersticiales, los cuales son átomos de la misma especie, pero que se encuentran situados en un intersticio (lugar entre la red cristalina), en lugar de encontrarse en el lugar que normalmente les corresponde, como se observa en la figura 3.15 (b).

Cuando se incorporan impurezas en el material, como en el caso de la implantación de iones de un material diferente al de la red cristalina, se presentan los defectos producidos por impurezas. Los átomos de impurezas pueden encontrarse en posición sustitucional o en posición intersticial. (figura 3.15 (c)).

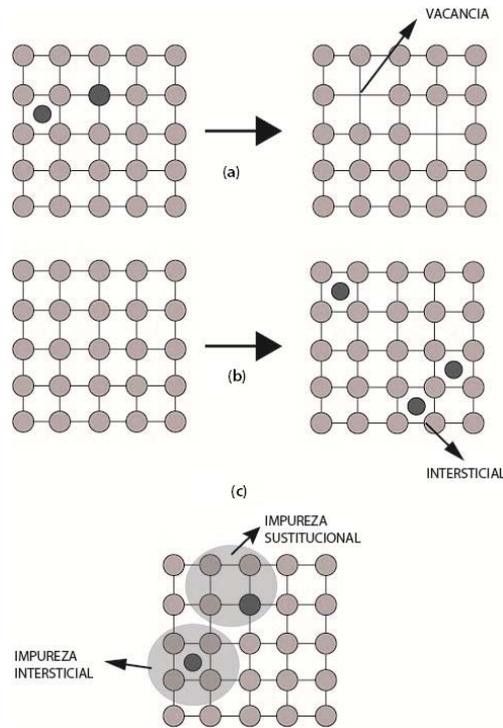


Figura 3.15: Esquema de los principales defectos en los materiales a) vacancia, b) intersticio y c) impureza sustitucional e intersticial.

3.4. Tratamientos térmicos

Cuando la implantación implica altas dosis de iones se produce una sobresaturación de impurezas. La nucleación y el crecimiento de nanocristales (NCs) ocurre a veces durante la implantación, pero se da el caso de que las impurezas introducidas en el sustrato sean inmóviles durante la implantación y entonces la formación de NCs necesitará un subsecuente tratamiento térmico [26].

La figura 3.16 ilustra el proceso de síntesis de nanopartículas mediante la técnica de implantación de iones y el posterior tratamiento térmico. La profundidad que alcanzarán los iones al incidir en un sustrato dependerá de la energía y la composición del material. Las impurezas quedarán disueltas hasta llegar a un punto de sobresaturación a partir del cual comienzan a nuclearse.

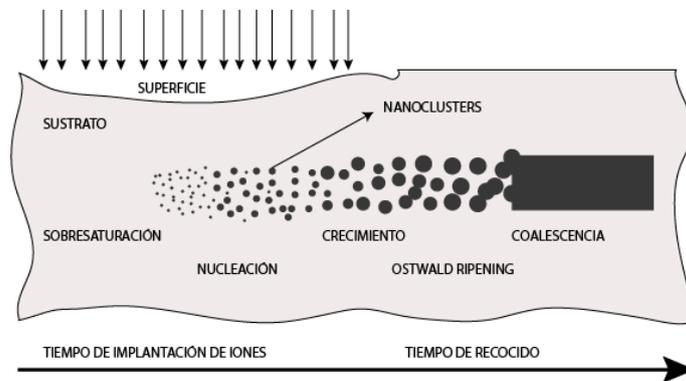


Figura 3.16: Esquema de síntesis de nanoestructuras [26].

3.4.1. Nucleación y Crecimiento de NCs

Para niveles bajos de sobresaturación, la formación de NCs durante el recocido después de la implantación puede ser descrito por la teoría clásica de nucleación y crecimiento.

La formación de una nueva entidad cristalina a partir de una solución comienza con la **Nucleación**. La nucleación se define como la serie de procesos atómicos o moleculares por los que los átomos o moléculas de una fase reactante se reorganizan en un grupo (cluster) de una fase producto lo suficientemente grande como para tener la capacidad de crecer de forma irreversible a un tamaño más grande. El cluster se define como núcleo [27].

El **crecimiento** del cristal se refiere a una serie de procesos por los cuales un átomo o molécula es incorporada a la superficie de un cristal, causando un incremento en su tamaño.

Resumiendo ambos procesos, la evolución de NCs se presenta en tres fases:

- Nucleación de pequeños pero estables NCs.
- Crecimiento normal (relativamente rápido) de NCs por la unión de átomos suministrados de los alrededores de la matriz.
- Crecimiento competitivo (relativamente lento) de NCs por el intercambio de átomos, durante el cual los NCs más grandes crecen a expensas de los NCs más pequeños (Oswald ripening).

La siguiente imagen es una simulación realizada con el método Monte-Carlo de la evolución de los NCs en la vecindad de la interfaz Si/SiO_2 durante el proceso de recocido. Este experimento fue realizado a bajas concentraciones de impurezas, por lo tanto, la nucleación, crecimiento y el fenómeno de Oswald ripening darán lugar al precipitado de NCs [28].

En el primer recuadro se observan los iones de silicio implantados en el cuarzo como pequeños puntos. Cuando la muestra es sometida a tratamientos térmicos esos pequeños puntos se aglutinan formando núcleos y posteriormente comienzan a crecer hasta que se forman los nanocristales de silicio de forma esférica, como se observa en la figura 3.17.

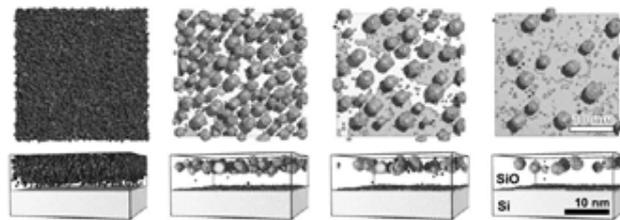


Figura 3.17: Simulación de la separación de fase en 8 nm de grosor de SiO_2 sobre (001) Si implantado con silicio con una energía de 1 KeV y afluencia de $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ [28].

3.4.2. Atmósferas utilizadas durante los tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos son procesos de suma importancia para la síntesis de Si-QDs en SiO_2 por medio de la implantación de iones, sobre todo; porque se ha encontrado que la elección de las atmósferas utilizadas durante el recocido influyen en las propiedades ópticas de los nanocristales.

Con respecto a la temperatura utilizada, en la literatura se reporta que la temperatura a la cual se lleva a cabo la nucleación y posterior crecimiento de nanocristales de silicio es de $1000 - 1100^\circ \text{C}$ durante 1 hora [29].

Los gases que se utilizan durante el recocido son variados, y algunos de los más utilizados son: hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2), argón (Ar) y oxígeno (O_2). La proporción y combinación de los gases varía; sin embargo, dentro de las atmósferas más utilizadas se encuentran: $5\% H_2 + 95\% N_2$ [30, 31, 32], la atmósfera reductora (A.R.) en la cual se tiene una proporción $50\% H_2 + 50\% N_2$ y la atmósfera que contiene $100\% Ar$ [33].

Lo importante en la elección de las atmósferas en los procesos de recocido radica en que los Si-QDs contienen defectos en superficie que provocan que la fotoluminiscencia (PL) se vea disminuida [34]. Se sabe que el Ar resulta ser una atmósfera inerte; es decir, no tiene gran influencia en las propiedades luminiscentes de los Si-QDs y en el caso del N_2 sí puede llegar a pasivar defectos en la interfaz Si/SiO_2 . Los defectos que se presentan en la interfaz Si/SiO_2 son muy conocidos cuando de sistemas planares se trata. Cuando se habla de sistemas planares se refiere a la interfaz que se forma cuando el silicio puro es oxidado produciendo SiO_2 amorfo [22].

Los defectos encontrados en la interfaz Si/SiO_2 son los denominados dangling bonds y los centros P_b . En diversos estudios realizados se ha concluido que los defectos responsables de la extinción de PL en nanocristales de silicio son similares al sistema planar Si/SiO_2 [35, 36, 37].

Es por eso que resulta importante pasivar los defectos, y para ello se ha demostrado que una forma de hacerlo es someter a las muestras implantadas con iones de silicio a tratamientos de pasivación en atmósferas que contengan hidrógeno molecular H_2 [31]. También se ha evidenciado que el incremento de la PL en puntos cuánticos de silicio se ve aumentada en un factor de 3 después de pasivar las muestras en atmósferas que contengan hidrógeno [38].

3.5. Fotoluminiscencia

En la naturaleza existen materiales luminiscentes. Estos materiales son capaces de absorber energía y volver a emitirla en forma de radiación óptica. Los fotones de luz emitida se generan por transiciones electrónicas en el sólido. Cuando se absorbe energía mayor o igual a la energía del “gap”, un electrón en su estado base tiene la energía suficiente para saltar a un estado excitado. Cuando este electrón cae a un estado energético inferior, se desexcita emitiendo radiación visible.

Cuando el tipo de excitación es radiación electromagnética, entonces el proceso de emisión es denominado **fotoluminiscencia** (PL). La PL es una técnica poderosa, no destructiva, para medir las propiedades ópticas de los materiales.

En un experimento de fotoluminiscencia los pares electrón-hueco ($e^- - h^+$) son excitados mediante la absorción de luz. Los pares ($e^- - h^+$) retornan a su estado de equilibrio a través de recombinaciones radiativas y no radiativas (figura 3.18).

Durante la fotoluminiscencia se llevan a cabo tres procesos principales:

- **Excitación par $e^- - h^+$** : la absorción del fotón en el material se debe a la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Los estados iniciales y finales se deben a la energía de excitación.

- **Termalización y difusión de los pares $e^- - h^+$** : cuando la energía de excitación es mayor que la energía del gap, los pares $e^- - h^+$ presentan una energía cinética mayor que la energía térmica de la red. Los portadores previamente excitados tienden a alcanzar el equilibrio térmico con la red (termalización) y como consecuencia tienden a los límites de las bandas. Cuando sucede el proceso de termalización, los portadores se mueven dentro del material (difusión). Los mecanismos para alcanzar el equilibrio térmico compiten con los procesos radiativos de la recombinación de pares $e^- - h^+$
- **Recombinación de pares $e^- - h^+$** : una vez que los electrones ya han sido excitados de la banda de valencia a la banda de conducción, éstos tienden a su estado de equilibrio; el electrón ocupa nuevamente el hueco dejado y para ello libera energía. Existen diversas maneras de liberarla, pero cuando la energía liberada es en forma de un fotón, el proceso es conocido como recombinación radiativa.

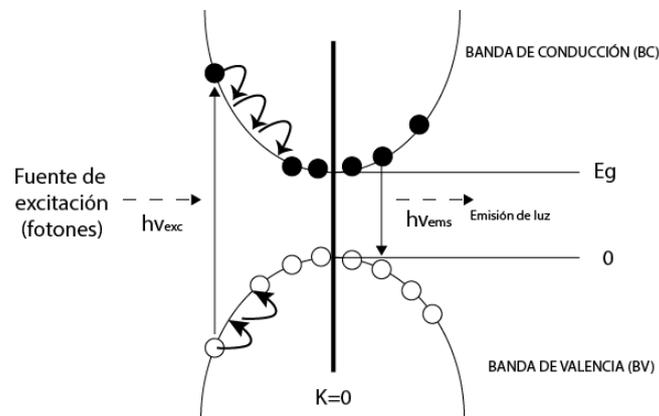


Figura 3.18: Esquema de bandas de energía con gap directo de un semiconductor [39].

3.5.1. Procesos de recombinación

Dentro de los mecanismos de recombinación podemos enumerar los siguientes:

- Recombinación radiativa.
- Recombinación Auger.
- Recombinación por trampas.

Recombinación radiativa. Este proceso es característico de semiconductores con banda prohibida directa. Básicamente la recombinación radiativa ocurre cuando un electrón de la banda de valencia adquiere suficiente energía para saltar a la banda de conducción y al regresar a su estado base lo hace emitiendo fotones, la energía del fotón equivale a la energía del gap (figura 3.19).

Recombinación Auger. La recombinación Auger es un proceso que involucra la participación de tres partículas, las cuales pueden interactuar de la siguiente manera: la colisión de dos electrones en la banda de conducción seguida por la recombinación en huecos de la banda de valencia (figura 3.20 (a)), o la colisión de huecos con huecos en la banda de valencia seguida por la recombinación de electrones en la banda de conducción (figura 3.20 (b)).

Recombinación por trampas. Las impurezas y defectos en los semiconductores pueden dar lugar a niveles energéticos permitidos situados en la banda prohibida, creando un proceso de recombinación eficiente. De esta manera el electrón se relajaría de la banda de conducción a un nivel aceptor y de ahí a la banda de valencia (figura 3.21 (a)).

También se pueden encontrar defectos superficiales debido a que en la superficie de cualquier semiconductor se presentan una gran cantidad de defectos de diferentes tipos en mayor concentración que en el interior, éstos se ven reflejados en sitios de estados permitidos dentro de la banda prohibida (figura 3.21 (b)) .

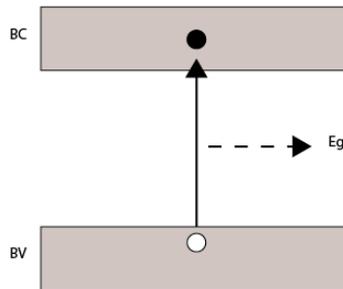


Figura 3.19: *Proceso de recombinación radiativa.*

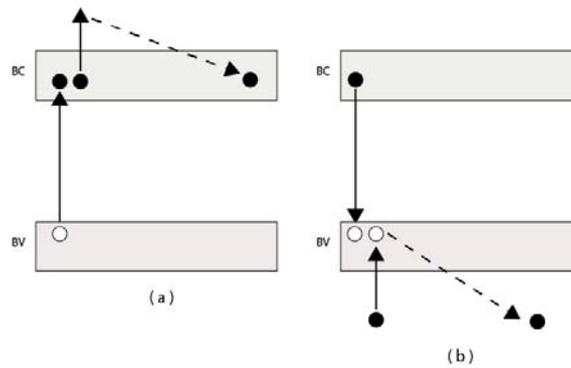


Figura 3.20: *Proceso de recombinación Auger.*

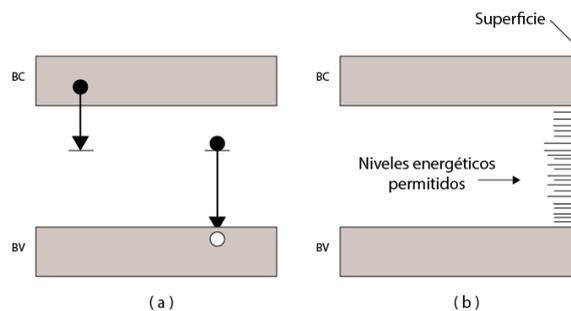


Figura 3.21: *Proceso de recombinación por medio de trampas.*

3.6. Espectrometría de absorción UV-visible

La espectrometría de absorción UV-visible se refiere a una variedad de técnicas que emplean la interacción de la radiación electromagnética con la materia. En la espectrometría de absorción, se compara la intensidad de un haz de luz medida antes y después de la interacción con un determinado material.

Existe una gran variedad de intervalos de longitudes de onda que se utilizan como haz incidente, los cuales van desde el ultravioleta, ultravioleta-visible (UV-visible) y rayos X.

La espectrometría UV-visible se refiere a técnicas donde se mide cuánta luz de una longitud de onda particular es absorbida por una muestra. Ya que el color a menudo puede correlacionarse con la presencia y/o la estructura de una sustancia química particular, esta espectrometría se usa ampliamente en cálculos cualitativos, cuantitativos y estructurales.

3.6.1. Absorción, absorbancia y transmitancia

Cuando un haz de luz incide sobre la materia se pueden producir diversos fenómenos, uno de ellos es la absorción. La absorción se produce cuando la luz penetra en el interior del material e interactúa con éste. La radiación se puede convertir en energía cinética de los átomos y por tanto en calor. Frecuentemente, la absorción es selectiva; es decir, la energía correspondiente a determinadas frecuencias es absorbida y no otras.

Para caracterizar este fenómeno se define el coeficiente de absorción óptica α de la siguiente manera:

$$\frac{I_2}{I_1} = e^{-\alpha x} \quad (3.4)$$

donde I_1 es la intensidad de la luz que llega a la superficie del material, I_2 es la intensidad de la luz que penetra el material y X es el espesor del material, tal como se observa en la figura 3.22.

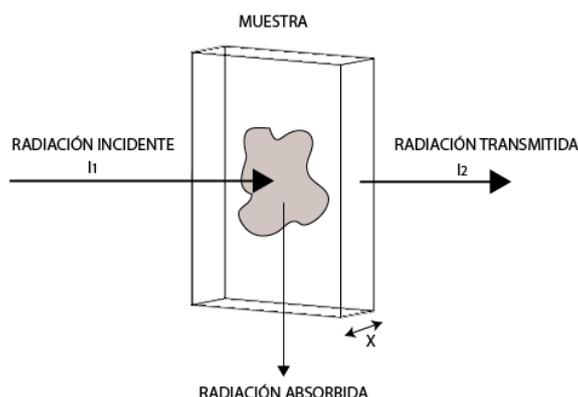


Figura 3.22: Esquema del proceso de interacción de la luz en una material.

De la ecuación 3.4, el cociente $\frac{I_2}{I_1}$ se denomina *transmitancia*, T:

$$T = \frac{I_2}{I_1} \quad (3.5)$$

La transmitancia es siempre un valor numérico entre cero (toda la radiación es absorbida) y uno (la radiación no es absorbida). Es común convertir la transmitancia en *porcentaje de transmitancia*, $\%T$, multiplicando la ecuación 3.5 por 100.

$$\%T = \frac{I_2}{I_1} \times 100 \% \quad (3.6)$$

El porcentaje de transmitancia varía entre el 100 % (toda la radiación transmitida) y 0 % (no hay radiación transmitida).

Cuando se grafica el espectro de porcentaje de transmitancia, el 100 % está comúnmente en la parte superior y el 0 % en la parte inferior del eje de las ordenadas. Idealmente, la línea base de un espectro está al 100 % de la transmitancia, porque la línea base se define como “una señal no presente”; es decir, si la radiación de una frecuencia particular no es absorbida, entonces la gráfica de transmitancia permanecerá alrededor de la línea base. Ahora, si la radiación es absorbida o emitida, entonces la gráfica variará lejos de la línea base [40].

La *absorbancia*, A , se define como el logaritmo negativo en base diez de la transmitancia:

$$A = -\log T = -\log \frac{I_2}{I_1} \quad (3.7)$$

La absorbancia puede tomar valores que van desde 0 (no hay absorbancia) hasta ∞ (toda la luz se absorbe). En un espectro de absorbancia la línea base se graficará en la parte inferior de la gráfica, contrario al espectro de transmitancia.

3.6.2. Análisis por absorción UV- visible

Para llevar a cabo este análisis se realizan dos mediciones de la cantidad de luz absorbida:

- 1) Se mide la cantidad de radiación (a una longitud de onda elegida), que es registrada en el detector al introducir un blanco al aparato (intensidad del haz I_1). Es decir, se mide la intensidad de la radiación cuando el material a analizar no contiene ninguna concentración de impurezas y a partir de aquí se obtiene la línea base.
- 2) Se mide la cantidad de radiación de la muestra que contiene alguna concentración de impurezas y se compara con el valor obtenido de la primera medición (intensidad del haz transmitido I_2).

De acuerdo a los conceptos explicados anteriormente, se tiene lo siguiente: el haz con una intensidad I_1 incide en la muestra perpendicularmente y atraviesa una longitud X del material. La interacción de la radiación con el gran número de partículas dentro de éste provocará que la radiación sea absorbida; de esta manera la intensidad de la radiación va a disminuir hasta un valor de I_2 (figura 3.23).

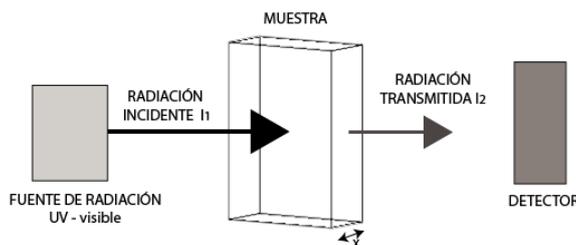


Figura 3.23: Esquema de un proceso de medición de Absorción UV-visible.

La longitud de onda de la fuente de radiación con la cual se realizó la medición es de 190 a 1100 nm; es decir, va desde el ultravioleta hasta el visible, de ahí que la técnica se llame absorción UV-visible, porque corresponde a esas longitudes de onda.

En un experimento de absorción UV-visible se obtiene una gráfica donde en el eje de las ordenadas se tiene el porcentaje de transmitancia y en el eje de las abscisas la longitud de onda. La figura 3.24 presenta un espectro de transmitancia de la sílice (SiO_2) utilizado en esta tesis como matriz para implantar los iones de silicio. En la figura se observa que la sílice presenta excelentes propiedades de transmisión para longitudes de onda en el rango del ultravioleta, pues se tiene un 90 % de transmisión.

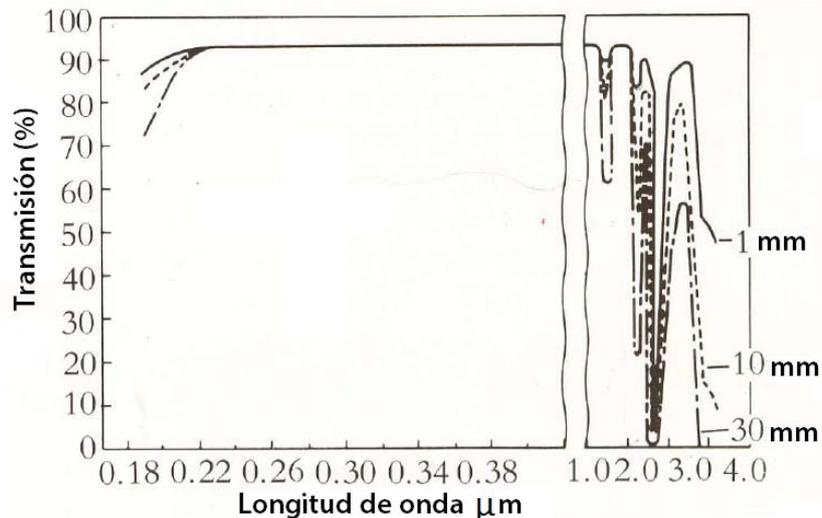


Figura 3.24: Gráfica de transmisión de sílice (SiO_2).

3.6.3. Método de Tauc para el cálculo de la banda prohibida óptica

El método de Tauc se utiliza para describir la absorción de luz en un semiconductor amorfo. Se asume que la densidad de estados electrónicos es parabólica, de esta forma, el coeficiente de absorción α está dado por:

$$\alpha = \frac{B}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_g)^2 \quad (3.8)$$

La ecuación 3.8 comúnmente se escribe como:

$$(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = B^{1/2}(\hbar\omega - E_g) \quad (3.9)$$

Donde B es una constante, $\hbar\omega$ es la energía del fotón y E_g es la brecha óptica. La determinación empírica de la brecha óptica se determina graficando $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ contra $\hbar\omega$ está gráfica se conoce como la "gráfica de Tauc" (ver figura 3.25). Para estimar la brecha energética óptica se realiza la aproximación a una recta justo en el borde de absorción, se obtiene que la intersección de la recta con el eje de las abscisas es el valor de la energía de la banda prohibida (E_g).

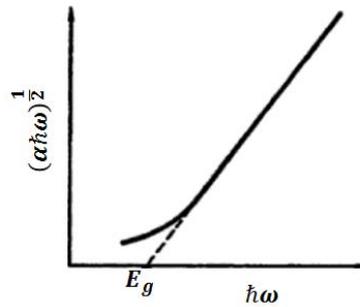


Figura 3.25: Ilustración de la gráfica de Tauc.

En la figura 3.26 muestra gráficas de Tauc de diversos semiconductores amorfos. El método funciona bien cuando se considera el borde de absorción excepto para energías de absorción baja.

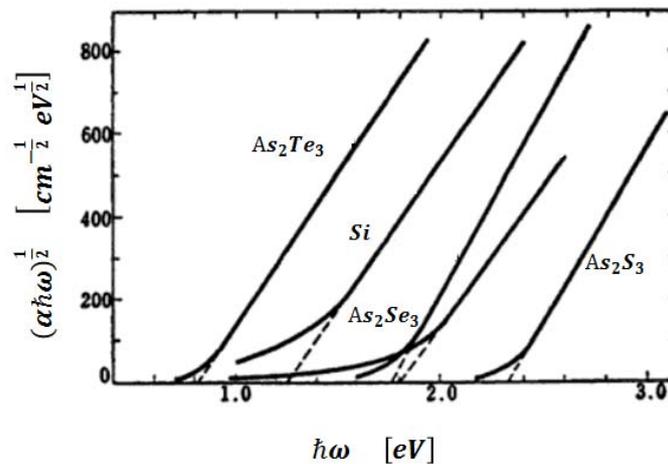


Figura 3.26: Ejemplos de gráficas de Tauc para semiconductores amorfos [50].

3.7. Espectrometría de Análisis de Iones de Retroceso (ERDA)

La técnica de Análisis de Iones de retroceso ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) permite analizar la composición de una muestra, especialmente cuando se trata de elementos ligeros. Esta técnica es de especial interés para la detección de hidrógeno, ya que existen pocas técnicas experimentales capaces de realizar un análisis cuantitativo de este elemento.

La técnica ERDA se basa en la incidencia de un haz de iones energéticos sobre la muestra, arrancando en el proceso átomos del blanco con una masa menor que la del proyectil (figura 3.27). La energía del átomo dispersado depende del tipo de colisión (la naturaleza del ion a átomo del blanco) y de la profundidad a la que ésta se ha producido. Durante el experimento, se discriminan los átomos que inciden en el ángulo sólido generado por el detector atendiendo a su energía. A partir de esta energía y conocida la masa del átomo detectado, se puede determinar la profundidad a que ha sido dispersado por el haz incidente. De esta forma, mediante el valor de la dosis recibida (número total de iones incidentes) y la expresión de la sección eficaz o de

la probabilidad de dispersión, los espectros experimentales (número de eventos por canal de energía) se puede transformar en perfiles de concentración [41].

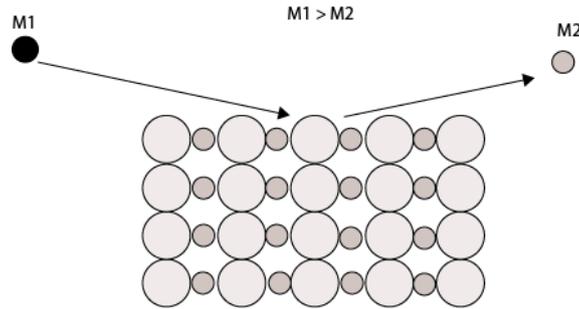


Figura 3.27: Esquema del proceso ERDA.

3.7.1. Conceptos físicos de ERDA

El proceso de dispersión en ERDA está descrito por la interacción entre el proyectil y el átomo del blanco. Las expresiones que describen las colisiones en el experimento de ERDA son análogas a las que se obtienen para Retrodispersión de Rutherford RBS, siempre teniendo en cuenta que la detección se realiza sobre los átomos que provienen de la muestra y no sobre los iones incidentes.

- Factor cinemático.
- Sección Eficaz diferencial.
- Poder de frenado.

Factor cinemático

Cuando los iones incidentes chocan elásticamente con los núcleos de la muestra, tales iones inciden con una energía E_0 y como resultado son dispersados ahora con una energía dado por:

$$E = K E_0 \quad (3.10)$$

donde K es el factor cinemático de dispersión. Este factor proporciona información acerca de la masa del átomo del material. Dado que se tiene una colisión elástica, K , puede calcularse si se considera la conservación de la energía y el momento lineal.

De acuerdo a la figura 3.28 se tienen las siguientes ecuaciones:

$$M_1 V_1 = M_2 V_2 \cos \varphi + M_1 V_1' \cos \theta \quad (3.11)$$

$$0 = M_1 V_1' \sin \theta + M_2 V_2 \sin \varphi \quad (3.12)$$

$$\frac{1}{2} M_1 V_1^2 = \frac{1}{2} M_2 V_2^2 + \frac{1}{2} M_1 V_1'^2 \quad (3.13)$$

A partir de las ecuaciones 3.11, 3.12 y 3.13 realizando operaciones algebraicas se llega a que el factor cinemático en el sistema de laboratorio es:

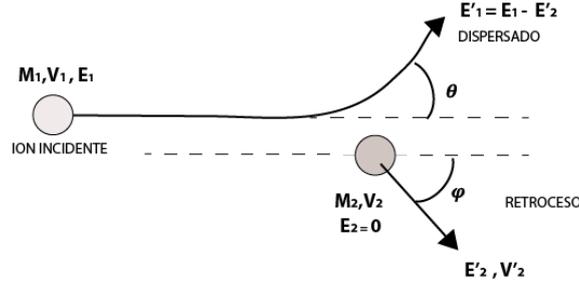


Figura 3.28: Diagrama para el cálculo del factor cinemático de dispersión.

$$K = \left(\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (3.14)$$

El factor cinemático K depende del ángulo de dispersión θ y de las masas M_1 y M_2 y es el que se utiliza para la técnica RBS. Para obtener el factor cinemático en función del ángulo de retroceso, φ , se relaciona la energía de la partícula incidente y la energía del átomo que retrocede.

$$E_2 = K' E_1 \quad (3.15)$$

donde K' es:

$$K' = \frac{4M_1 M_2 \cos^2 \varphi}{(M_1 + M_2)^2} \quad (3.16)$$

De la expresión del factor cinemático se concluye lo siguiente:

- Los átomos del blanco con menor masa son dispersados a mayor energía.
- Se deben emplear ángulos rasantes para aumentar la eficacia de la detección ($\sim 30^\circ$).

Sección eficaz diferencial

La sección eficaz representa la probabilidad de que ocurra el fenómeno de dispersión. Un experimento de dispersión de partículas se muestra en la figura 3.29, en el cual se observa un material delgado, con densidad areal (número de átomos por unidad de área) N_x . El detector va a registrar cada una de las partículas dispersadas dentro del ángulo sólido $d\Omega$ y está colocado con su centro a un ángulo θ (ángulo de dispersión) respecto a la dirección del haz incidente. En un intervalo de tiempo dado, un número (generalmente muy grande) de proyectiles bombardea al material Q . De éstos, dQ son registrados en el detector. La sección eficaz diferencial $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ se define como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N_x} \left[\frac{1}{Q} \left(\frac{dQ}{d\Omega} \right) \right] \quad (3.17)$$

Al transformar la expresión 3.17 al sistema de referencia del laboratorio se obtiene la sección eficaz diferencial para los átomos del blanco que retroceden.

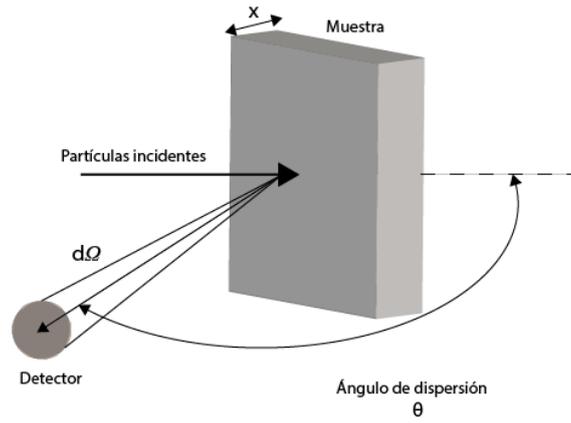


Figura 3.29: Experimento de dispersión.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0} \right)^2 \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \right)^2 \frac{1}{\cos^3 \varphi} \quad (3.18)$$

donde:

Z_1 Y Z_2 son los números atómicos del proyectil y el núcleo.

e es la carga del electrón.

M_1 , M_2 son la masa del proyectil y del núcleo.

E_0 es la energía del proyectil antes de la dispersión.

φ es el ángulo de retroceso.

Poder de frenado

El poder de frenado de un proyectil (ion) dE_1/dx se define como la energía perdida por unidad de longitud recorrida y tiene unidades de $[MeV/cm]$.

Para entender mejor este concepto veamos la figura 3.30, en la cual se tiene un proyectil incidente con energía E_1 , que va a recorrer una distancia (Δx) en un material. Durante la trayectoria el proyectil perdió una energía ΔE_1 a consecuencia de la interacción con los electrones y los núcleos del material. Como resultado se tiene que la energía final del proyectil será la diferencia entre la energía inicial y la energía perdida durante el trayecto; es decir: $E_1 - \Delta E_1$.

Si se hace tender Δx a cero, el poder de frenado $\Delta E_1/\Delta x$ se puede expresar como una diferencial.

$$\text{Poder de frenado} = \frac{dE_1}{dx} \quad (3.19)$$

El poder de frenado másico ϵ se define como:

$$\epsilon = \frac{1}{N} \left(\frac{dE_1}{dx} \right) \quad (3.20)$$

donde N es la densidad del material.

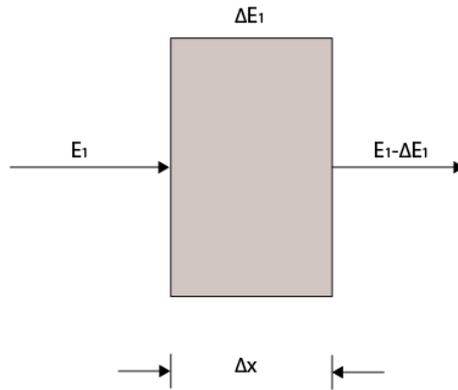


Figura 3.30: *Frenado de un proyectil que pasa por un material delgado.*

3.7.2. Geometría de un experimento ERDA

El esquema de la disposición experimental de un experimento ERDA se presenta en la figura 3.31.

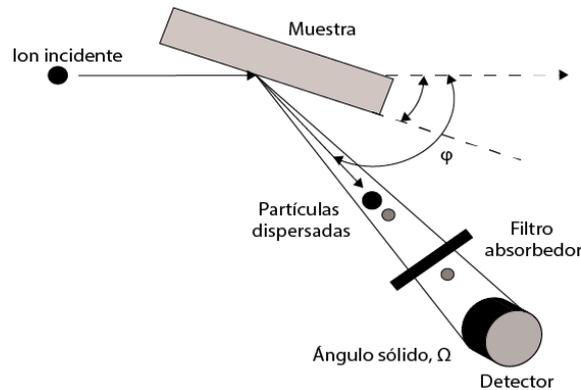


Figura 3.31: *Configuración de un experimento ERDA.*

La disposición del experimento ERDA consiste en lanzar un haz de partículas con energía E_1 , en el material a analizar; estas partículas chocan elásticamente con los núcleos de los átomos del material. Dado que la masa del ion incidente es mayor que la de los átomos del blanco no sólo las partículas incidentes son dispersadas sino también en el proceso átomos del blanco son arrancados. El conjunto de partículas son dispersadas a un ángulo φ . Normalmente se busca obtener la concentración de un determinado elemento y para ello se utiliza un filtro de partículas (absorbedor) colocado antes del detector (figura 3.31).

3.7.3. Absorbedor

Parte importante de la técnica ERDA es la elección del absorbedor, este debe ser uniforme, sin imperfecciones y su espesor debe ser mayor o igual al alcance del proyectil, pero menor que el alcance de los átomos de retroceso, de tal manera que los últimos puedan ser detectados. Los materiales mas utilizados son el aluminio, el mylar y el kapton.

Capítulo 4

Desarrollo experimental

4.1. Preparación de la muestra

4.1.1. Matriz de sílice

El material elegido para implantar los iones de silicio fue la sílice (vidrio de cuarzo sintético T-4040). Comparado con el vidrio de cuarzo convencional éste contiene menos del 10% de impurezas metálicas y es altamente homogéneo. Lo anterior es de gran importancia debido a que la presencia de impurezas en el material podría afectar la emisión de luz de los QDs de silicio. Las muestras consisten en placas de sílice de 2.5×2.5 cm y un espesor de $1\text{mm} \pm 0.13$ mm.

4.1.2. Implantación iónica

Acelerador Pelletron

Los aceleradores de partículas son instrumentos que emplean campos eléctricos para acelerar partículas estables (protones, electrones, iones pesados) a alta energía. El desarrollo de los aceleradores se ha debido en gran medida al estudio de la estructura de la materia a nivel subatómico; sin embargo, aunque en su origen, la motivación para su construcción fue principalmente científica, su desarrollo está más asociado a la física de materiales, la ingeniería, la tecnología y el diseño.

La implantación de iones, así como el experimento ERDA, se llevaron a cabo en el acelerador de partículas tipo PELLETRON, modelo 9SDH-2 de National Electrostatic Corporation del Instituto de Física de la UNAM. Este es un acelerador tandem electrostático de 3.0 MV y es capaz de acelerar una gran variedad de iones en un intervalo amplio de energías.

La configuración experimental del acelerador se muestra en la figura 4.1. Se compone de dos fuentes de iones, un tubo o tanque acelerador y las líneas de análisis. El acelerador de partículas está contenido en un tanque que se encuentra relleno con hexafluoruro de azufre SF_6 ; este gas permite trabajar con altos voltajes, evitando las descargas eléctricas que pudieran producirse durante el funcionamiento del acelerador. El Pelletron cuenta con dos fuentes de iones negativas:

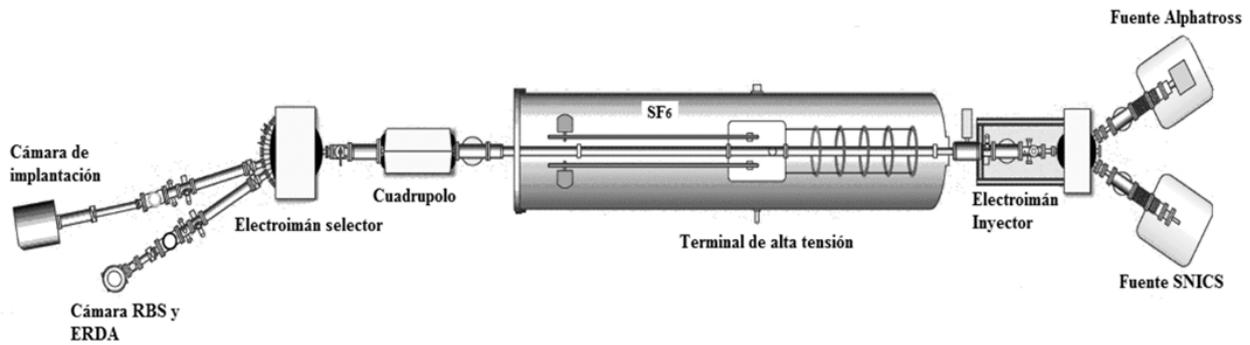


Figura 4.1: Imagen del acelerador de partículas tipo PELLETRON modelo 9SDH-2.

* Alphasross: genera iones que provienen de elementos gaseosos usando para ello una fuente de radiofrecuencia. Un gas o mezcla de gases se hace fluir dentro de un tubo de cuarzo conectado a un oscilador de RF (radiofrecuencia) cuya tarea es disociar el gas. Una diferencia de voltaje (cerca de 2 o 6 kV) es usada para empujar los iones fuera de la cámara a través de un orificio de salida, creando un haz continuo. Este haz es inmediatamente inyectado a una celda de rubidio para llevarse a cabo el intercambio de carga y producir el haz negativo (figura 4.2).

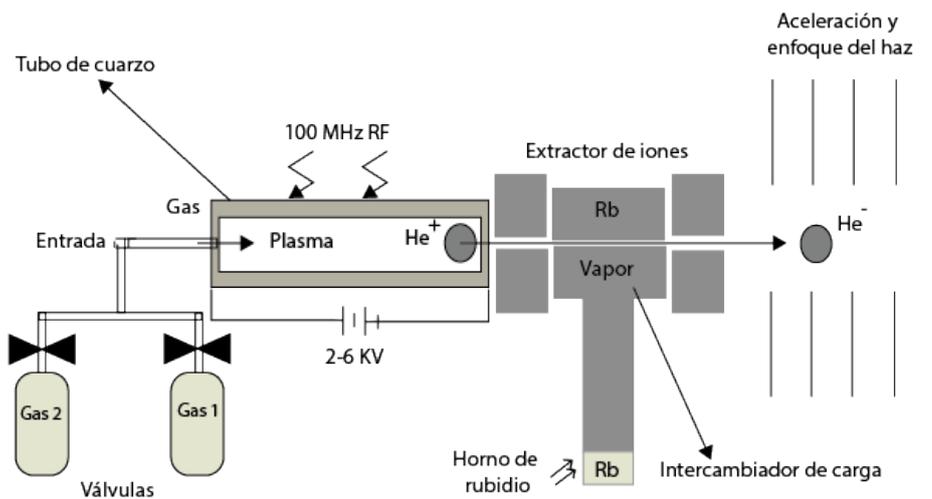


Figura 4.2: Esquema del funcionamiento de la fuente Alphasross.

* SNICS (fuente de iones secundarios producidos por erosión iónica debida al cesio): genera iones provenientes de elementos sólidos depositados en cátodos. La fuente de iones SNICS produce un haz de iones negativos. El funcionamiento es el siguiente: el cesio se mantiene dentro de un depósito, que es calentado aproximadamente a 120°C , de modo que se forma vapor de cesio. Este vapor se eleva del depósito a una región encerrada entre un cátodo refrigerado y una superficie caliente que sirve como ionizador. El cesio ionizado es acelerado hacia el cátodo del material, impactándose con éste, erosionándolo y sacando átomos del material. Las partículas obtenidas del proceso anterior ganarán electrones al entrar en contacto con el cesio, lo que provocará que se carguen negativamente (figura 4.3).

En este trabajo se utilizaron las dos fuentes de iones, la primera para producir los iones de helio, utilizados en la técnica ERDA para cuantificar el hidrógeno en la muestra y la segunda para generar los iones de silicio, que serían implantados en la matriz de sílice para sintetizar los Si-QDs.

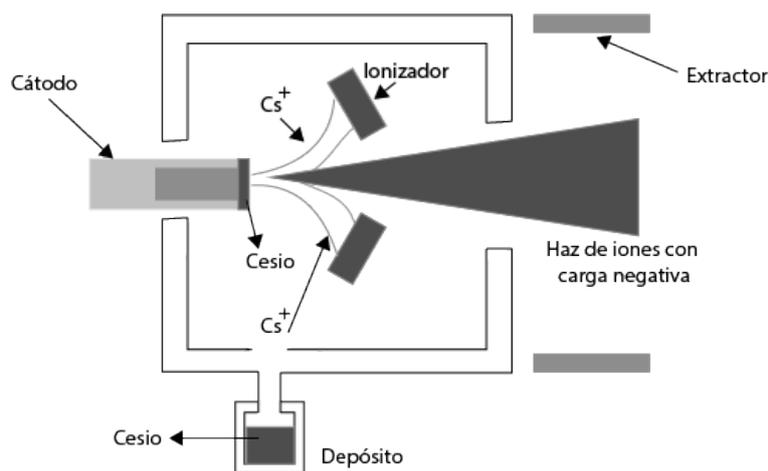


Figura 4.3: Esquema del funcionamiento de la fuente SNICS.

Una vez que se tiene el haz de iones negativos, éste entra a una sección denominada de baja energía, donde se produce una pre-aceleración mediante un imán inyector. Posteriormente, los iones se aceleran debido a la presencia de una terminal de alta tensión cargada positivamente. Como los iones están cargados negativamente y la terminal tiene carga positiva, los iones negativos son atraídos por la terminal y se da una primera gran aceleración. Una vez alcanzada esta primera aceleración, los iones pasan a través de un dispositivo llamado *Stripper*, cuya función es extraer electrones de los iones, que, como consecuencia, adquieren carga positiva. Ahora, los iones y la terminal están cargados positivamente, por lo que éstos son repelidos por la terminal, obteniéndose una segunda aceleración. Esta es la gran ventaja de los aceleradores tipo Pelletron, pues es posible obtener una doble aceleración de los iones usando sólo un tubo acelerador. Después de la aceleración, el haz de iones es enfocado por medio de campos magnéticos (cuádruplo magnético) para llevarlo hasta las líneas de análisis, donde se llevan a cabo los estudios de implantación iónica y las medidas de ERDA.

Implantación iónica

El sustrato de sílice se colocó en la cámara de implantación del acelerador de partículas tal como se muestra en la figura 4.4.

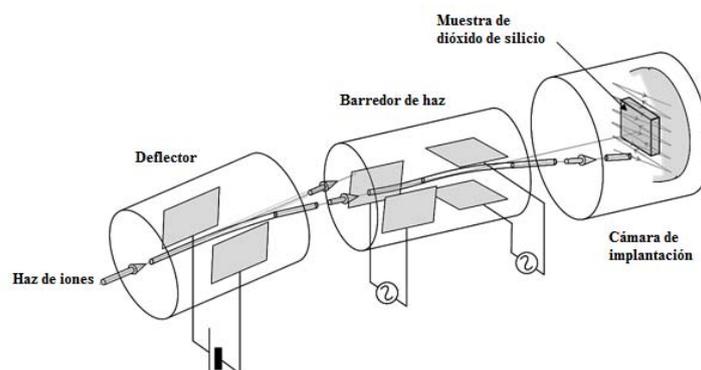


Figura 4.4: La imagen muestra el haz de iones pasando por el deflector, el cual cambia la dirección del haz, el barredor de haz se utiliza para producir una distribución uniforme de iones en la muestra.

Se implantaron 8 muestras de sílice con iones de Si^{+2} a temperatura ambiente, fluencia nominal de $1.4 \times 10^{17} Si/cm^2$ y a un ángulo de 0° . La energía de implantación utilizada fue de 5, 3 y 1.5 MeV. En cada una de las muestras se realizaron múltiples implantaciones para conseguir varias distribuciones de nanopartículas de silicio a diferentes distancias dentro del sustrato. En las muestras con múltiples implantaciones se tuvo cuidado de implantar primero los iones de Si con mayor energía, pues si no se hace así, los iones implantados con menor energía serían irradiados por los de mayor energía y sufrirían daño, tal como deformación. En la tabla 4.1 se presentan las características experimentales de las muestras implantadas, así como las etiquetas con las que serán nombradas a lo largo del trabajo.

Tabla 4.1: Características de las muestras implantadas.

Muestra	Número de implantaciones	Energía de implantación (MeV)
M1, M2 y M3	1	5
M4 y M5	2	5 y 3
M6 y M7	2	5 y 1.5
M8	3	5, 3 y 1.5

La simulación de la distribución de los iones de silicio para cada muestra a diferentes energías se realizó con el software SRIM. La figura 4.5 presenta la distribución de iones de silicio para las muestras M1, M2 y M3, las cuales sólo tienen una capa de iones. En la simulación se observa que el máximo del pico se encuentra a $3.24 \mu m$, mientras que la distribución de silicio va de 2 a $3.6 \mu m$.

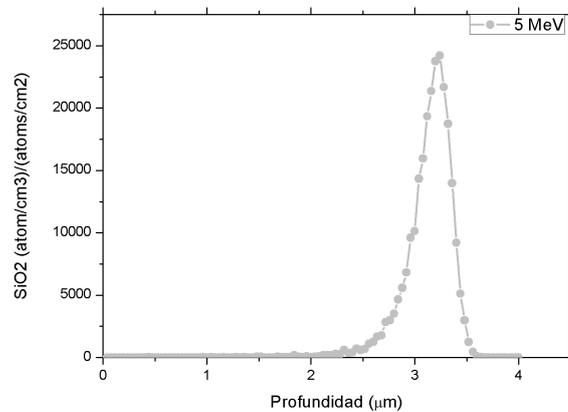


Figura 4.5: Simulación de la distribución de los iones de Si en sílice de las muestras M1, M2 y M3.

La figura 4.6 muestra la distribución de los iones de silicio para las muestras M4 y M5. Éstas se implantaron a 3 y 5 MeV en el mismo sustrato. En la gráfica se observa el pico máximo cuando la energía de implantación es de 3 MeV y se encuentra en $2.45 \mu m$; este valor es menor que cuando se implanta a 5 MeV ($3.24 \mu m$). La profundidad a la cual se interceptan las distribuciones es en $2.72 \mu m$.

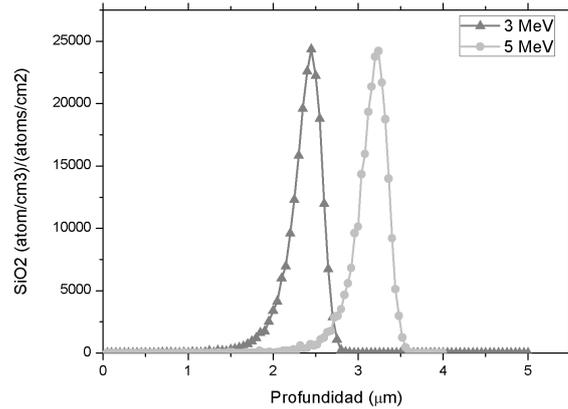


Figura 4.6: Simulación de la distribución de los iones de Si en sílice de las muestras M4 y M5.

La figura 4.7, muestra la distribución de los iones de silicio para las muestras M6 y M7, éstas también se implantaron dos veces; pero en este caso las energías de las implantaciones fueron de 5 y 1.5 MeV. Se observa que las distribuciones están totalmente separadas. El pico máximo de concentración para la energía de 1.5 MeV es de 1.65 μm y para la energía de 5 MeV es de 3.24 μm .

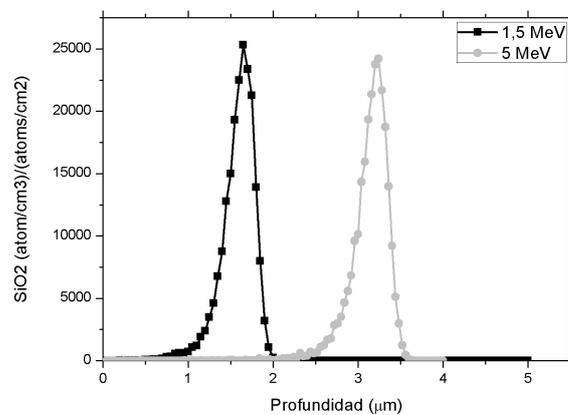


Figura 4.7: Simulación de la distribución de los iones de Si en sílice de las muestras M6 y M7.

En la figura 4.8 se observa la distribución de los iones de Si de las muestra M8, la cual tiene tres procesos de implantación (1.5, 3 y 5 MeV). Las distribuciones que se interceptan son las implantadas a una energía de 1.5 y 3 a una profundidad de 1.95 μm , para el caso de 3 y 5 MeV la profundidad de intercepción ocurre a los 2.72 μm .

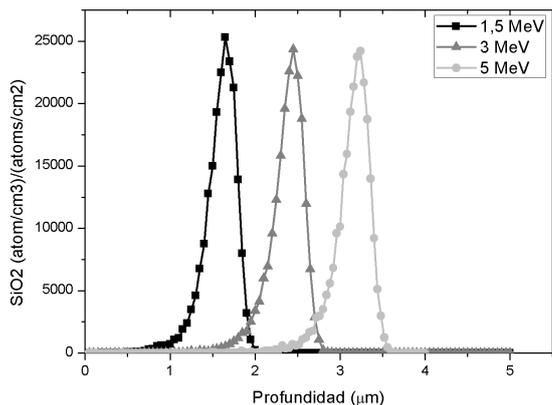


Figura 4.8: Simulación de la distribución de los iones de Si en sílice de la muestra M8.

Es muy importante mencionar que las distribuciones de los iones de las muestras con múltiples implantaciones son una aproximación, ya que después de la primera implantación la matriz de sílice sufre daños, pierde homogeneidad (afectando su estequiometría) y tales cambios no se consideran en las simulaciones con el software SRIM.

4.1.3. Síntesis de Nanopartículas

Tratamiento térmico

Las muestras que se obtuvieron por implantación iónica fueron sometidas a tratamientos térmicos con la finalidad de nuclear los defectos producidos durante la implantación y sintetizar las nanopartículas de silicio. Las atmósferas utilizadas fueron la atmósfera reductora y atmósfera oxidante. La atmósfera reductora (A.R.) consiste de una mezcla de gases de nitrógeno e hidrógeno en una proporción de 50% para cada uno. La atmósfera oxidante (A.O.) es aire; es decir, en su mayoría compuesta de oxígeno y nitrógeno. La temperatura utilizada para el tratamiento en la A.R. fue de 1100°C, mientras que en el caso de la A.O. esta fue de 600°C.

El horno utilizado para llevar a cabo el tratamiento térmico de las muestras fue el THERMOLYNE 79300. Esta mufra alcanza una temperatura máxima de 1100°C y es de atmósfera positiva; es decir, no es posible reducir la presión del sistema por debajo de la presión atmosférica. El dispositivo consta de un tubo de cuarzo de 3.85 cm de diámetro y 1.15 metros de largo, que se coloca dentro del horno. En él se calientan los gases a utilizar durante el experimento, los cuales pueden ser un único gas o la combinación de ellos. En el tubo se introduce un portamuestras de cuarzo donde se coloca el material al cual se le realizará el tratamiento térmico, éste queda en el centro del tubo, tal como se observa en la figura 4.9.

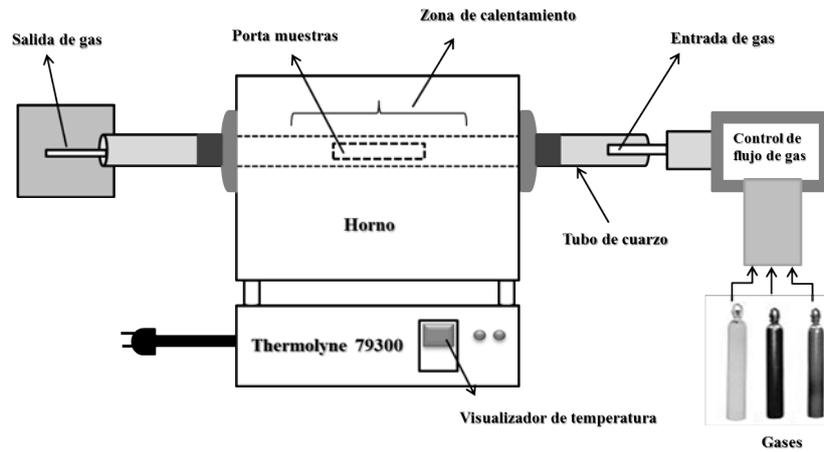


Figura 4.9: Imagen del horno Thermolyne 79300 utilizado para realizar el tratamiento térmico a las muestras.

Los tratamientos a los cuales fueron sometidas las muestras implantadas se presentan en la tabla A.1

Tabla 4.2: Tratamientos térmicos de la muestras.

Muestra	Número de implantaciones	Energía de implantación MeV	Tratamientos térmicos
M1	1	5	A.R.
M2	1	5	Doble en A.R.
M3	1	5	A.R. + A.O.
M4	2	5 y 3	A.R. (ambas implantaciones)
M5	2	5 y 3	A.R. (ambas implantaciones) + tratamiento extra A.R.
M6	2	5 y 1.5	A.R. (ambas implantaciones)
M7	2	5 y 1.5	A.R. (ambas implantaciones) + tratamiento extra A.R.
M8	3	5, 3 y 1.5	A.R. (ambas implantaciones)

4.2. Caracterización

Las técnicas ópticas empleadas para caracterizar las muestras fueron: fotoluminiscencia (PL) a temperatura ambiente, PL variando la temperatura, PL variando la potencia del láser, absorción óptica y medición de la atenuación de la sílice. Para cuantificar el hidrógeno presente en las muestras se utiliza la técnica ERDA.

Los procesos, condiciones y arreglos experimentales utilizados para realizar estos estudios se describen a continuación.

4.2.1. Fotoluminiscencia (PL) a temperatura ambiente

Los experimentos de fotoluminiscencia se realizaron a temperatura ambiente y nos ayudaron a entender el proceso de emisión de luz debido a los Si-QDs. Los experimentos de fotoluminiscencia se realizaron con las siguientes variaciones:

- La respuesta fotoluminiscente se midió del lado de la implantación y de lado contrario de ésta.
- Se hizo incidir el haz del láser en la esquina de cada una de las muestras y se obtuvo el espectro fotoluminiscente.

La figura 4.10 muestra el arreglo experimental para medir la PL a temperatura ambiente. Para llevar a cabo las mediciones se utilizó un láser He-Cd (Helio-Cadmio) con una longitud de onda de 325 nm, la potencia de excitación fue de 10.98 mW. El espectro se obtuvo en el intervalo de longitud de onda 500-900 nm.

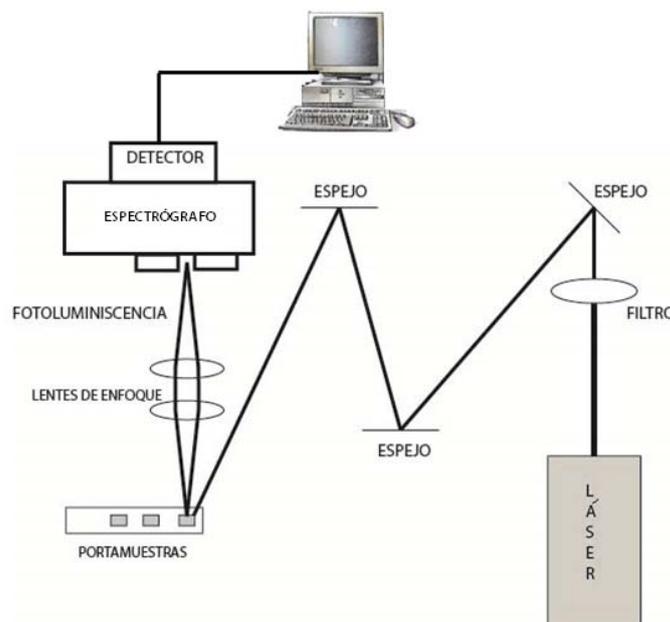


Figura 4.10: *Dispositivo experimental utilizado para medir la PL de las muestras.*

El experimento se llevó a cabo de la siguiente manera: el haz del láser incide primero en un filtro, con el objetivo de atenuar la potencia de 24 mW a un valor de aproximadamente 10.98 mW. Una vez atenuado el haz, éste incide en un espejo el cual tiene la función de subirlo 10

cm, de tal forma que todos los componentes queden en un mismo plano óptico; los dos espejos siguientes dirigen el haz hasta que incide en las muestras. Una vez que el haz incide en las muestras se produce la excitación y desexcitación de los electrones del sistema, presentándose el efecto luminiscente. La radiación emitida se enfoca mediante lentes y ésta es detectada en un espectrógrafo.

4.2.2. Fotoluminiscencia (PL) en función de la temperatura

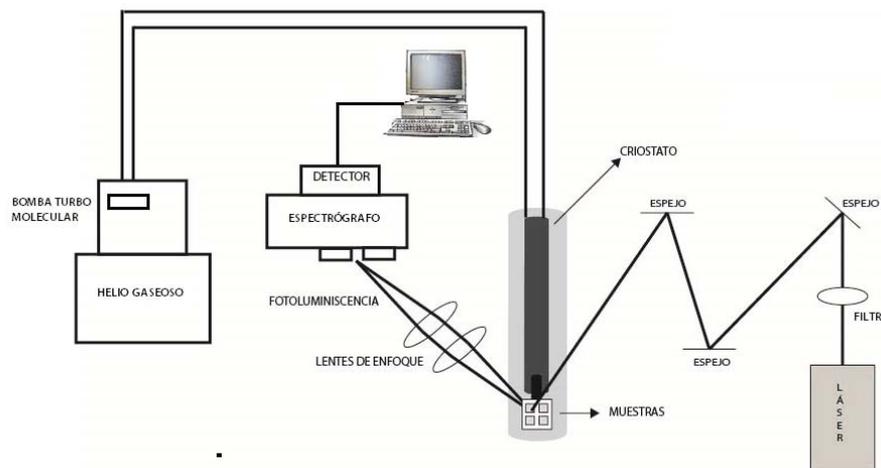


Figura 4.11: *Dispositivo experimental para medir la PL en función de la temperatura.*

El diagrama experimental que se utilizó para realizar las mediciones de PL en función de la temperatura es el que se observa en la figura 4.11. Para esta medición se usó el mismo láser He-Cd con las condiciones mencionadas en el experimento de la sección 4.2.1.

Básicamente el mecanismo de medición es igual al anterior, sólo que en este caso se utiliza un criostato de entrada y salida de He donde se enfrían las muestras. Éstas alcanzan una temperatura desde 10 K hasta 300 K, con incrementos de 20 K.

El proceso de medición consistió en colocar las muestras como se observa en la figura 4.11 dentro del criostato. Una vez adentro se sella y se procede a hacer vacío, utilizando una bomba turbo-molecular; cuando la presión ha alcanzado un valor de aproximadamente 1×10^{-4} mbarr se hace fluir el gas dentro del criostato para enfriar las muestras. Cuando la temperatura alcanza los 10 K se realizaron las mediciones.

El experimento de PL variando la temperatura permitió conocer si la emisión de los Si-QDs es debida a defectos o es propia de los puntos cuánticos.

4.2.3. Fotoluminiscencia (PL) variando la potencia del láser

El objetivo de medir la PL variando la potencia del láser fue determinar si los Si-QDs sintetizados mediante la implantación de iones presentan ganancia óptica.

La configuración experimental utilizada es semejante a la que se utiliza para medir PL a temperatura ambiente y se muestra en la figura 4.12. La diferencia consiste en retirar el filtro colocado a la salida del láser para usar la potencia máxima que es de 24 mW y tener un intervalo más amplio para variar la potencia.

Para variar la potencia del láser se utiliza un filtro de densidad neutra y un medidor de potencia; el filtro regula la intensidad de la luz. Ésta variación se cuantifica con el medidor de potencia.

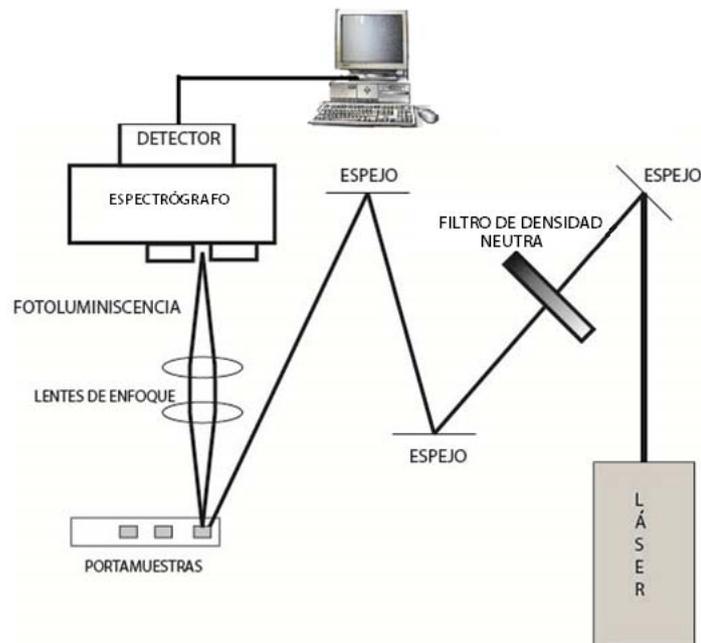


Figura 4.12: *Dispositivo experimental utilizado para medir la PL variando la potencia del láser.*

Estas mediciones se realizaron sólo para las muestras M1, M2 y M3, debido a que eran las que presentaban valores más altos de fotoluminiscencia.

4.2.4. Absorción óptica

El experimento de transmitancia o absorción óptica se presenta en la figura 4.13. Para las mediciones se utilizó un espectrofotómetro V-630 UV-Vis. Para medir la transmitancia primero se creó la línea base; es decir, se midió el silice puro para tener una referencia, después se procedió a medir cada una de las muestras.

El experimento consiste en hacer incidir la luz en las muestras en el intervalo de longitudes que va desde 190 hasta 900 nm, para ello se utilizan dos lámparas, una de deuterio cuya longitud de onda es de 190 a 350 nm y una halógena de 350 a 1100 nm. Debido a la interacción de la luz con las muestras, la luz incidente será diferente de la luz transmitida, y de esta manera se tendrá un espectro de transmitancia para cada muestra.

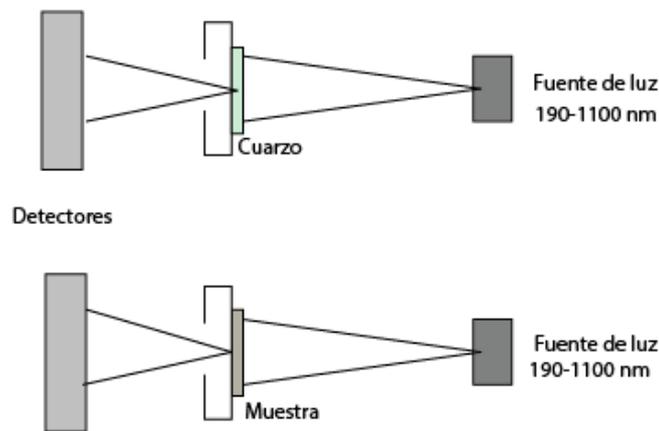


Figura 4.13: *Dispositivo experimental para el experimento de absorción óptica.*

La medición de transmitancia permitió medir la banda prohibida de los Si-QDs mediante el método de Tauc.

4.2.5. ERDA

Dado que los Si-QDs se sintetizaron en presencia de una A.R., la cual está compuesta en parte por hidrógeno se creyó conveniente conocer la concentración de hidrógeno, presente en las muestras. Para ello se realizó el estudio de ERDA en la cámara de análisis del acelerador Pelletron. Los dispositivos que componen el sistema de experimentación son: portamuestras, colimador, absorbedor, detector de barrera superficial (conectado a un preamplificador y después a un amplificador, cuya salida va a un analizador multicanal) y el sistema de vacío de la cámara.

Para llevar a cabo las mediciones de ERDA se utilizaron partículas α (átomos de He doblemente ionizados; es decir, que han perdido sus dos electrones) a una energía de 3 MeV. Las muestras se colocaron en el portamuestras, el cual se sitúa a 15° con respecto a la dirección del haz y se irradiaron una a una con partículas α . A medida que las partículas α interactúan con cada uno de los elementos que componen la muestra, éstos se dispersan hacia el absorbedor de Mylar de $13 \mu m$. El espesor del absorbedor depende de los elementos presentes en la muestra. A partir de los poderes de frenado y de la energía de dispersión de cada elemento en el mylar, es posible calcular el espesor del mylar que permitirá dejar pasar átomos de H y frenar todas las partículas más pesadas que éste. Los átomos de H que atraviesan el absorbedor llegan al detector situado a 30° con respecto a la dirección del haz, para ser cuantificadas y obtener el espectro ERDA.

En la figura 4.14 se ilustra el esquema experimental ERDA.

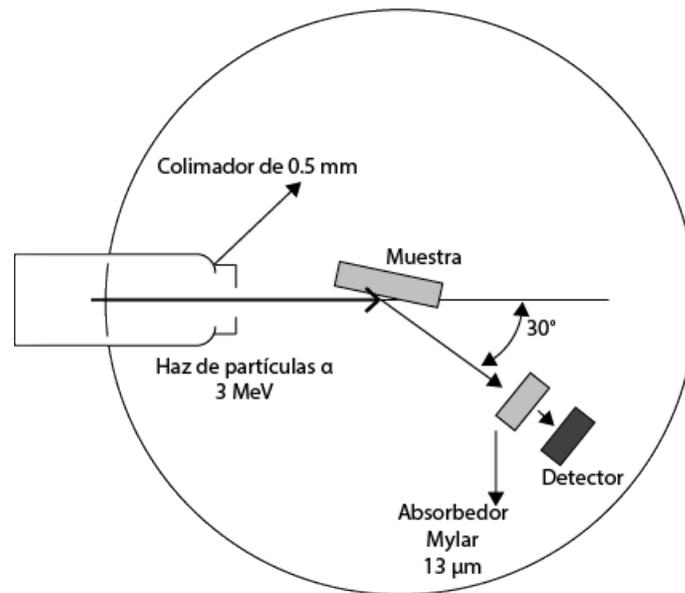


Figura 4.14: *Dispositivo experimental ERDA.*

Capítulo 5

Resultados

5.1. Implantación iónica

La matriz de sílice utilizada para implantar los iones silicio fue la sílice T-4040, cuyo fabricante es Toshiba (ver figura 5.1). De acuerdo a las especificaciones del fabricante el material es altamente homogéneo, posee excelentes propiedades de transmisión de los rayos ultravioleta y no presenta el fenómeno de fluorescencia que estos crean. El compuesto base para la síntesis de la sílice es el tetracloruro de silicio de alta pureza cuya fórmula es $SiCl_4$, y es a partir de este compuesto que se obtiene SiO_2 de alta pureza. La cantidad de hidroxilos (OH) presentes en la sílice es de 800 ppm.

La sílice no contiene sustancias alcalinas las cuales propician la conductividad eléctrica, lo anterior lo convierte en un excelente aislante en comparación con otros vidrios.

La sílice es completamente transparente y la presentación consiste en cuadrados de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ y un espesor es de 1.33 mm.

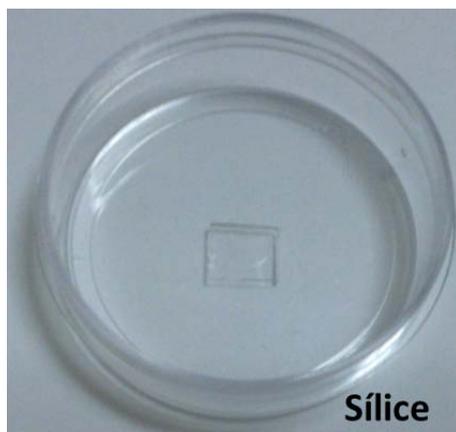


Figura 5.1: *Matriz de sílice antes de implantar.*

En este trabajo se sintetizaron 8 muestras mediante la técnica de implantación de iones. Las muestras consistieron en matrices de sílice de alta pureza implantadas con iones de silicio. La afluencia de implantación fue la misma para todas las muestras, $1.4 \times 10^{17} \text{ Si/cm}^2$, lo mismo que el ángulo de implantación de $0^\circ C$. La implantación se llevó a cabo a temperatura ambiente.

Los parámetros variados fueron: energía de implantación, tratamiento térmico y atmósferas utilizadas durante los mismos.

Las muestras sintetizadas se presentan en la figura 5.2. Lo primero que se observa es el cambio en el color, lo cual es producido por el número de tratamientos térmicos y las capas de Si-QDs en la sílice.

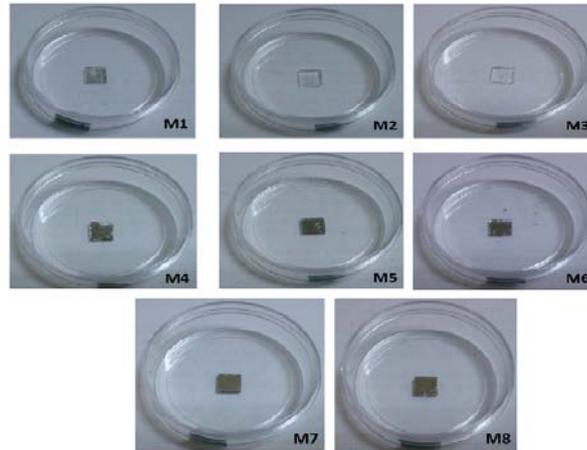


Figura 5.2: Fotografía de las muestras sintetizadas.

Los procesos de síntesis de las muestras estudiadas en esta tesis se presentan en las figuras 5.3, 5.4, 5.5 y 5.6. En cada ilustración se aprecian las implantaciones y los procesos térmicos a los que fueron sometidas las muestras. Es importante mencionar que el número de tratamientos térmicos en A.R. fue correspondiente al número de implantaciones; es decir, por cada implantación las muestras se sometieron a un tratamiento térmico en A.R. a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo cual provoca la nucleación y el crecimiento de los Si-QDs. Los tratamientos térmicos posteriores se realizaron con el objetivo de pasivar los defectos en la superficie de los Si-QDs.

Durante los primeros minutos de recocido el exceso de *Si* en la matriz de sílice se reduce, mientras que los nanocristales se nuclean y crecen. Entonces la interfaz *Si-QDs/SiO₂* comienza a formarse y los defectos (dangling bonds) comienzan a aparecer. Tanto la emisión de PL de los Si-QDs y la concentración de defectos se incrementan rápidamente con el tiempo de recocido; sin embargo, se llega a un punto en donde la concentración de defectos y la intensidad de PL de los Si-QDs están correlacionadas inversamente; es decir, a mayor cantidad de defectos menor señal fotoluminiscente. Se sugiere que los defectos destruyen recombinaciones radiativas y es adecuado someter a tratamientos térmicos para reducir su concentración y así aumentar la PL [42].

Resulta por lo tanto de gran importancia pasivar los defectos en la superficie de los Si-QDs, así como en la interfaz presente en el sistema. Las atmósferas elegidas en esta tesis fueron A.R. y A.O. La primera contiene H_2 , un elemento que puede saturar los dangling bonds presentes en el sistema y además la pasivación con hidrógeno no evidencia un cambio en el tamaño y la concentración de los Si-QDs [31]. Con respecto a la A.O., la cual está compuesta en su mayoría de oxígeno y nitrógeno, también se utiliza para saturar dangling bonds [43]; sin embargo, se ha demostrado que el oxígeno provoca un corrimiento en el espectro de emisión de los Si-QDs así como en la intensidad de la misma [13].

Las muestras fueron sometidas a 1, 2 y 3 procesos de implantación; de esta forma, se tendrán una, dos o tres capas de Si-QDs inmersos en SiO_2 . Las energías de implantación se calcularon usando el programa SRIM para que las distribuciones no se traslaparan. La idea general de tener varias capas de Si-QDs es que si la emisión depende del número total de Si-QDs excitados, entonces una mayor cantidad de nanocristales implicaría una mayor señal de PL.

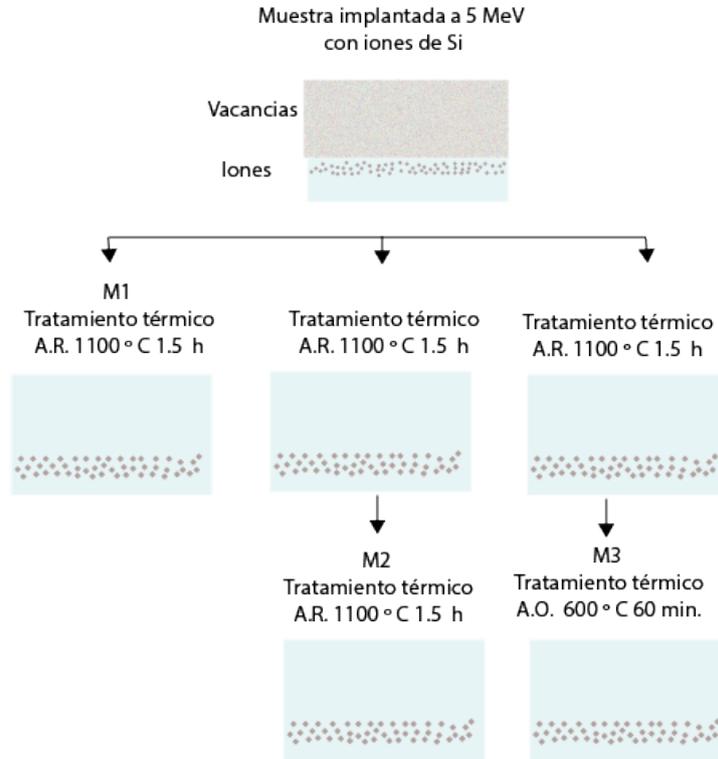


Figura 5.3: *Proceso llevado a cabo para sintetizar los Si-QDs en la matriz de sílice. Muestras M1, M2 y M3.*

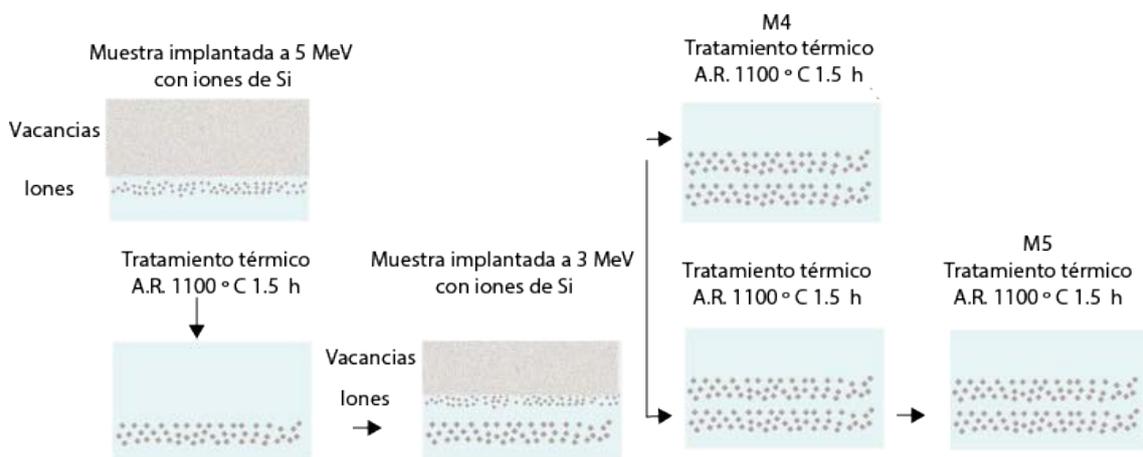


Figura 5.4: *Proceso llevado a cabo para sintetizar los Si-QDs en la matriz de sílice. Muestras M4 y M5.*

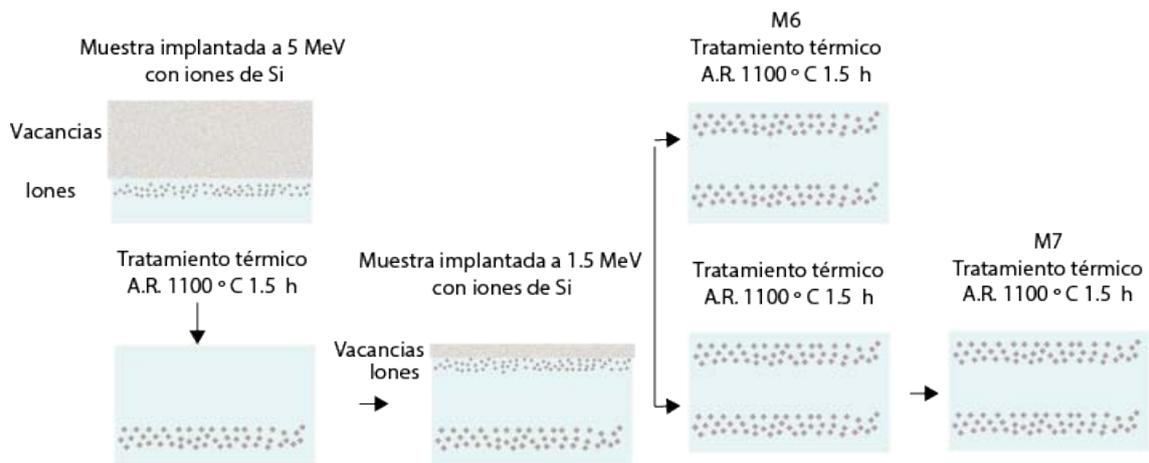


Figura 5.5: Proceso llevado a cabo para sintetizar los Si-QDs en la matriz de sílice. Muestras M6 y M7.

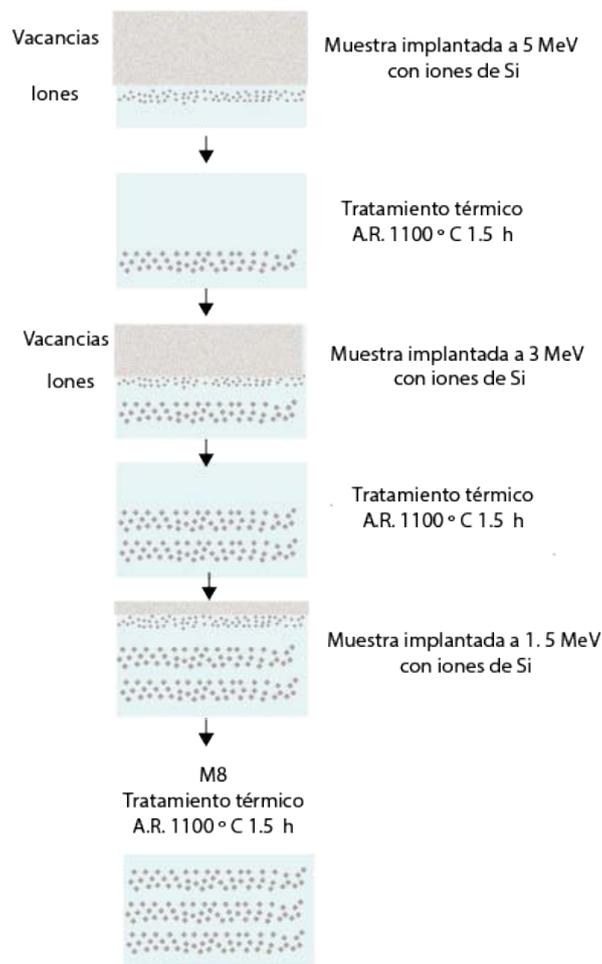


Figura 5.6: Proceso llevado a cabo para sintetizar los Si-QDs en la matriz de sílice. Muestra M8.

5.1.1. Programa SRIM

El programa SRIM permitió calcular la distribución de los iones implantados en la matriz de sílice, así como el daño producido por éstos. Las distribuciones son cuasi-gaussianas con un máximo en el pico que varió de acuerdo a la energía de implantación, siendo estos valores de $1.65 \mu\text{m}$, $2.45 \mu\text{m}$ y $3.24 \mu\text{m}$, medidos a partir de la superficie, para las energías de 1.5, 3 y 5 MeV, respectivamente. El FWHM calculado para cada distribución fue de $0.3252 \mu\text{m}$.

La figura 5.7 presenta la distribución de los iones de silicio para las muestras M1, M2 y M3. La distribución teórica de iones de silicio es la misma; sin embargo, su color difiere. Esto se debe a que fueron sometidas a tratamientos térmicos diferentes lo que provocó que los defectos creados durante la implantación se pasivaran de diferente manera, obteniendo las diversas coloraciones que se muestran. Otra posible causa del cambio de color de los sustratos es que durante los tratamientos térmicos, los iones de silicio se reacomodarán sintetizando nanopartículas de silicio de diferente tamaño lo cual se refleja como un cambio de color de la muestra. El mismo comportamiento se observa en las muestras M4, M5, M6, M7 y M8 que se presentan en las figuras 5.8, 5.9 y 5.10.

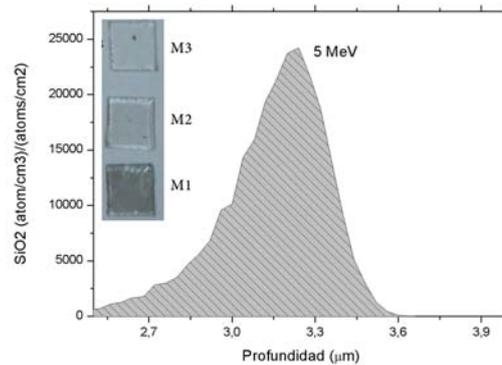


Figura 5.7: Simulación de la distribución de los iones en las muestras M1, M2 y M3.

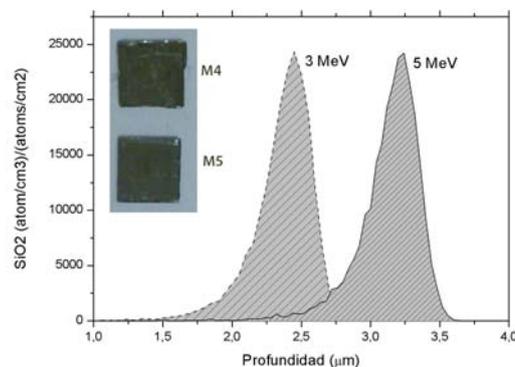


Figura 5.8: Simulación de la distribución de los iones muestras M4 y M5.

De primera instancia y a partir de estos primeros resultados, se puede decir que el número de tratamientos térmicos, así como el tiempo de éstos, están influyendo en las propiedades ópticas del sistema compuesto por sílice implantada con iones de silicio. Es posible observar

que características como el brillo y el color son distintas para cada muestra a pesar de tener el mismo número de implantaciones y la misma afluencia de implantación.

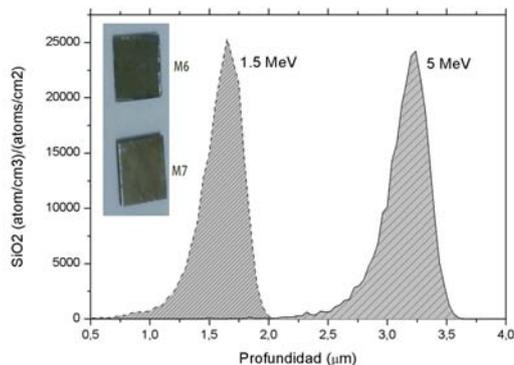


Figura 5.9: Simulación de la distribución de los iones en las muestras M6 y M7.

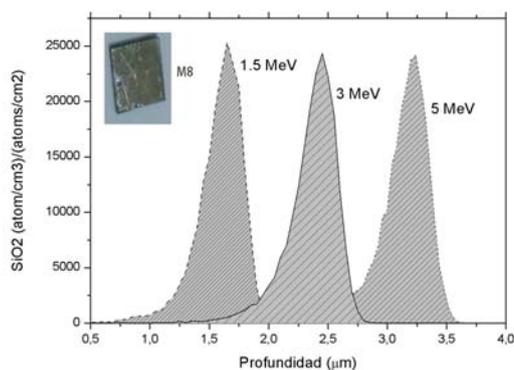


Figura 5.10: Simulación de la distribución de los iones en la muestra M8.

Ya que la implantación de iones produce defectos en la matriz de sílice, el programa SRIM permitió también calcular las vacancias producidas por cada ion implantado. En la figura 5.11 se presenta la distribución de iones, así como de las vacancias producidas por los iones implantados en SiO_2 . Se observa que en las muestras M1, M2 y M3 la distribución de vacancias se incrementa a mayor profundidad y presenta un máximo muy cerca de la concentración de los iones de silicio. Una vez que se llega al alcance máximo de los iones de silicio implantados, las vacancias caen abruptamente. Lo anterior se explica ya que los iones de silicio pierden toda su energía, deteniéndose donde su alcance es máximo. Después de este punto, el daño producido es mínimo. Es importante hacer notar que durante los tratamientos térmicos el hidrógeno presente en las atmósferas se difundirá con mayor facilidad debido a las vacancias producidas.

En las figuras 5.12, 5.13 y 5.14 se presenta la distribución de las vacancias para las muestras M4 a M8. Se observa que justo en la intersección de las distribuciones de los iones se presentan un gran número de vacancias.

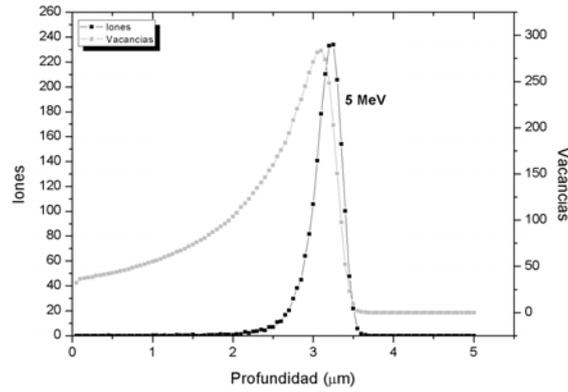


Figura 5.11: Simulación de la distribución de los iones implantados en las muestras M1, M2 y M3, así como con las vacancias producidas por éstos durante la implantación.

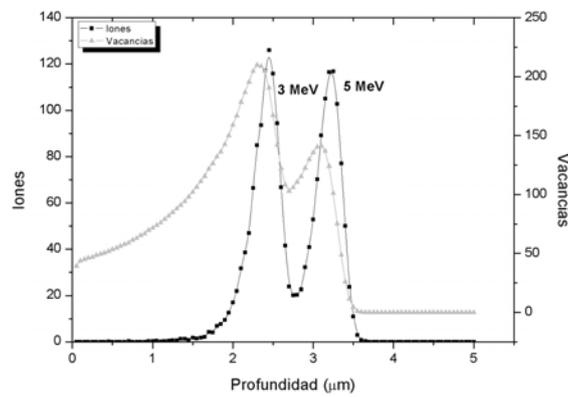


Figura 5.12: Simulación de la distribución de los iones implantados en las muestras M4 y M5, así como las vacancias producidas por éstos durante la implantación.

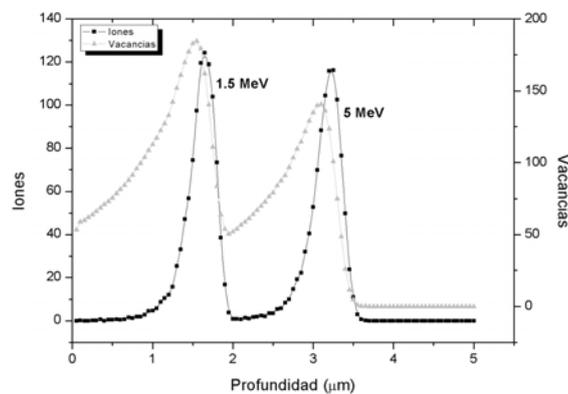


Figura 5.13: Simulación de la distribución de los iones implantados en las muestras M6 y M7, así como las vacancias producidas por éstos durante la implantación.

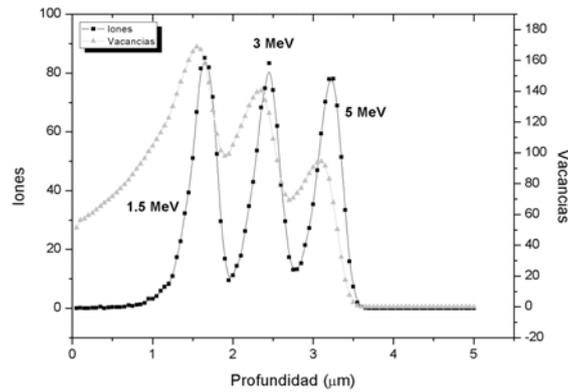


Figura 5.14: Simulación de la distribución de los iones implantados en la muestra M8, así como las vacancias producidas por éstos durante la implantación.

5.2. Propiedades ópticas

5.2.1. Absorción óptica

Influencia de la absorción óptica con el tiempo de calentamiento

El primer estudio realizado a las muestras fue la medición de la absorción óptica. Tal como se explica en el capítulo 4, lo anterior se hizo con el objetivo de observar la relación entre el tiempo de calentamiento y las propiedades de absorción de los sistemas nanoestructurados. Los resultados de la transmitancia a temperatura ambiente se muestran en la figura 5.15.

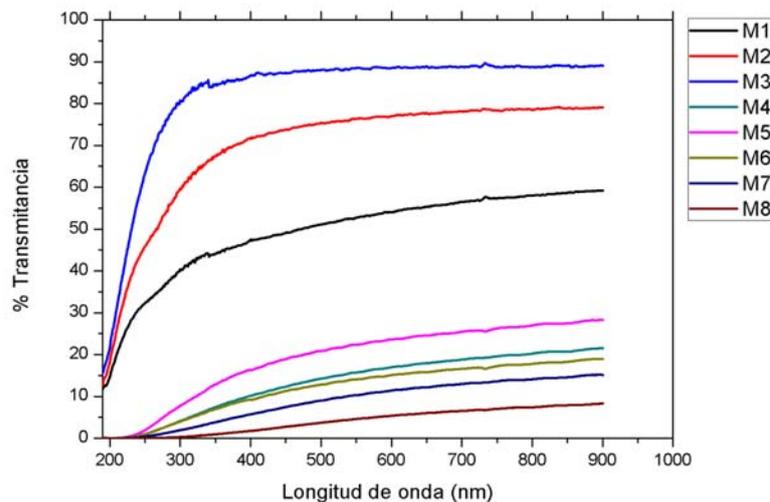


Figura 5.15: Espectro de transmitancia de las muestras sintetizadas.

Las muestras M1, M2 y M3 (ver figura 5.16) son las que presentan la mayor transmisión, es decir, son las más transparentes. En estas muestras el tiempo de calentamiento en A.R. fue de 1.5 y 3 horas, para M1 y M2 respectivamente y de 1.5 horas en A.R. y 1 hora en A.O. para M3. Estos sustratos solamente tienen un proceso de implantación bajo las mismas condiciones de afluencia, ángulo de incidencia y energía ($1.4 \times 10^{17} \text{ Si/cm}^2$, 0° y 5 MeV).

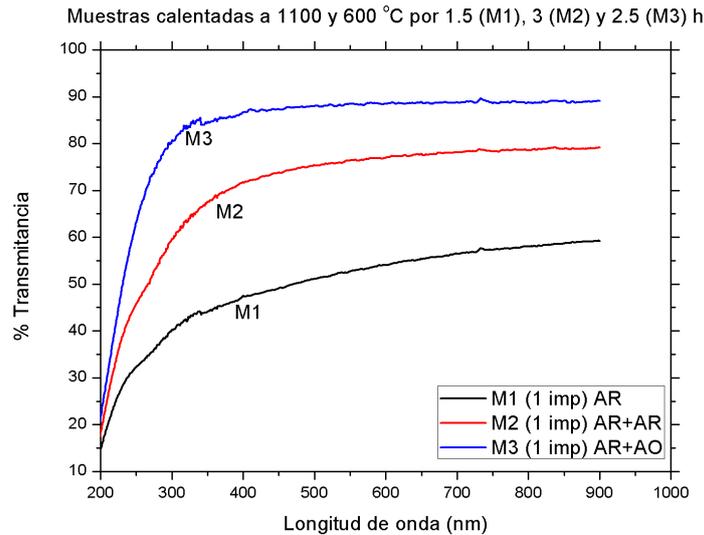


Figura 5.16: Espectro de transmitancia de las muestras M1 y M2 calentadas en A.R. a 1100°C durante 1.5 horas y 3 horas, respectivamente y M3 calentada en A.R. a 1100°C durante 1.5 horas y posteriormente en A.O. a 600°C por 1 hora.

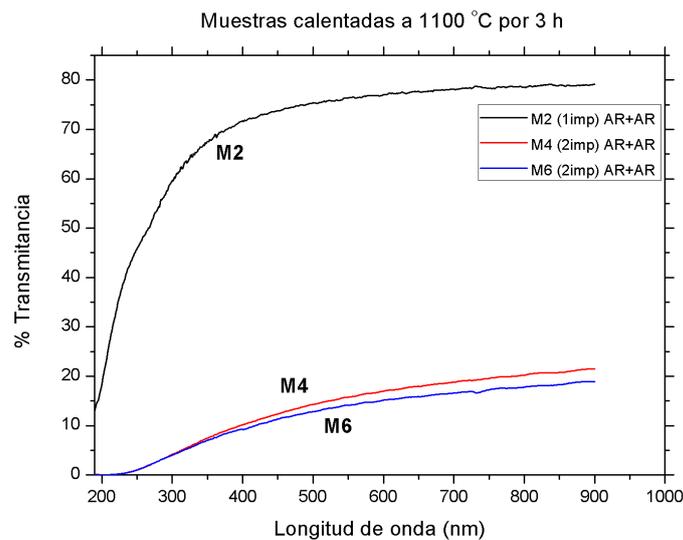


Figura 5.17: Espectro de transmitancia de las muestras M2, M4 y M6 calentadas en A.R. a 1100°C por 3 horas.

La figura 5.17 presenta los espectros de las muestra calentadas por 3 horas utilizando la misma atmósfera de calentamiento (A.R.). La muestra M2 posee buenas propiedades de transmisión a partir de los 300 nm teniendo un porcentaje de transmisión de aproximadamente 70%; sin embargo, no sucede lo mismo para las muestras M4 y M6 cuyas propiedades de trasmisión a esa longitud de onda apenas llegan al 5%. La diferencia entre las muestras M2, M4 y M6 es el número de implantaciones: M2 presenta una implantación a 5 MeV mientras que en M4 y M6 se realizaron dos implantaciones a 5 y 3 MeV para M4, y 5 y 1.5 MeV en el caso de M6. A partir de estos resultados se infiere que una doble implantación podría ser la responsable de la caída en el valor de la transmitancia, pues las muestras M4 y M6 poseen más defectos que M2,

haciendo más opaca la muestra.

El espectro de transmitancia de las muestras calentadas en tres etapas de 1.5 horas en A.R. hasta alcanzar las 4.5 horas se presenta en la figura 5.18. M5 y M7 tienen dos procesos de implantación. En el primer caso las energías de implantación fueron 5 y 3 MeV y las colas de las distribuciones de ambas implantaciones se interceptan (ver figura 5.12). Para la muestra M7 la energía de la primera implantación fue la misma (5 MeV) y para la segunda implantación fue de 1.5 MeV, teniéndose distribuciones completamente separadas (ver figura 5.13).

De las tres muestras las más transparentes resultan ser M5 y M7, aun así sus valores de transmitancia resultan ser pobres alcanzando un valor máximo de 25 % en aproximadamente 400 nm. Una vez más se observa el mismo comportamiento que en la figura 5.17, sólo que en este caso las muestras presentan 2 y 3 implantaciones. Los sustratos con dos implantaciones (M5 y M7) muestran una mayor transmitancia que M8, la cual cuenta con 3 distribuciones de Si-QDs. Con este resultado se confirma el hecho de que las implantaciones están mermando el nivel de transmitancia en las muestras. Se tiene claro que si el objetivo es sintetizar una muestra con Si-QDs y una buena transmitancia, es suficiente contar con una sola distribución de iones de silicio.

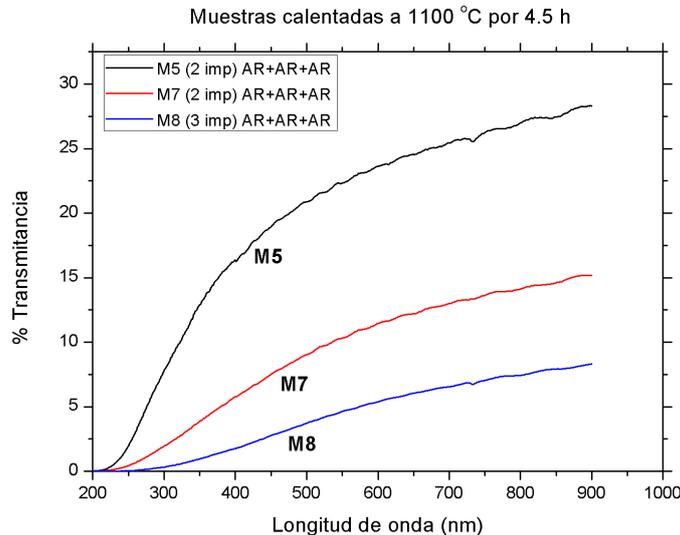


Figura 5.18: Espectro de transmitancia de las muestras M5, M7 y M8 calentadas en A.R. a 1100 °C por 4.5 horas.

Realizando una comparación del espectro de transmitancia de la sílice antes de ser implantada es evidente que las propiedades de transmisión cambian debido a la presencia de los Si-QDs. Por ejemplo, el espectro de transmitancia de la muestra M3 (ver figura 5.16) la cual resulta ser la muestra más transparente, tiene buenas propiedades de transmisión a partir de 300 nm y para el caso de la sílice antes de implantar, éste iniciaba en 200 nm.

Fijando la longitud de onda en 200 nm, de las gráficas de transmisión es posible obtener el porcentaje de transmisión de cada muestra a esa longitud de onda (figura 5.19). Una tendencia que se observa es que a medida que aumenta el tiempo de calentamiento y el número de procesos de implantación, la transmitancia disminuye y esto se observa en el color de las muestras que se vuelven más opacas.

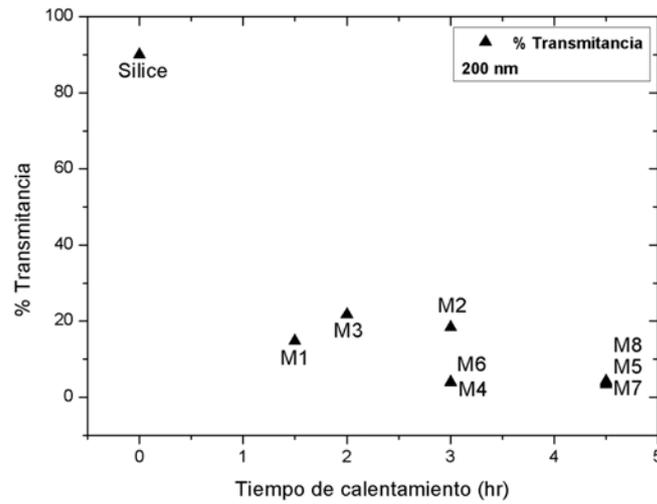


Figura 5.19: Porcentaje de transmisión medido a una longitud de onda de 200 nm de las muestras sintetizadas en función del tiempo de calentamiento.

La misma gráfica de la figura 5.19 se realizó, pero ahora para longitudes de onda del espectro visible a 400 y 700 nm. Los resultados se presentan en las figuras 5.20 y 5.21, respectivamente.

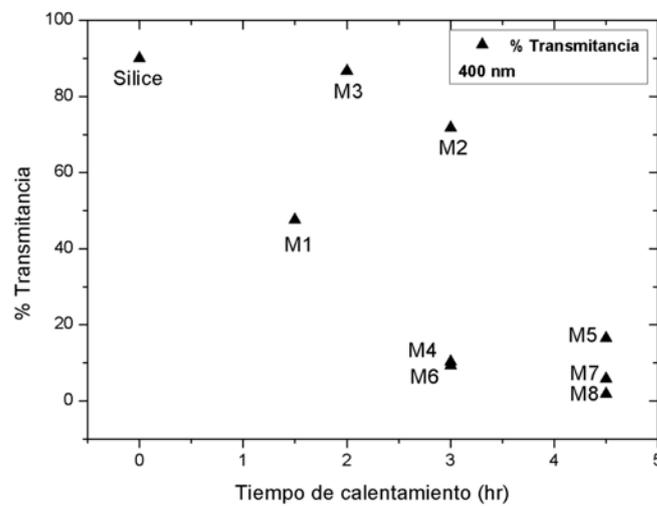


Figura 5.20: Porcentaje de transmisión medido a una longitud de onda de 400 nm de las muestras sintetizadas en función del tiempo de calentamiento.

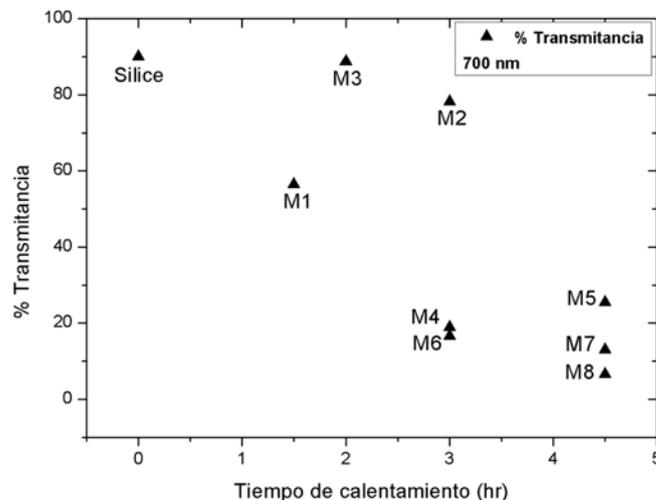


Figura 5.21: Porcentaje de transmisión medido a una longitud de onda de 700 nm de las muestras sintetizadas, en función del tiempo de calentamiento.

De manera general se observa que tanto para las longitudes de onda de 200, 400 y 700 nm las muestras M1, M2 y M3 con un solo proceso de implantación resultan ser las más transparentes, siendo la más transparente M3 seguida de M2 y M1. En el intervalo del espectro visible el valor de la transmitancia para la muestra M3 se aproxima al de la sílice virgen (90%).

Considerando las muestras con iguales condiciones de implantación M4-M5 y M6-M7, las muestras M4-M5 presentan una irregularidad pues en este caso la muestra más transparente resulta ser la M5 la cual tiene más tiempo de recocido. La razón podría relacionarse con las atmósferas de calentamiento utilizadas.

En las muestras M6-M7 la tendencia continua y a tiempos prolongados de calentamiento la muestra se vuelve más opaca, lo mismo sucede con la muestra M8 la cual presenta la menor absorción.

Influencia en la atmósfera de calentamiento

Del espectro de transmitancia (ver figura 5.15) se observa que la muestra que presenta mayor porcentaje de transmisión es la muestra M3, cuyas atmósferas de calentamiento consistieron en A.R. durante 1.5 horas y tratamiento extra en A.O. durante 1 hora; después se encuentran las muestras M2 y M1, donde solamente se utilizó la A.R. en ambos casos. Esto puede deberse a que en la A.R. se utilizó hidrógeno durante el tratamiento térmico. El exceso de hidrógeno en la muestra pudo provocar un exceso de enlaces libres de H, quedando como defectos. Al momento de poner en contacto al sistema con un atmósfera oxidante los átomos de oxígeno pudieron haberse unido a los enlaces libres de H, creando moléculas de agua, las cuales se evaporarán durante el tratamiento térmico, eliminando los enlaces sueltos de H y desapareciendo los defectos creados por el H.

Las muestras M5 y M4 presentan valores de transmitancia similares. Aunque la M5 es más transparente que la muestra M4, las dos tienen dos capas de Si-QDs, cuyas distribuciones se interceptan a una profundidad de $2.72 \mu\text{m}$; la muestra M5 fue sometida a tres tratamientos térmicos en A.R., mientras que la muestra M4 solamente a 2 bajo las mismas condiciones. Durante el primer tratamiento térmico los Si-QDs se forman y los daños producidos por la

implantación se revierten, para la segunda implantación sucede lo mismo. Sin embargo, puede ocurrir que los daños en la muestra M4 aun estén presentes y sean los responsables de la alta absorción, por el contrario, en la muestra M5 el tratamiento térmico extra ayudo a terminar de revertir los daños de las dos implantaciones.

Para el caso de las muestras M6 y M7 donde sus distribuciones están separadas aproximadamente $3 \mu\text{m}$ de sus picos máximos de concentración, la muestra más transparente es la M6 seguida de la M7. Las atmósferas de calentamiento usadas en ambas muestras fueron A.R., con tres tratamientos térmicos para la M6 y dos para la M7. Lo anterior sugiere que los Si-QDs en la muestra M5 son de menor tamaño que en la muestra M4, de tal forma que los primeros absorben menos radiación electromagnética que los segundos. El recocido guía a una redistribución de los iones implantados y a la formación de los Si-QDs.

Por último se encuentra que la muestra que más luz absorbió es M8, con 3 tratamientos térmicos en A.R.

De los resultados previos se puede resumir que las muestras más transparentes fueron aquellas con solo un proceso de implantación. A medida que fueron aumentando tanto el tiempo de calentamiento como el número de capas, las muestras se tornaron opacas.

Medición de la banda prohibida

Con los espectros de transmitancia se calculó la banda prohibida aproximada de los Si-QDs utilizando el método de Tauc. La absorción de un fotón guía a la transición entre estados electrónicos extendidos de la banda de valencia a la banda de conducción, la diferencia de esa energía resulta ser la E_g . Graficando $(\alpha hv)^{1/2}$ contra hv y realizando una aproximación a una recta justo en el borde de absorción, se obtiene que la intercepción de la recta con el eje de las abscisas es el valor de la energía de la banda prohibida.

Para calcular la energía de la banda prohibida, primero se calculó α utilizando la ecuación 5.1.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{\% \text{transmitancia}} \right) \quad (5.1)$$

De la ecuación (5.1), d es el grosor de la muestra, y del experimento de absorción óptica se conoce la transmitancia. El grosor d de las muestras se obtuvo con el programa SRIM, calculando la profundidad que alcanzan los iones de silicio en la matriz.

Una vez calculado α se gráfica $(\alpha hv)^{1/2}$ vs $E(hv)$. En la región lineal se ajusta una recta, y la intersección de ésta con el eje X corresponde al valor de la banda prohibida (E_g) de los QDs en cada muestra.

La energía de la banda prohibida para las muestras M1 y M2 se muestra en la figura 5.22, los valores de energía encontrados son de 1.95 y 2.13 eV, respectivamente. Calculando la diferencia de energía entre ambas muestras el valor es 0.18 eV. Este resultado implicaría que el calentamiento extra de la muestra M2 produjo un aumento en la energía de la banda prohibida.

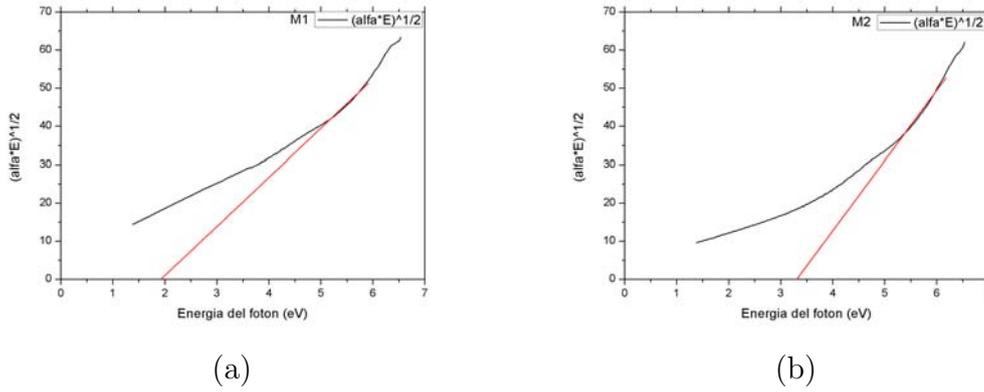


Figura 5.22: Gráfica $(\alpha hv)^{1/2}$ vs $E(hv)$ para las muestras (a)M1 (b)M2.

La muestra M3 (figura 5.23) presenta un E_g de 3.8 eV. Si comparamos las muestras M2 y M3, notamos que ambas tienen dos tratamientos térmicos diferentes. Aun cuando ambas presentan dos tratamientos térmicos, el hecho de que la muestra M3 haya sido calentada en presencia de oxígeno, produjo un aumento considerable en la energía de la banda prohibida

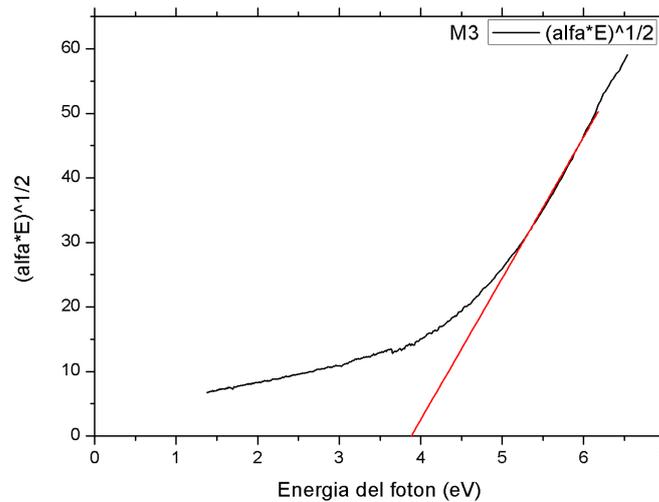


Figura 5.23: Gráfica $(\alpha hv)^{1/2}$ versus $E(hv)$ para la muestra M3.

Para las muestras M4 y M5 (ver figura 5.24) se encontraron valores de 1.76 eV y 2.9 eV, respectivamente. La diferencia de energía entre ambas muestras es de 1.14 eV el cual es un valor alto si consideramos que tienen igual número de distribuciones de Si y la misma afluencia; sin embargo, lo importante radica en que la atmósfera y el tiempo de calentamiento de cada muestra están influyendo en el tamaño de los Si-QDs. De manera general se podría pensar que los QDs de la muestra M5 son de menor tamaño que los de la muestra M8. Se repite la tendencia mostrada tanto para las muestras M1-M2 y M4-M5: a mayor tiempo de calentamiento de las muestras, la banda de energía prohibida aumenta.

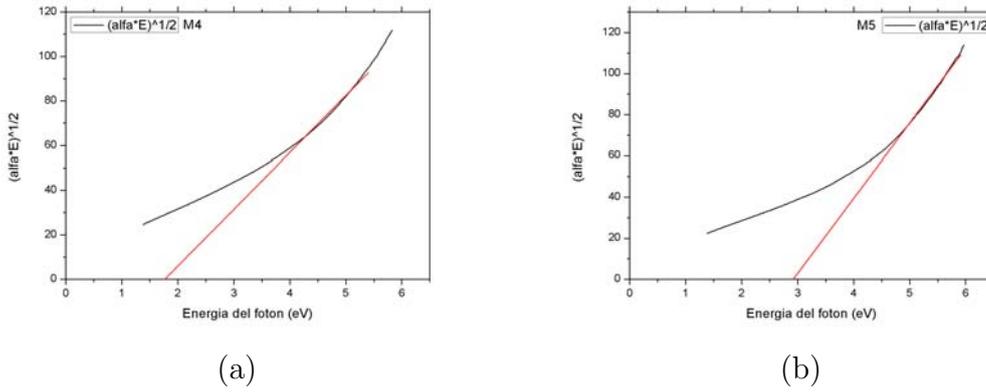


Figura 5.24: Gráfica $(\alpha hv)^{1/2}$ vs $E(hv)$ para las muestras (a)M4 (b)M5.

La E_g para M6 fue de 2.25 eV y en el caso de M7 fue de 1.85 eV (ver figura 5.25). En este par de muestras la energía de la banda prohibida disminuyó cuando el tiempo de calentamiento aumentó, la disminución fue de 0.4 eV.

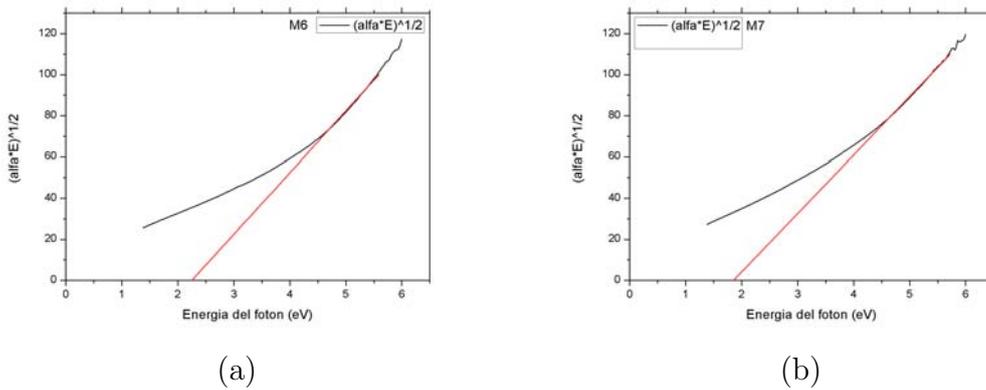


Figura 5.25: Gráfica $(\alpha hv)^{1/2}$ vs $E(hv)$ para las muestras (a)M6 (b)M7.

La M8 fue la muestra que presentó la menor energía de la banda prohibida con un valor de 1.11 eV. Este valor coincide con la energía de la brecha prohibida del silicio en bulto y su gráfica se observa en la figura 5.26.

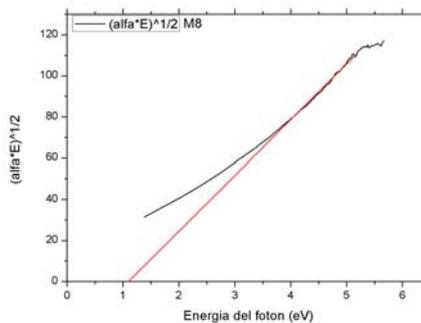


Figura 5.26: Gráfica $(\alpha hv)^{1/2}$ vs $E(hv)$ para la muestra M8.

Es muy importante mencionar que la energía de la banda prohibida es un cálculo aproximado, debido a que no sólo se están excitando los Si-QDs, sino también la matriz de sílice y la interfaz que se forma QDs-SiO₂. Un posible modelo del sistema que se tendría es el mostrado en la figura 5.27.

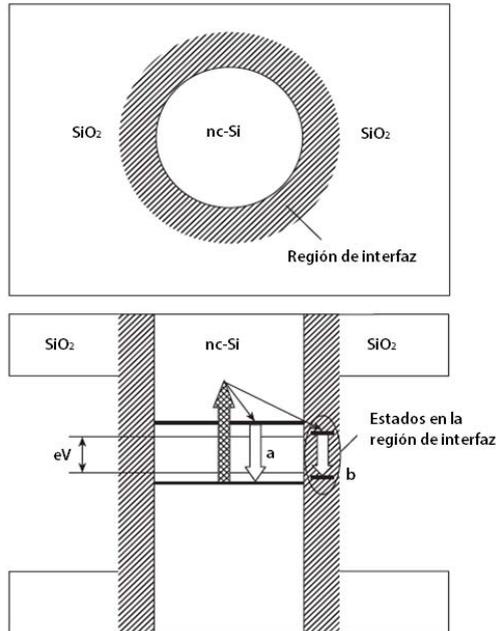


Figura 5.27: Probable estructura de bandas del sistema SiO₂ / Si-QDs. Reproducida de [44].

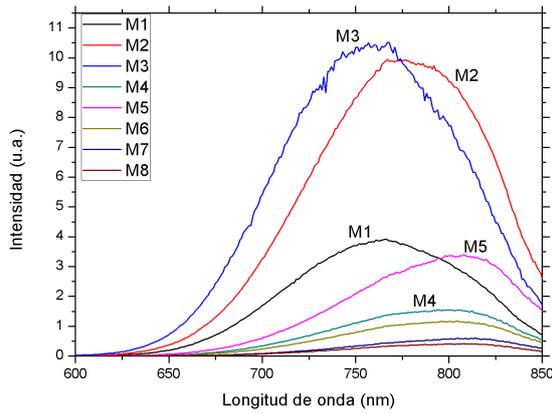
La transmitancia calculada tiene una contribución de la sílice, de los Si-QDs y de la interfaz. En el modelo de la figura 5.27 se representan dichos componentes del sistema y permitirá mas adelante entender el proceso de la fotoluminiscencia en el sistema sintetizado en este trabajo.

5.3. Fotoluminiscencia

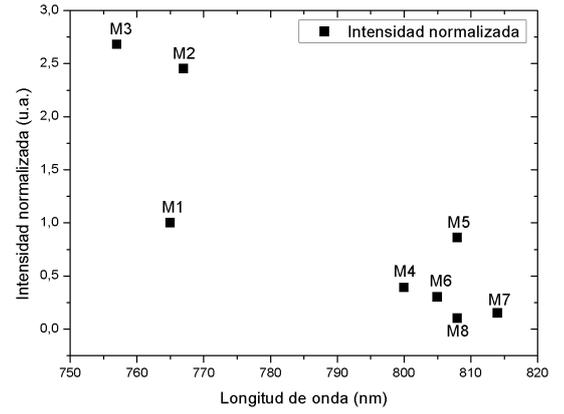
5.3.1. Fotoluminiscencia a temperatura ambiente

Los espectros de PL a temperatura ambiente de las muestras se presentan en la figura 5.28 (a), mientras que en la figura 5.28 (b) se observan los máximos de los picos normalizados a la muestra testigo M1. Se observa una correlación entre la señal de PL y la transmitancia (figura 5.15), observándose que las muestras más transparentes son las que presentan una mayor señal de PL. El pico de PL de la muestra testigo M1 está en 793 nm; sin embargo, se observan corrimientos hacia longitudes de onda mayores a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico y el número de capas de Si-QDs.

A partir de la figura 5.28, se pueden observar dos grupos bien definidos: sistemas que contienen una distribución de nanopartículas de Si, y los que contienen dos ó tres distribuciones. En el primer grupo se aprecia un incremento en PL, respecto a la muestra testigo M1, tal como se presenta en la figura 5.29; mientras que en la figura 5.30 se pueden observar las curvas de PL que disminuyeron su señal, y forman parte del segundo grupo.



(a)



(b)

Figura 5.28: (a) Espectro de PL de las muestras sintetizadas (b) máximos de los picos normalizados a la muestra testigo M1.

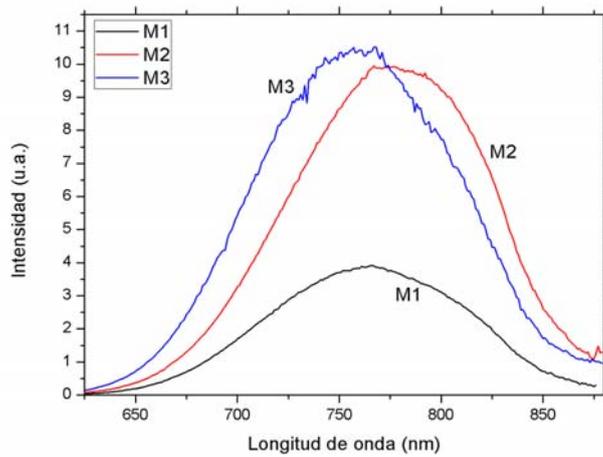


Figura 5.29: Espectro de PL de las muestras sintetizadas que presentan mayor señal fotoluminiscente.

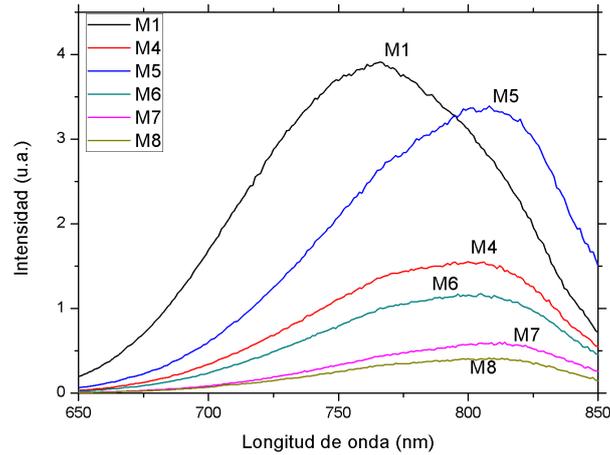


Figura 5.30: Espectro de PL de las muestras sintetizadas que presentan menor señal fotoluminiscente.

¿Qué sucede con el pico de emisión de PL de las muestras con respecto al tiempo de calentamiento? La figura 5.31 muestra el espectro de las muestras M3, M2 y M1, la primera y segunda con dos tratamientos térmicos y la tercera con uno (muestra testigo). La muestra M3 es la que mayor señal PL presenta de todos los sistemas sintetizados, incrementando la señal de PL 2.54 unidades con respecto a la muestra testigo. El pico máximo de PL de este espectro muestra un ligero corrimiento hacia el azul. En el caso de la muestra M2, ésta también presenta un incremento en PL respecto a M1, aunque ligeramente menor del que se observa en M3. En este caso, el pico de PL está localizado prácticamente en el mismo lugar que el de M1.

El incremento en PL en M2 y M3 se puede atribuir a que ambas muestras presentan 2 tratamientos térmicos. Como se había mencionado anteriormente, el primer tratamiento térmico en A.R. (inmediatamente posterior a la implantación iónica) permite la nucleación de los Si-QDs y revierte los daños ocasionados durante la implantación. En ambas muestras se cuenta con un segundo tratamiento térmico, que aunque bajo diferentes condiciones de tiempo y atmósfera de tratamiento, conducen a un mismo resultado: el incremento en la señal de PL. Se puede suponer que este segundo tratamiento térmico puede estar pasivando los defectos en la interfaz que permanecen aun después del primer tratamiento térmico, disminuyendo los estados no radiativos (producto de estos defectos no pasivados) e incrementado el mecanismo de emisión.

En el caso de la muestra M3 (con tratamiento en atmósfera oxidante), la pequeña diferencia en intensidad de PL respecto a M2, puede deberse en parte al nitrógeno molecular contenido en la A.O., cuyos componentes principales son nitrógeno (78.1%) y oxígeno (20.9%). Se ha observado que el nitrógeno puede incrementar la señal de PL [45].

Los espectros de PL de las muestras calentadas durante 3 horas se observan en la figura 5.32. La muestra M2 resulta ser la que presenta mayor intensidad de la señal PL. La muestra fue sometida a dos tratamientos térmicos en A.R. y sólo posee un proceso de implantación.

Las muestras M4 y M6 poseen una intensidad mucho menor que la muestra M2 y el pico del espectro fotoluminiscente se recorre a longitudes de onda del infrarojo. Tanto la muestra M4 como M6 poseen dos distribuciones de silicio, pero las distribuciones en el primer caso sí se interceptan y en el segundo están completamente separadas. En este punto se podría decir que

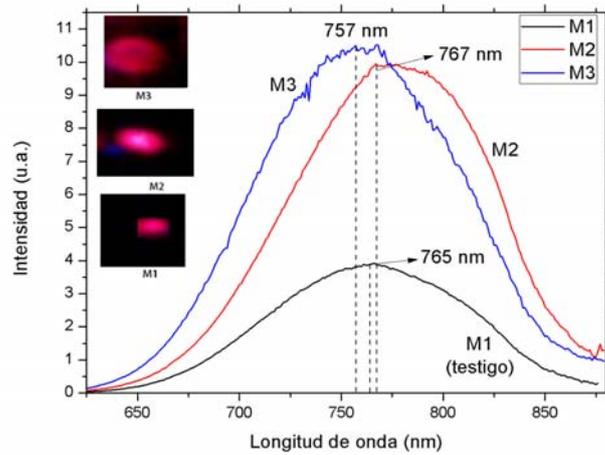


Figura 5.31: *Espectro de fotoluminiscencia las muestras M1, M2 y M3, calentadas en diferentes atmósferas.*

durante el primer tratamiento térmico se sintetizan los Si-QDs de la primera implantación y los enlaces libres (dangling bonds) son pasivados debido al hidrógeno. Posteriormente la misma muestra es implantada por segunda vez a una energía menor y nuevas vacancias aparecen. Es posible que los Si-QDs ya formados crezcan a expensas de los nuevos, y al aumentar el tamaño de los QDs los efectos de confinamiento cuántico dejan de ser relevantes y por lo tanto la PL medida deriva de los defectos en la interfaz. El efecto de crecimiento de los Si-QDs se manifiesta por el corrimiento hacia el IR de las muestras M4 y M6. De acuerdo al modelo de confinamiento cuántico el aumento en la longitud de onda del pico de PL corresponde a un incremento en el tamaño de la nanopartícula.

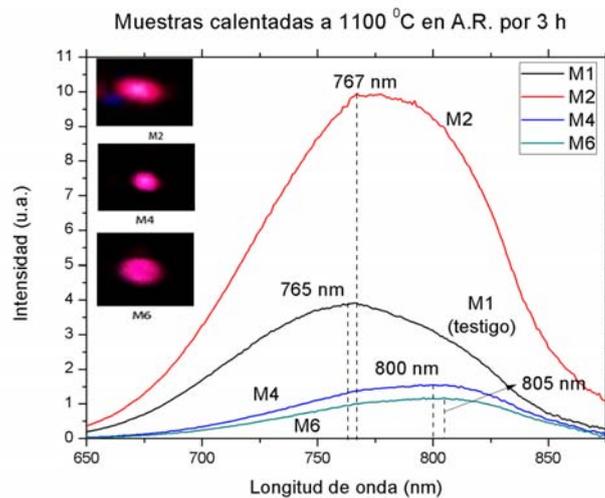


Figura 5.32: *Espectro de fotoluminiscencia las muestras calentadas en A.R. durante 3 horas.*

En el espectro de las muestras calentadas durante 4.5 horas (ver figura 5.33), la muestra con mayor señal fotoluminiscente es la muestra M5 seguida de la muestra M7 y M8. Sucede lo mismo en estos casos, los primeros Si-QDs formados en el primer tratamiento térmico están creciendo a expensas de los nuevos Si-QDs además de causar defectos en la matriz de sílice, es

por ello que la probabilidad de transiciones radiativas decrece. El aumento de tamaño de los Si-QDs se ve reflejado en la emisión de luz que ocurre a longitudes de onda más grandes.

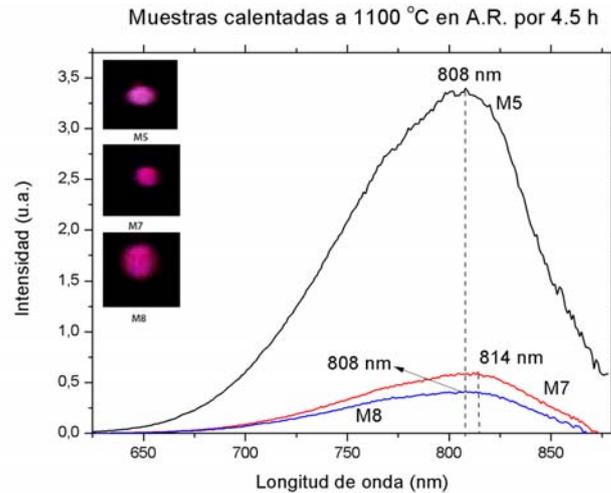


Figura 5.33: Espectro de fotoluminiscencia las muestras calentadas durante 4.5 horas.

Si comparamos la muestras con respecto a la energía de la banda prohibida se observa que los pares de muestras M1 y M7, M2 y M6 poseen valores similares. Para el primer par de muestras se tienen condiciones diferentes tanto de capas de silicio como de tratamientos térmicos y además el pico de PL en la muestra M7 tiende a una longitud de onda mayor. Considerando la teoría del confinamiento cuántico se puede decir que el tamaño de los Si-QDs sintetizados para las muestras M1 y M7 varían y eso se ve reflejado en el pico de PL. El tamaño de los Si-QDS es de esperarse que modifique pues la muestra M7 tiene dos procesos de implantación y las vacancias producidas son mayores, por lo tanto es posible que los iones de silicio se difundan en la matriz de sílice provocando que durante el recocido del primer tratamiento los Si-QDs ya formados crezcan más a expensas de los más pequeños.

En la tabla A.2, se presenta un resumen de la energía de la banda prohibida, el número de capas de silicio, tratamientos térmicos de las muestras sintetizadas, posición del pico de PL y valores normalizados a M1 de cada curva.

Tabla 5.1: Resumen de resultados de PL obtenidos

Muestra	E_g (eV)	# capas de Si	Posición del pico de PL	Tratamientos térmicos	Valores normalizados a M1
M1	1.95	1	765 nm	A.R.	1
M2	2.13	1	767 nm	Doble en A.R.	2.45
M3	3.8	1	757 nm	A.R. + A.O.	2.68
M4	1.76	2	800 nm	A.R. (ambas implantaciones)	0.39
M5	2.9	2	808 nm	A.R. (ambas implantaciones) + tratamiento extra A.R.	0.86
M6	2.25	2	805 nm	A.R. (ambas implantaciones)	0.30
M7	1.85	2	814 nm	A.R. (ambas implantaciones) + tratamiento extra A.R.	0.15
M8	1.11	3	808 nm	A.R. (ambas implantaciones)	0.10

En resumen, tener multicapas de Si-QDs no es el escenario ideal si se busca incrementar la PL del sistema. Se pensó que las implantaciones consecutivas ayudarían a incrementar la señal de PL, pues se contaría con un número mayor de iones de Si que podrían sintetizar más Si-QDs. Lo anterior no se observó en ninguna muestra con más de una distribución de silicio. La caída en la PL de los sistemas multicapas puede deberse a muchos factores, como lo son:

- Las múltiples irradiaciones iónicas podría desactivar los centros luminiscentes al deshacer los Si-QDs previamente sintetizados.
- Las irradiaciones aumentan los defectos creados en la red, que no alcanzan a pasivarse.
- Los prolongados tratamientos térmicos podrían saturar los sistemas con hidrógeno, desactivando los centros luminiscentes.
- La posible amorfización del material atribuido a la acumulación de defectos puntuales en la interfaz. Éstos producen defectos no radiativos que podrían apagar la emisión de los centros luminiscentes.

Influencia en la atmósfera de calentamiento

Todas la muestras presentadas en esta tesis fueron sometidas a tratamientos térmicos en A.R., a excepción de la muestra M3, la cual fue recocida en A.O. La A.R. contiene hidrógeno, el cual funciona como pasivante de los defectos creados en la matriz de SiO_2 y en la interfaz Si/SiO_2 , por lo que la eliminación de los defectos resultaría en un aumento de la intensidad de la PL. En la literatura se menciona que la utilización de una A.R. en tratamientos térmicos no evidencia cambio de tamaño, distribución espacial o concentración de los Si-QDs [31]; esto refuerza la idea de que el tiempo de calentamiento pudiera ser el causante del aumento en el tamaño de los Si-QDs y de la disminución de la señal de PL.

En el caso de la muestra M3 pasivada en A.O. lo primero que se observa es que el pico de PL esta en 757 nm, siendo la muestra con la longitud de onda más cercana al color rojo. Este resultado concuerda con estudios anteriores en donde se ha observado que Si-QDs expuestos a atmósferas que contienen argón u oxígeno presentan emisión en ese intervalo de longitudes de onda. Hipotéticamente la emisión hacia longitudes de onda más cortas estaría relacionada con la pasivación de la superficie y probablemente a la presencia de oxígeno.[46]. Algunos resultados sugieren que la recombinación e^-h^+ en muestras expuestas a oxígeno se produce a través de portadores atrapados en estados localizados, relacionados con el oxígeno que se estabilizan por el ensanchamiento de la banda prohibida inducida por el confinamiento cuántico [5].

Lo anterior hace pensar que el mayor incremento de PL en la muestra M3 sometida a un tratamiento térmico en A.O., se debe a una combinación del aumento en PL producto de tanto del nitrógeno como el oxígeno presente en la atmósfera de tratamiento. Por otro lado Yoon [47] sugiere que el aumento en la PL de los nanocristales de Si en presencia de oxígeno, tiene su origen en la pasivación de los defectos localizados en la interfase Si/SiO_2 , conocidos como centros Pb ($-Si \equiv Si_3$).

5.3.2. Fotoluminiscencia en función de la temperatura

De las muestras sintetizadas se decidió realizar las mediciones de PL en función de la temperatura sólo a las muestras M1, M2 y M3, que son las que mayor señal señal fotoluminiscente presentan.

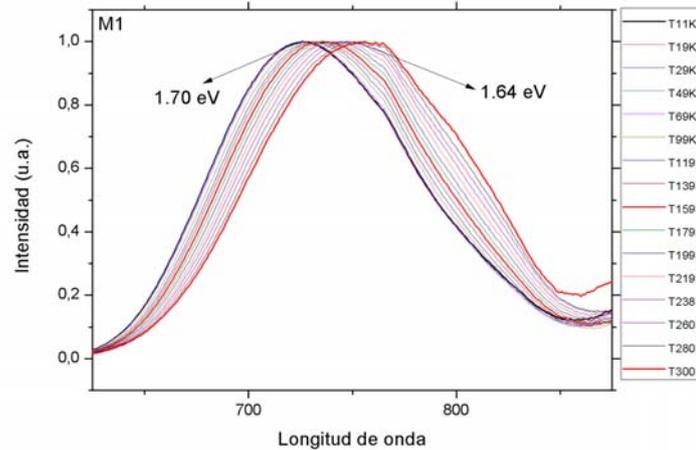


Figura 5.34: Espectros de PL tomados a diferentes temperaturas para la muestra M1.

La figura 5.34 presenta el espectro de PL medido a diferentes temperaturas en vacío para la muestra M1. Cada gráfica fue normalizada y se observa que a medida que disminuye la temperatura el pico de PL se desplaza a longitudes de onda menores; es decir, a energías más altas. Inicia en 1.64 eV para la temperatura más alta (300 K) y termina en 1.70 eV para 11 K. Es importante hacer notar que la forma espectral apenas cambia. El hecho de que el espectro de PL no cambie de forma, pero se recorra a longitudes de onda mayores con el incremento de la temperatura sugiere que la dependencia de la temperatura con respecto a la intensidad de emisión es la misma para todos los tamaños de Si-QDs que contribuyen al espectro.

En la figura 5.35 se presenta la intensidad de la PL integrada en el intervalo de temperaturas de 11 a 300 K. Para la muestra M1 se observa que la gráfica coincide con los resultados presentados por Brongersma *et al.* [48]. El pico de intensidad se incrementa con la temperatura hasta alcanzar los 100 K y decrece para temperaturas por debajo de ese valor. También se observa que para bajas temperaturas la intensidad de PL decrece y el pico se recorre a energías más altas; caso contrario se tiene cuando la temperatura aumenta, pues también decrece la señal PL, pero el pico se recorre a bajas energías. Calcott *et al.* [49] introdujeron un modelo para explicar dicho comportamiento, inicialmente para silicio poroso. En el modelo que presenta los estados excitónicos. De esta forma se tiene que un excitón es el acoplamiento de un electrón y un hueco. Los excitones libres son especies móviles, pero también pueden estar enlazados a impurezas o defectos este tipo de excitones son llamados excitones ligados. La recombinación radiativa tanto de excitones libres como de excitones ligados dan origen a la fotoluminiscencia. Cuando un electrón en un estado fundamental (banda de valencia) es excitado a un nivel de mayor energía (banda de conducción) se puede describir como un par electrón-hueco, se tiene un estados excitónico. La figura 5.36 muestra estados excitónicos localizados.

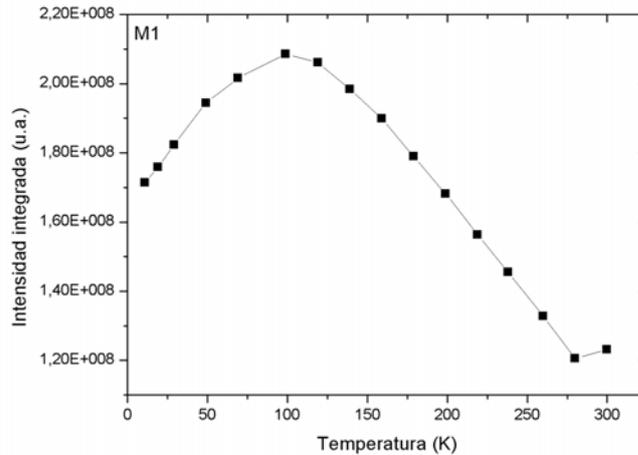


Figura 5.35: *Intensidad PL integrada en función de la temperatura.*

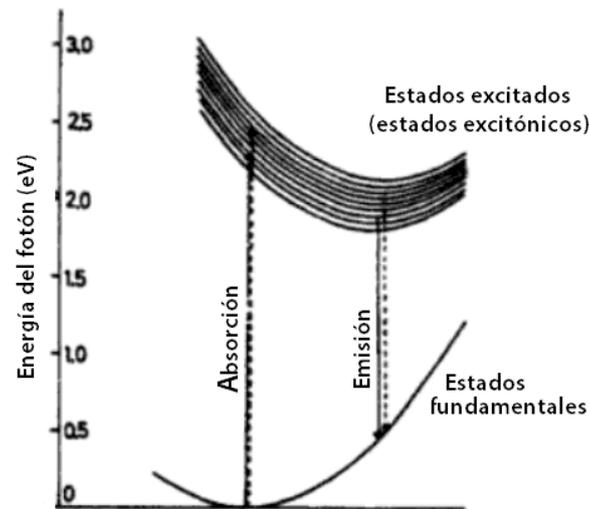


Figura 5.36: *Diagrama de estados localizados (estados base y estados excitados) [50].*

Los estados excitónicos están separados por una energía Δ debido a la interacción de intercambio del electrón y el hueco. El nivel más bajo corresponde a un estado triplete y el nivel más alto corresponde a un estado singlete (ver figura 5.37).

El excitón triplete tiene espín electrónico 1. El excitón singlete, sin embargo, no tiene espín electrónico lo cual permite que la recombinación óptica sea permitida mientras que en el estado triplete la recombinación óptica es prohibida [50].

A baja temperatura, sólo el estado triplete es ocupado y la tasa de decaimiento radiativo es más largo. Cuando la temperatura se eleva, la población del nivel superior, la cual está caracterizada por un decaimiento más rápido, llega a ser más importante.

La tendencia mostrada en la muestra M1 se repite para las muestras M2 y M3 (ver figuras 5.38 y 5.39). En el caso de la muestra M2 el pico de PL se encuentra en aproximadamente 1.66 eV en 300 K y se recorre hasta 1.71 eV cuando se llega a 11 K. El pico de mayor intensidad aparece en 100 K, para temperaturas por debajo y por arriba de este valor la señal PL decrece.

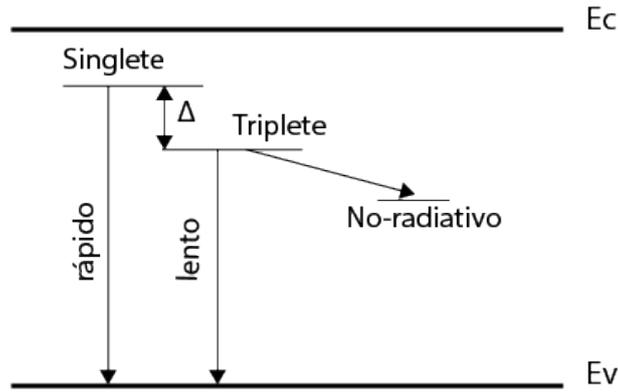


Figura 5.37: Modelo introducido por Calcott *et al.* [51].

En la muestra M3, el pico de energía aumenta de 1.64 a 1.70 eV cuando la temperatura disminuye de 300 a 11 K. El pico de PL más intenso también se presenta a 100 K.

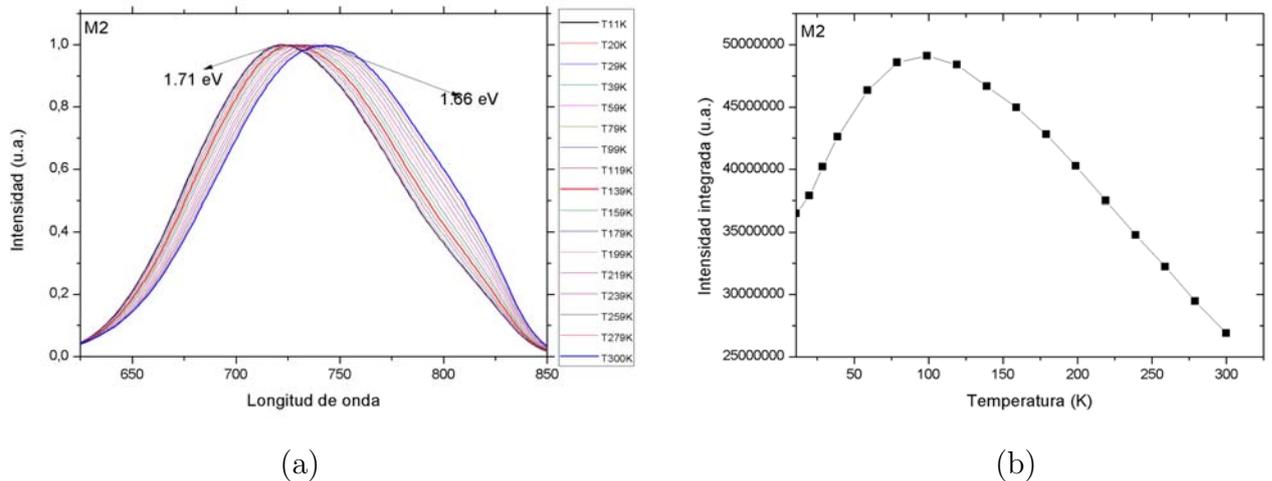


Figura 5.38: (a) Espectros de PL tomados a diferentes temperaturas para la muestra M2 (b) Intensidad PL integrada en función de la temperatura.

Dovrat *et al.* [52] sugieren que los procesos no radiativos dominan el nivel más bajo (triplete). La concentración de fronteras entre los Si-QDs podría ser el origen de recombinaciones no radiativas en el nivel inferior y este comportamiento domina a bajas temperaturas; mientras que para temperaturas altas, el tiempo de decaimiento llega a ser significativamente más corto, suministrando menos tiempo para que los procesos que dan origen a decaimientos no radiativos tengan lugar. La transición del nivel superior (singlete) está asociada con Si-QDs donde la energía de la banda prohibida se incrementa cuando decrece el tamaño de los Si-QDs.

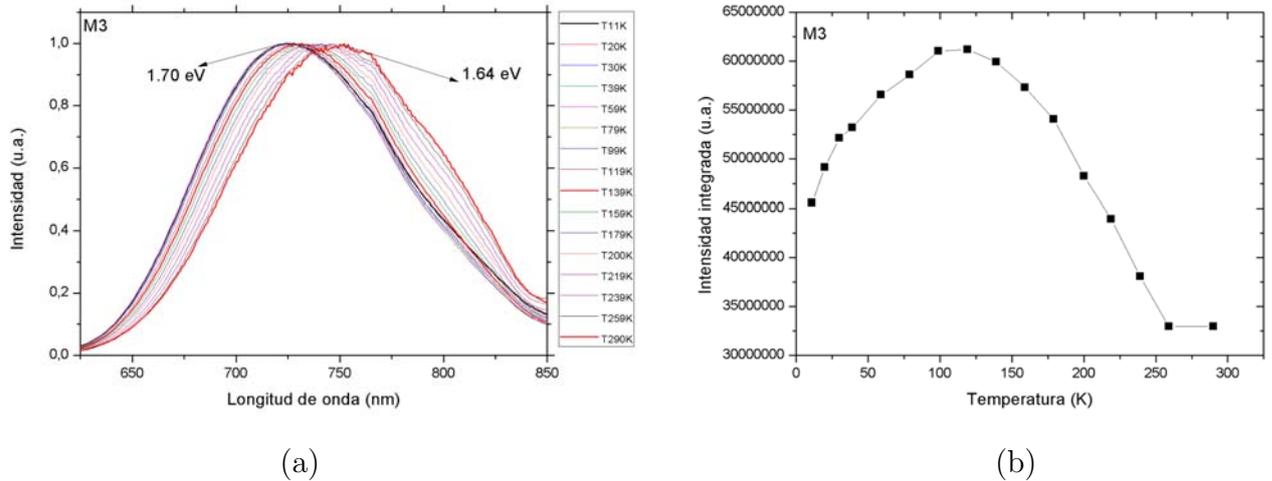


Figura 5.39: (a) Espectros de PL tomados a diferentes temperaturas para la muestra M3 (b) Intensidad PL integrada en función de la temperatura.

5.3.3. Fotoluminiscencia en función de la potencia del láser

La medición de PL variando la potencia del láser fue para determinar si los Si-QDs sintetizados mediante la implantación de iones presentan ganancia óptica, ya que en el año 2000 fue reportada la evidencia de ganancia óptica en Si-QDs sintetizados mediante la implantación de iones de silicio en dióxido de silicio crecido sobre obleas de silicio [17]. La técnica utilizada para medir la ganancia óptica fue VSL (variable stripe length).

La ganancia óptica es una propiedad que adquieren los materiales semiconductores cuando en ellos se consigue la inversión de población, que permite que se produzca el fenómeno de emisión estimulada, y que éste predomine frente al de emisión espontánea. De acuerdo a lo anterior en este trabajo de tesis se realizó el experimento variando la potencia del láser para inducir la inversión de población (llevar al sistema a un punto en donde la mayoría de los Si-QDs estén excitados). Lo anterior se realizó mediante la variación de la potencia iniciando en 0.2 mW, hasta alcanzar los 22 mW. Conforme aumenta la potencia también aumenta el número de fotones por segundo que inciden en la muestra.

Los espectros de PL variando la potencia del láser para la muestra M1 se presentan en la figura 5.40, donde se observa que a medida que aumenta la potencia del láser, la señal de PL se intensifica. Cada uno de los espectros se integró y en la figura 5.41 se presentan los resultados. En el intervalo de 0.2 mW hasta 20 mW se observa un comportamiento lineal, lo cual indicaría que no se presenta ganancia óptica; sin embargo, cuando se llega a la máxima potencia del láser, el comportamiento resulta irregular y esto podría ser un indicativo de que las muestras presentan ganancia óptica.

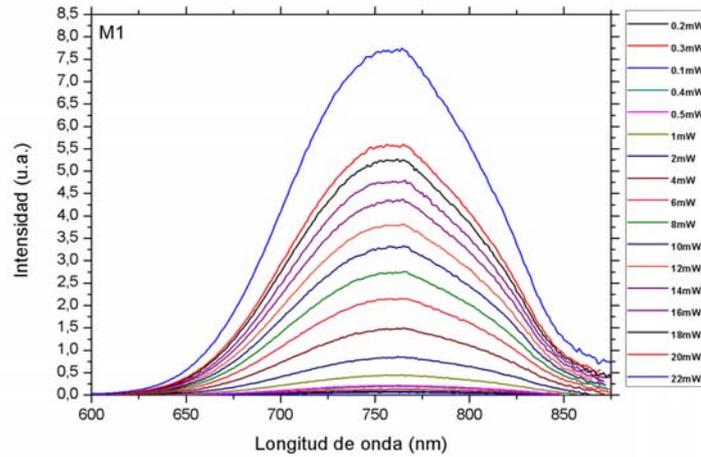


Figura 5.40: Espectro de PL para la muestra M1 variando la potencia del láser.

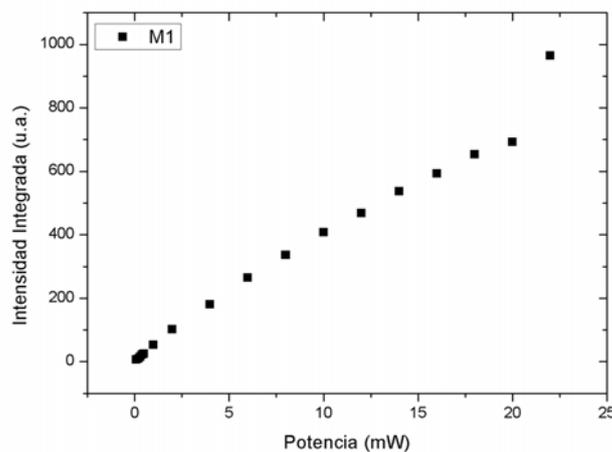


Figura 5.41: Espectro de PL integrado en función de la potencia del láser.

El espectro para la muestra M2 (ver figura 5.42) también presenta la característica de que a medida de que aumenta la potencia del láser la señal aumenta. La gráfica de PL integrada se presenta en la figura 5.43. El comportamiento en esta muestra es lineal de tal forma que no presentaría ganancia óptica.

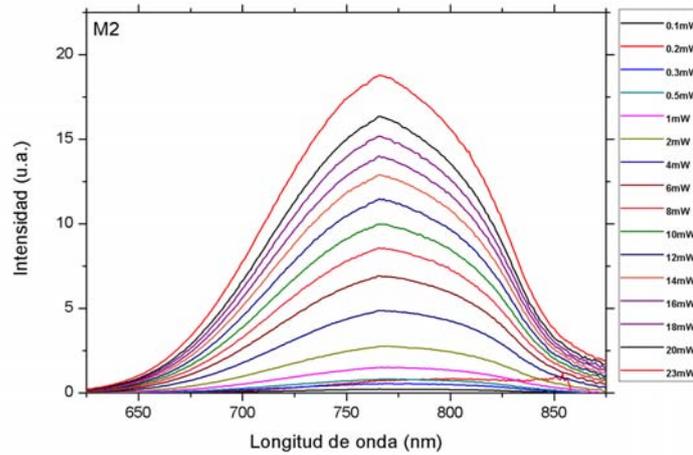


Figura 5.42: Espectro de PL para la muestras M2 variando la potencia del láser.

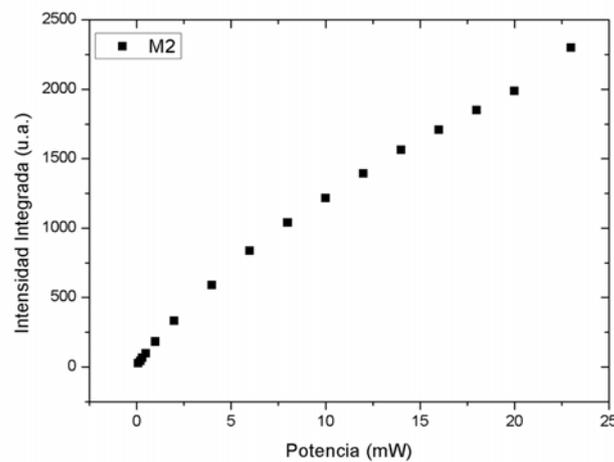


Figura 5.43: Espectro de PL integrado en función de la potencia del láser.

El espectro de PL para la muestra M3 (ver figura 5.44) sigue la misma tendencia que la muestra M1. Para tener resultados más factibles sobre ganancia óptica sería importante realizar mediciones con láseres pulsados de tal manera que los pulsos sean rápidos y con suficiente potencia para lograr la inversión de población necesaria para provocar la emisión estimulada. Los resultados obtenidos con la medición indican que las muestras que podrían presentar ganancia óptica serían sólo las muestras M1 y M3 (figura 5.41 y 5.45).

Es importante mencionar que para que exista ganancia óptica primero se deben de superar las pérdidas en la emisión y dos mecanismos que imposibilitarían dicho fenómeno son la:

- Absorción de portadores libres.
- Dispersión de la luz durante la emisión.

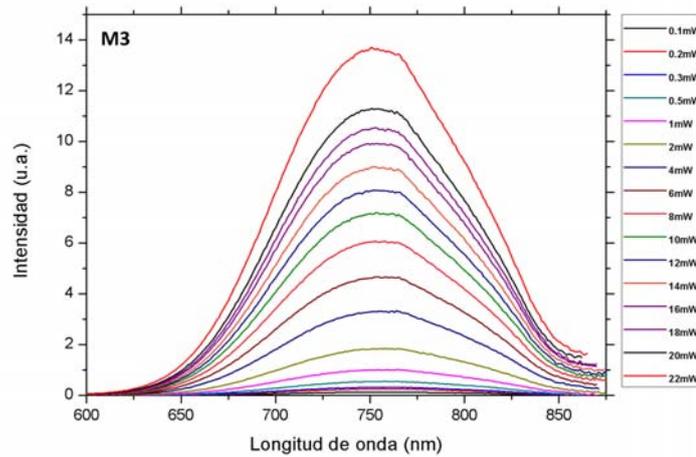


Figura 5.44: Espectro de PL para la muestras M3 variando la potencia del láser.

La absorción de portadores libres es un proceso en el cual un fotón emitido es absorbido por un electrón en la banda de conducción. De esta manera los fotones se pierden y no contribuyen a la ganancia óptica. Lo importante radica en que el incremento en la recombinación radiativa de los Si-QDs está acompañado por una disminución en la absorción de portadores libres. En el caso de la dispersión de la luz en la emisión, si se observa el espectro de PL de Si-QDs, éste es amplio, lo que significa que se tiene una distribución de varios tamaños de partícula, cada uno emitiendo a una determinada longitud de onda y no todos contribuyendo de la misma forma.

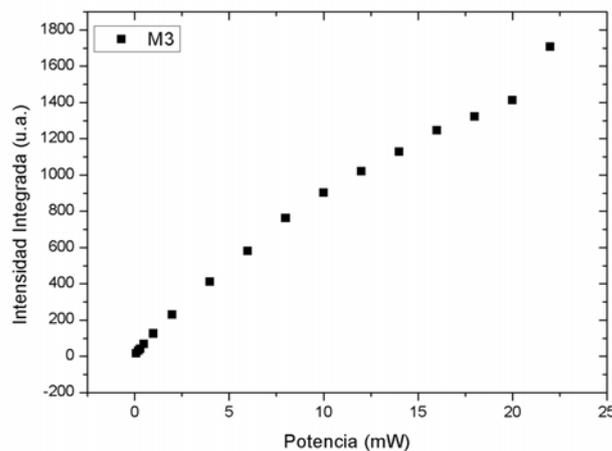


Figura 5.45: Espectro de PL integrado en función de la potencia del láser.

Origen de la posible ganancia óptica

Pavesi *et al* [17] proponen un modelo para explicar el origen de la ganancia óptica en Si-QDs. El modelo consiste de tener tres niveles energéticos. Dos niveles corresponden con el nivel más bajo desocupado o el borde de la banda de conducción y el nivel más alto ocupado o la parte superior a la banda de valencia. El tercer nivel es debido a estados en la interfaz entre

la banda de conducción y la banda de valencia (ver figura 5.46). La excitación óptica provoca que los electrones de la banda de valencia salten a la banda de conducción, vaciando la parte superior de la banda de valencia. Los electrones en la banda de conducción se relajan muy rápidamente al estado en la interfaz. Los electrones en el estado de la interfaz tienen un tiempo de vida más largo. Para que se lleve a cabo la inversión de población, la tasa de despoblación del estado inicial es mucho más rápida que la velocidad de llenado vía la recombinación de portadores mediante los estados en la interfaz; de tal forma que la inversión de población ocurre entre el nivel superior de la banda de valencia y el estado radiativo asociado con la interfaz $Si - QDs/SiO_2$

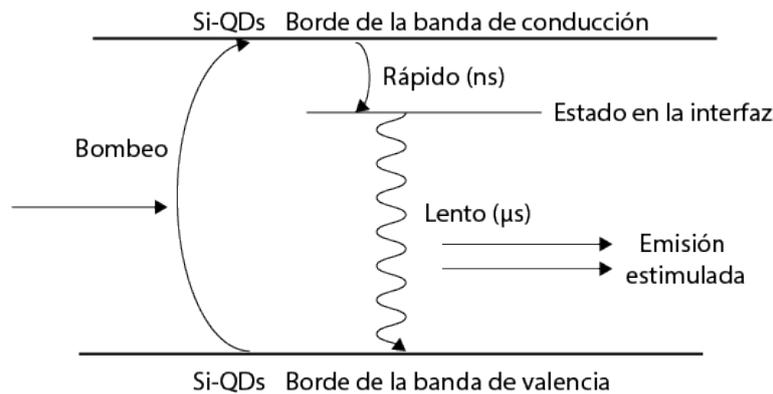


Figura 5.46: Diagrama de energía para un nanocrystal que muestra como la inversión de población se alcanza en el sistema $Si-QDs/SiO_2$. Reproducido de [17].

5.4. Experimento ERDA

El experimento de ERDA se realizó para cuantificar el hidrógeno presente en las muestras. Como ya se ha reportado en la literatura el hidrógeno es utilizado para pasivar los defectos en la interfaz $Si-QDs/SiO_2$; sin embargo, para tiempos prolongados de tratamientos térmicos podría ocurrir lo contrario, el exceso de hidrógeno podría desactivar los centros luminiscentes produciendo una disminución de la señal de PL.

En la figura 5.47, se presenta el perfil de concentración de hidrógeno para la muestra M1. La mayor cantidad de hidrógeno en la muestra se encuentra en la superficie desde una profundidad de 0 hasta $0.23 \mu m$, a partir de este valor la concentración de hidrógeno comienza a disminuir y nuevamente a una profundidad de $0.45 \mu m$ aparece otro pico de menor concentración que el primero. Para profundidades mayores a $1 \mu m$ la cantidad de hidrógeno tiende a disminuir.

Realizando la comparación de la profundidad de los átomos de hidrógeno con la profundidad que alcanzan los iones de silicio en la muestra M1, vemos que los iones de silicio están totalmente separados de los átomos de hidrógeno, éstos alcanzan hasta $1 \mu m$ mientras que la distribución de silicio va de 2 a $3.6 \mu m$.

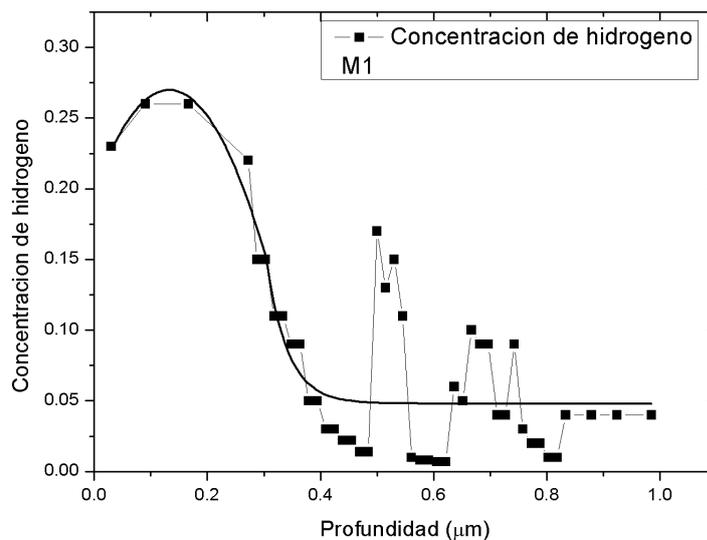


Figura 5.47: Perfil de concentración de hidrógeno de la muestra M1, obtenido con la técnica ERDA.

En la muestra M2, la concentración de hidrógeno aumentó 8% con respecto a la muestra M1 (ver figura 5.48); esto es de esperarse ya que la muestra M2 se sometió a dos tratamientos térmicos. Relacionando la señal de PL con la pasivación de defectos debido al hidrógeno, se puede decir que el aumento de éste mejoró la señal de PL al pasivar una mayor cantidad de defectos presentes en la muestra.

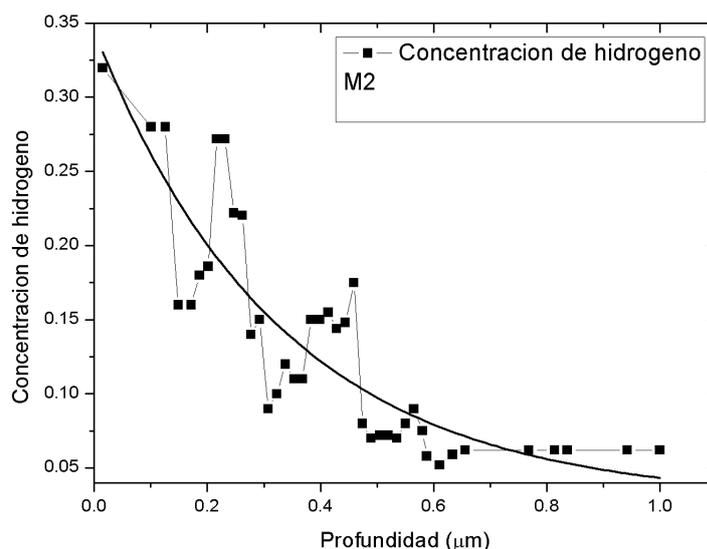


Figura 5.48: Perfil de concentración de hidrógeno de la muestra M2, obtenido con la técnica ERDA.

La muestra M3 presenta una disminución en la concentración de hidrógeno con respecto a las muestras M1 y M2. Sin embargo, en cuanto a la señal de PL es la muestra que mayor

señal de PL exhibe. La muestra M3 tiene dos procesos de implantación en A.R. (N_2 50% + H_2 50%) y A.O. (N_2 78.1% + O_2 20.9%). La disminución de hidrógeno en la muestra es debida a que el porcentaje de hidrógeno utilizado en los tratamientos térmicos es menor, ya que en la A.O. la concentración de elementos son N_2 y O_2 . Considerando los dos tratamientos térmicos el porcentaje de nitrógeno utilizado es de 128.9%; por lo tanto, y de acuerdo con Hiller *et al.* [53] la utilización de N_2 durante el recocido de las muestras ayuda a disminuir la densidad de enlaces libres (defectos Pb en la interfaz $Si-QDs / SiO_2$) produciendo un incremento en la señal de PL, tal como se observa en la muestra M3.

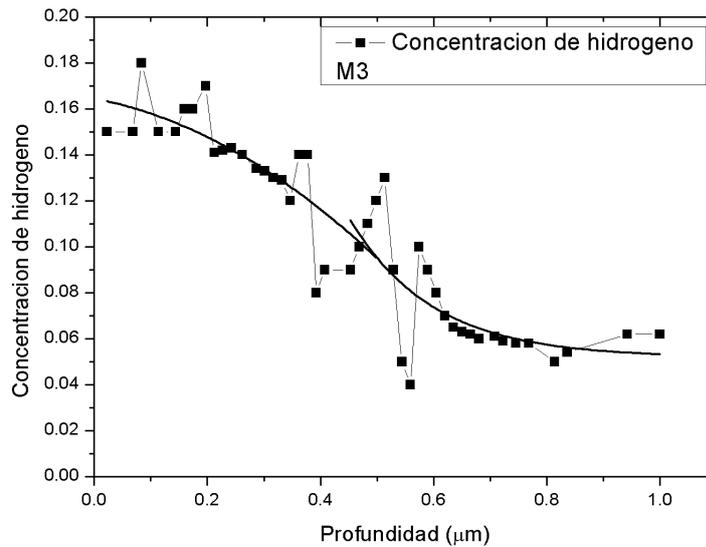


Figura 5.49: Perfil de concentración de hidrógeno de la muestra M3, obtenido con la técnica ERDA.

Los perfiles de concentración de hidrógeno del par de muestras M4-M5, que tienen iguales condiciones de implantación se presentan en las figuras 5.50 y 5.51. La muestra que contiene una concentración más alta de hidrógeno es la M5, 12% más que la muestra M4. En este par de muestras se cumple nuevamente que la concentración de hidrógeno está relacionada con el aumento de la señal de PL, puesto que es precisamente la muestra M5 la que presenta la señal de PL con mayor intensidad respecto a la muestra M4. El aumento en la concentración de hidrógeno en la muestra M5 es producto del tratamiento térmico extra.

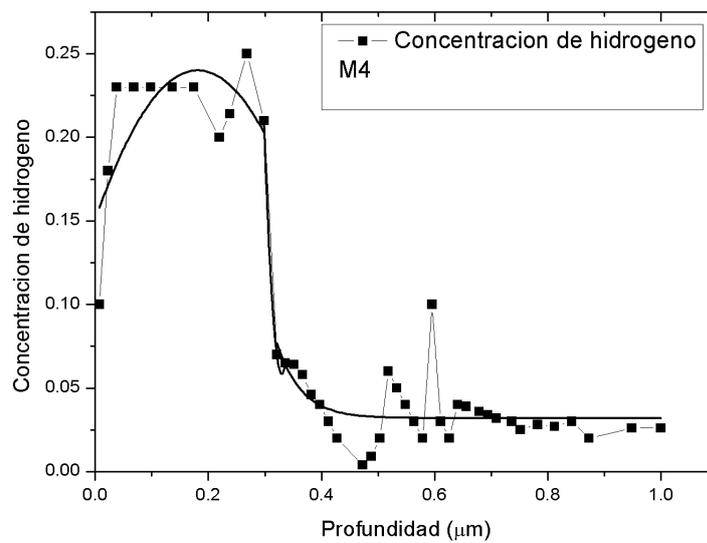


Figura 5.50: Perfil de concentración de hidrógeno de la muestra M4, obtenido con la técnica ERDA.

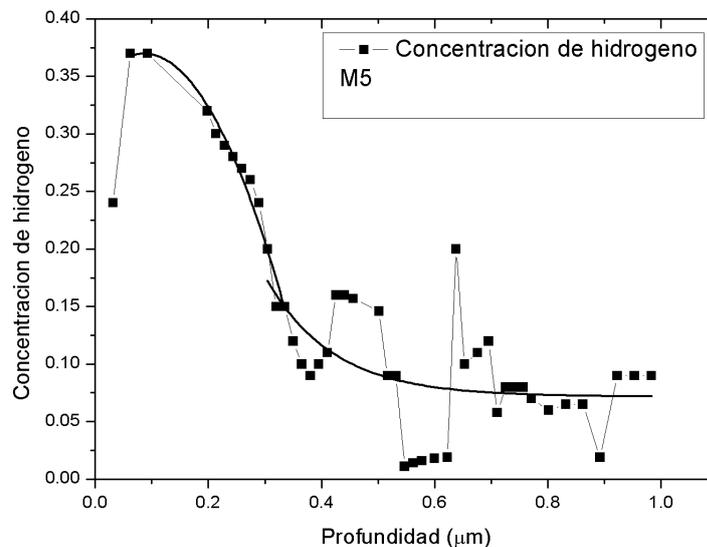


Figura 5.51: Perfil de concentración de hidrógeno de la muestra M5, obtenido con la técnica ERDA.

El perfil de concentración de hidrógeno en la muestra M6 (ver figura 5.52) presenta una concentración máxima del 10% a una profundidad de 0 a $0.9 \mu\text{m}$. Se observa que la concentración de H oscila desde este valor hasta $0.024 \mu\text{m}$ y el hidrógeno comienza a disminuir para profundidades mayores a $0.8 \mu\text{m}$. En la muestra M7 (ver figura 5.53) la concentración de hidrógeno aumenta en un 10% y presenta un máximo del 50% a una profundidad de $0.8 \mu\text{m}$. Este valor tan alto podría tratarse de un error experimental, o bien de una acumulación de hidrógeno a esta profundidad.

Para este par de muestras resulta interesante observar que la muestra con una menor concentración de hidrógeno (M6), es precisamente la que mayor señal de PL exhibió. ¿Qué sucede con la muestra M7 cuya concentración de hidrógeno aumentó por el tratamiento térmico extra? En este caso es posible que se tenga un sistema saturado con hidrógeno, el cual estaría desactivando los centros luminiscentes y por lo tanto disminuyendo la señal de PL.

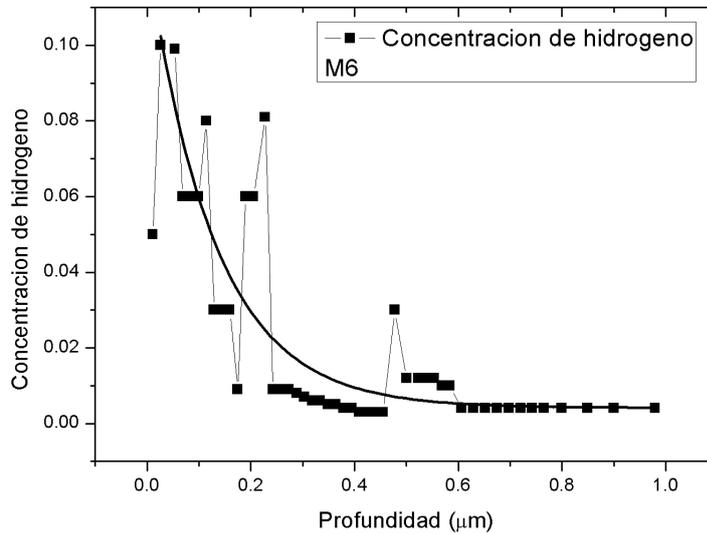


Figura 5.52: Perfil de concentración de hidrógeno de la muestra M6, obtenido con la técnica ERDA.

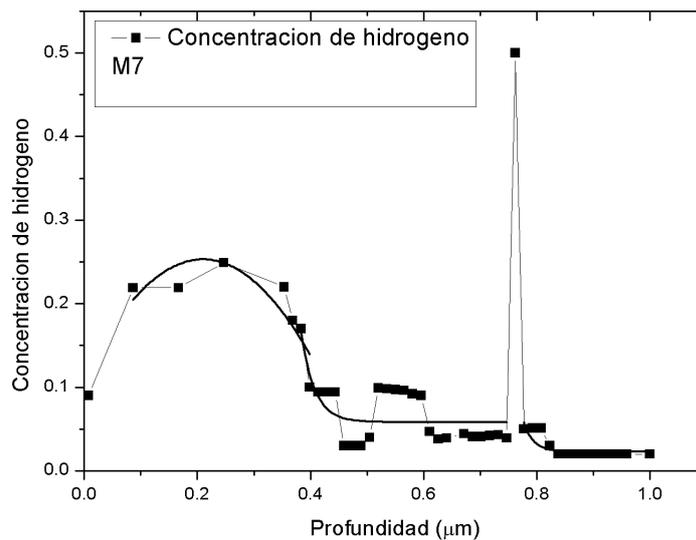


Figura 5.53: Perfil de concentración de hidrógeno de la muestra M7, obtenido con la técnica ERDA.

El perfil de concentración de la muestra M8 (ver figura 5.54) podría confirmar la suposición de que la saturación de hidrógeno inducida por prolongados tratamientos térmicos contribuye

al descenso en la señal de PL, pues la muestra M8 tiene la mayor concentración de hidrógeno 70 %.

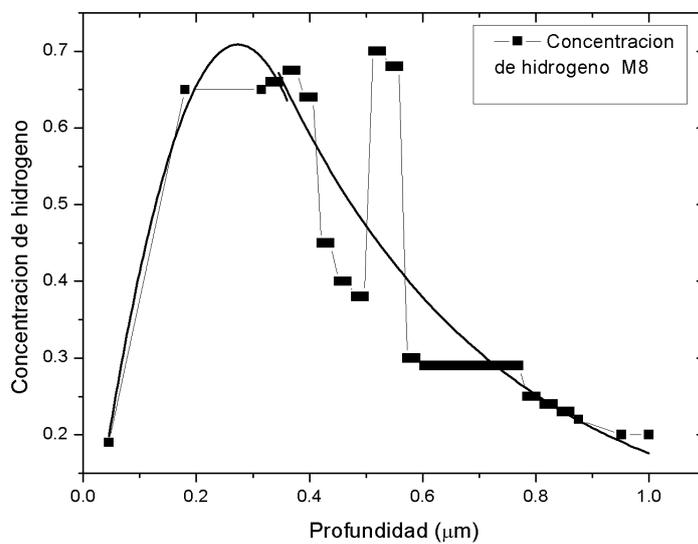


Figura 5.54: Perfil de concentración de hidrógeno de la muestra M8, obtenido con la técnica ERDA.

Capítulo 6

Conclusiones

6.1. Conclusiones

El objetivo de este trabajo fue estudiar la relación entre el tiempo del tratamiento térmico y la señal fotoluminiscente de sistemas formados por multicapas de Si-QDs. Para ello se sintetizaron 8 muestras con 1, 2 y 3 procesos de implantación.

Dentro del grupo de muestras con una sola implantación, las muestras más transparentes y con la señal de PL más intensa resultaron ser M3, M2 y M1 (testigo) respectivamente. La señal de PL aumentó cuando las muestras M2 y M3 se sometieron a un segundo tratamiento térmico la primera en A.R. y la segunda en A.O. Para la muestra M2 el aumento fue de 2.45 veces y en la muestra M3 de 2.68 veces con relación a la muestra testigo, de esta manera el segundo tratamiento térmico está pasivando los defectos en la interfaz Si/SiO_2 . Lo anterior se comprueba con el experimento de ERDA puesto que la concentración de hidrógeno presente en la muestra M2 resulta mayor que en la muestra M1; de acuerdo con Wikilson *et al.* [36] una mayor concentración de hidrógeno implica una mayor cantidad de defectos pasivados y por consiguiente un aumento en la señal de PL.

En el caso de la muestra M3 la cantidad de hidrógeno resultó ser menor que en la muestra M1 y M2, seguramente debido a que el porcentaje de hidrógeno total utilizado en ambos tratamientos térmicos fue menor que en la muestra M1; no obstante, la señal de PL aumenta ligeramente. La razón está en el nitrógeno, ya que la cantidad de nitrógeno utilizado en los tratamientos resulta ser mayor. Al igual que el hidrógeno, el nitrógeno y el oxígeno estarían pasivando defectos tales como enlaces libres en el sistema formado.

El pico de PL de la muestra M3 presenta un corrimiento hacia longitudes de onda menores (azul), lo cual es un indicativo de Si-QDs sintetizados en presencia de nitrógeno [54]. El resultado concuerda con la energía de la banda prohibida calculada de 3.8 eV y de acuerdo al modelo del confinamiento cuántico, si la energía de la banda prohibida es grande, el tamaño de la nanopartícula decrece y esto se refleja en el espectro de emisión de la PL.

Se comprueba en este trabajo que las atmósferas que contengan hidrógeno, nitrógeno y oxígeno son las eficientes para pasivar defectos en el sistema Si-QDs/ SiO_2 , obteniéndose un aumento en la señal de PL.

El estudio de la PL en función de la temperatura arrojó resultados similares para las tres muestras: el espectro se recorre a longitudes de onda mayores con el incremento de la temperatura, teniéndose un promedio de aumento de 0.056 eV. El espectro de mayor intensidad se tiene a una temperatura de 100 °K.

Con el experimento de PL variando la potencia del láser las muestras con posible ganancia óptica son las muestras M1 y M3. En estas muestras cuando se llega a la potencia máxima del láser se presenta un comportamiento irregular, dando indicios de probable ganancia óptica. El posible origen de la ganancia óptica aún no está bien determinado, Dal Negro *et al.* [55] proponen que la razón podría deberse a estados en la interfaz entre la banda de valencia y la banda de conducción producto de Si-QDs saturados de hidrógeno u oxígeno. Lo cual en la muestra M3 es posible pues se utiliza oxígeno en la atmósfera de recocido.

El segundo grupo de muestras (M4-M5) con dos implantaciones a una energía de 5 y 3 MeV presentaron mayor absorción y la señal de PL en ambas muestras disminuyó con respecto a la muestra testigo. La muestra M5 resultó ser la más transparente y fue sometida a tres tratamientos térmicos en A.R. Esta muestra también presentó la señal de PL más intensa con respecto a la muestra M4 (dos tratamientos térmicos en A.R.) y en cuanto a la concentración de hidrógeno el porcentaje es mayor que en la muestra M4. Al tener dos implantaciones, los defectos creados en la matriz de sílice aumentan, cada tratamiento por cada implantación permite la pasivación de defectos producidos; sin embargo, la señal de PL se ve favorecida cuando se tiene un tratamiento extra por cada implantación. Es decir, se observa que los defectos no son completamente pasivados cuando el número de tratamientos térmicos corresponde al mismo número de implantaciones como en el caso del primer grupo de muestras.

Lo que sucede es que la mayor concentración de hidrógeno en las muestras es indicativo de que los daños producidos en la matriz por las dos implantaciones favorece la difusión de hidrógeno. En el caso de la muestra M4 no fueron suficientes dos tratamientos para pasivar los defectos.

La disminución de la señal de PL es atribuida al aumento del tamaño de los Si-QDs. Los Si-QDs formados en el primer tratamiento térmico crecen a expensas de los nuevos (maduración de Oswald) producto de las dos implantaciones.

En el grupo de las muestras con dos implantaciones a una energía de 1.5 y 5 MeV (M7-M8) se concluye lo siguiente. Las muestras absorben más radiación, por lo tanto el espectro de transmitancia disminuye. En cuanto a la señal de PL también se reduce a 0.30 veces para la muestra M6 y 0.15 para la muestra M7, esto con respecto a la muestra testigo. En este grupo de muestras también se presenta un aumento de tamaño de los Si-QDs ya que los picos de PL de los espectros se recorren a longitudes de onda más grandes. Del modelo de confinamiento cuántico se predice que el aumento en la longitud de onda del pico de emisión corresponde a un incremento en el tamaño de la nanopartícula. La muestra M6 (dos tratamientos térmicos en A.R.) posee la mayor señal de PL y la menor concentración de hidrógeno, caso contrario a la muestra M7 (tres tratamientos térmicos en A.R.) donde la señal de PL es mínima pero la concentración de hidrógeno es mucho mayor.

Se encontró que en este grupo de muestras, la saturación de hidrógeno en los sistemas provoca la desactivación de centros luminiscentes y la señal de PL se ve disminuida. Tanto el aumento del tamaño de los Si-QDs y la desactivación de centros luminiscentes debido al exceso de hidrógeno merman la señal de PL en las muestras.

Con los resultados de la muestra M8 se comprobó que en sistemas multicapas la disminución de la señal de PL es evidente, ya que en ningún sistema con más de una distribución de iones de silicio se observó un aumento en la señal de PL en relación a la muestra testigo. La disminución de la señal de PL es una combinación de defectos que no alcanzan a pasivarse, así como la saturación del sistema con hidrógeno.

Si lo que se requiere es tener la señal de PL óptima, el método de síntesis de las muestras M2 y M3 resulta ser el más eficiente.

6.2. Trabajo a futuro

Con los resultados obtenidos se demostró que las múltiples implantaciones de iones de silicio en sílice no mejoran la señal fotoluminiscente del sistema, de esta manera se pretende continuar sintetizando sistemas con solo una implantación de iones de silicio. Además de llevar a cabo los siguientes experimentos:

Tratar de medir la temperatura de la sílice durante la implantación.

Realizar estudios en superficie de la sílice virgen, la sílice implantada y después de nuclear los puntos cuánticos de silicio.

Implantar diversas capas de iones metálicos con iones de silicio.

Apéndice A

Características de las muestras sintetizadas

Tabla A.1: *Tratamientos térmicos de la muestras.*

Muestra	# de implantaciones	Energía-implantación MeV	Tratamientos térmicos	Tiempo de tratamiento hr
M1	1	5	A.R.	1.5
M2	1	5	Doble en A.R.	3
M3	1	5	A.R. + A.O.	2.5
M4	2	5 y 3	A.R. (ambas implantaciones)	3
M5	2	5 y 3	A.R. (ambas implantaciones) + tratamiento extra A.R.	3
M6	2	5 y 1.5	A.R. (ambas implantaciones)	3
M7	2	5 y 1.5	A.R. (ambas implantaciones) + tratamiento extra A.R.	3
M8	3	5, 3 y 1.5	A.R. (ambas implantaciones)	4.5

Tabla A.2: *Resumen de resultados de PL obtenidos*

Muestra	E_g eV	# capas de Si	Posición del pico de PL	Valores normalizados a M1
M1	1.95	1	765 nm	1
M2	2.13	1	767 nm	2.45
M3	3.8	1	757 nm	2.68
M4	1.76	2	800 nm	0.39
M5	2.9	2	808 nm	0.86
M6	2.25	2	805 nm	0.30
M7	1.85	2	814 nm	0.15
M8	1.11	3	808 nm	0.10

Apéndice B

Medición de la rugosidad

B.0.1. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica o AFM es una técnica para conocer la forma de una superficie en tres dimensiones (3D). Está basada en la medida de la fuerza de interacción entre una punta aguda (< 10 nm) y una superficie a distancias muy cortas (0.2-10 nm).

En la figura B.1, se muestra el diagrama esquemático de un microscopio de fuerza atómica.

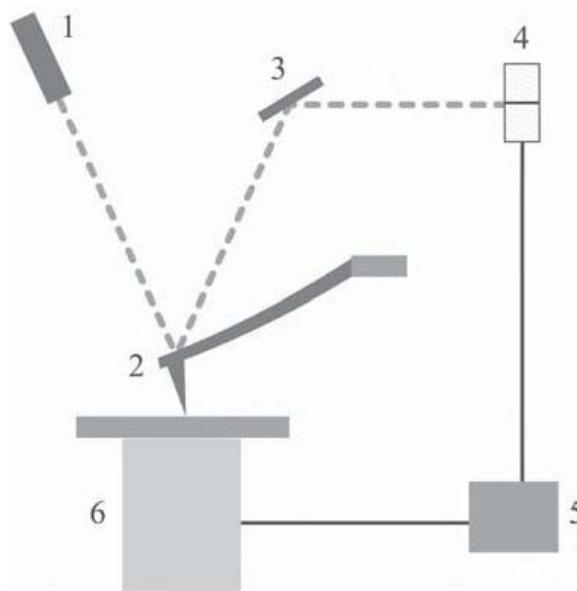


Figura B.1: Diagrama esquemático de un AFM, cuyos componentes principales son: 1) láser, 2) cantilever, 3) espejo, 4) fotodetector, 5) electrónica 6) escáner y muestra. [56]

La punta se monta sobre un cantilever este se pone en contacto con la muestra y da lugar a la formación de la imagen mediante la fuerza de interacción entre la punta y la superficie a estudiar. El ensamble punta-cantilever normalmente es fabricado de silicio o nitruro de silicio y sus parámetros esenciales son la agudeza de la punta, medida por el radio de curvatura y la forma de la punta (ver figura B.2).

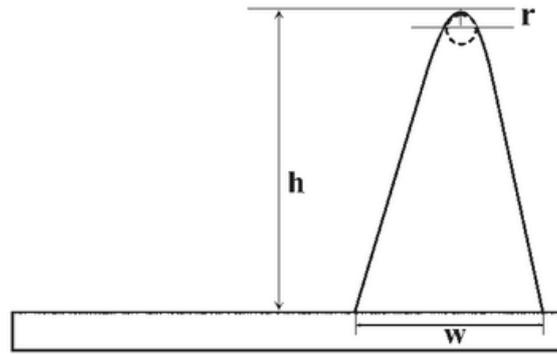


Figura B.2: *Parámetros esenciales de una punta: (r) radio de curvatura, altura (h) y ancho (w) [56].*

Hay dos diseños esenciales de cantilever, en forma de "Vz de viga (B.3), ambas tienen diferentes propiedades de torsión. La longitud, anchura y espesor de la viga determinan las propiedades mecánicas del cantilever y tiene que ser elegido dependiendo del modo de operación y de la muestra a investigar. Los cantilevers son clasificados por su constante de fuerza (o resorte) y su frecuencia de resonancia: si la constante de fuerza posee valores pequeños (suave) y su frecuencia de resonancia baja, entonces el cantilever es más adecuado para la formación de imágenes en modo de contacto, mientras que valores grandes en la constante de fuerza (rígidos) y altas frecuencias de resonancia, el cantilever es más apropiado para utilizarse en modo de no contacto.

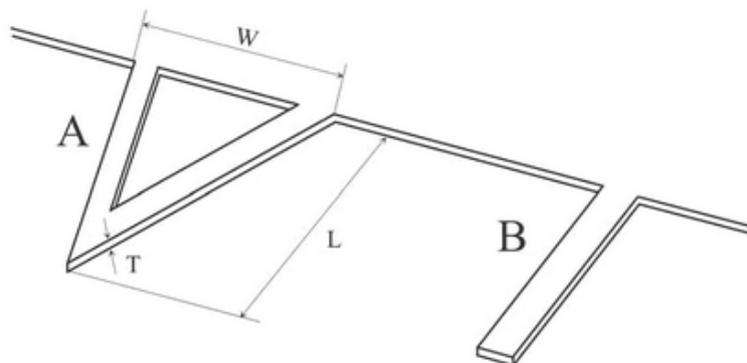


Figura B.3: *Formas más comunes de cantilevers A) triangular y B) viga sencilla) [56].*

Los microscopios de fuerza atómica (AFMs) pueden generalmente medir deflexión vertical del cantilever con resolución del orden de picómetros. Para alcanzar la resolución, la mayoría de los AFMs utilizan el método de "beam-bounce" en este sistema el haz de un láser es reflejado desde la parte trasera en el cantilever a un fotodetector que consiste de dos fotodiodos unidos. En el arreglo una pequeña deflexión del cantilever producirá un movimiento en el haz reflejado y por lo tanto un cambio en la posición del haz será detectado en el fotodetector. La diferencia de las dos señales en los fotodiodos indica la posición de la punta el láser en el detector y por lo tanto la deflexión angular del cantilever.

Formación de la imagen

Las imágenes se forman registrando el efecto de la interacción entre la fuerza de la punta y la superficie, así el cantilever escanea sobre la muestra. El escaner y el circuito electrónico de retroalimentación, junto con la muestra, cantilever y la palanca óptica forman el lazo de retroalimentación para dicho propósito (ver figura B.1).

El escaner tiene forma de tubo y está hecho de un material piezoeléctrico (material que cambia de dimensiones en respuesta a una diferencia de potencial que se le aplica) y se usa para mover la punta sobre la muestra. Los escáneres se caracterizan por tener tres grados de libertad, expandiéndose en una dirección y contrayéndose en otra. El mayor intervalo de operación de un escáner es de $\approx 100 \mu\text{m}$ en movimiento lateral y $\approx 10 \mu\text{m}$ movimiento vertical.

Modos de operación del AFM

Se pueden distinguir tres modos de operación del AFM: contacto, contacto intermitente (tapping) y no-contacto.

Modo de contacto: la punta hace contacto con la superficie de la muestra y la deflexión del cantilaver se mantiene constante durante el escaneo (ver figura B.4). El contraste de la imagen depende de la fuerza aplicada, la cual depende de la constante del resorte del cantilever.



Figura B.4: *Modo contanto la punta sigue la topografía de la superficie mientras escanea.*

Modo intermitente (tapping): el modo de operación consiste en la oscilación de la punta la cual toca la superficie de la muestra. Un amortiguamiento en la amplitud de la oscilación del cantilaver es inducida por la fuerza de repulsión presente en este modo de operación entre la punta y la superficie (ver figura B.5). El modo de operación es mayormente utilizado para obtener imágenes de muestras biológicas.

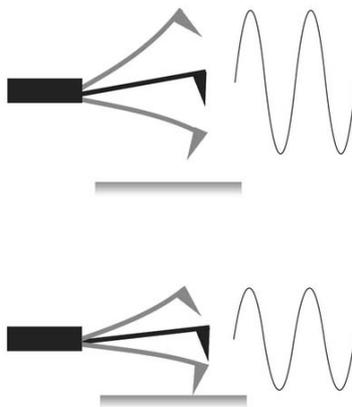


Figura B.5: *Esquema que representa el modo de operación intermitente, las oscilaciones del cantilever se amortiguan cuando la punta toca la superficie de la muestra en cada ciclo.*

Modo no-contanto: al igual que el modo intermitente, en el esquema de no-contacto también el cantilever oscila, pero ahora sólo se acerca en la proximidad de la superficie del material (no la toca). Las fuerzas resultantes presentes son atractivas de tipo Van der Waals e inducen un corrimiento en la frecuencia de resonancia del cantilever (ver figura B.6). Las interacciones muestra-punta son muy pequeñas. El modo no puede ser utilizado en ambientes líquidos solamente en muestras secas.

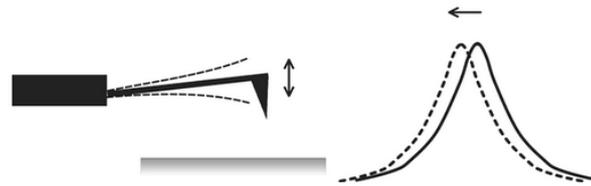


Figura B.6: Esquema que representa el modo de operación no-contacto. La punta vibrante se aproxima a la superficie de la muestra percibiendo fuerzas atractivas, esto provoca un corrimiento en el pico de la frecuencia de resonancia del cantilever.

En el siguiente esquema se muestran las fuerzas presentes en los tres diferentes modos de operación del microscopio de fuerza atómica.

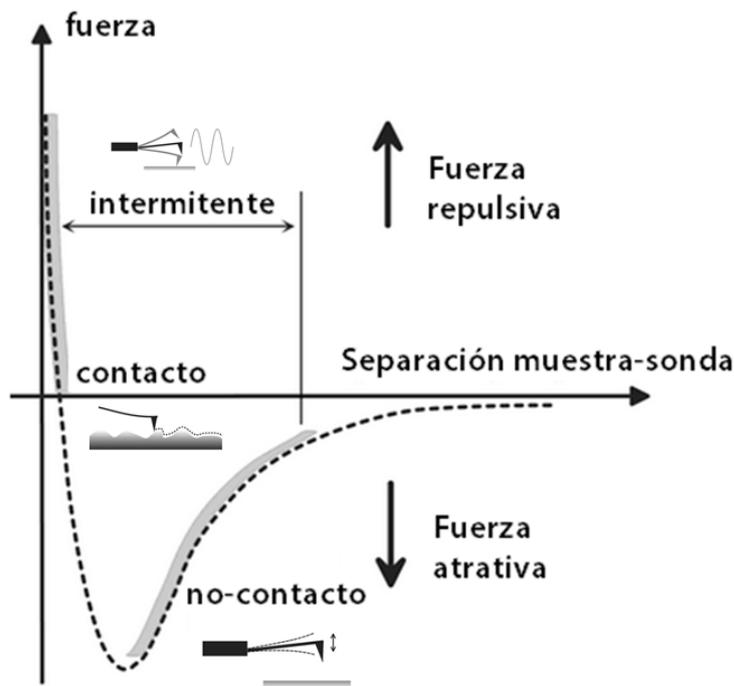


Figura B.7: Esquema de las fuerzas de interacción punta-muestra.

B.0.2. Rugosidad

Entendemos por rugosidad o aspereza de una superficie la huella que se produce en la misma como consecuencia de los procesos de mecanización a los que se ha sometido [57]; en otras palabras, es una medida cuantitativa de la topografía superficial.

Existen diversas técnicas para medir la rugosidad, dentro de las más comunes se encuentra la utilización de un perfilómetro y el microscopio de fuerza atómica. En ambas técnicas los parámetros utilizados para cuantificar la rugosidad pueden interpretarse como parámetros propios de la distribución estadística de alturas del perfil o superficie bajo análisis.

Parámetros de rugosidad

Los parámetros a considerar para medir la rugosidad se presentan en la figura B.8 donde:

- Línea media (L_m). Es la línea imaginaria de tal forma que el área de las crestas (salientes) sea igual a la de los valles (entrantes) y que corresponde al perfil medio.
- Línea envolvente (L_e). Es la línea imaginaria que pasa por lo puntos más prominentes (cimas) de las crestas, que es paralela a L_m y corresponde con el perfil de referencia.
- Línea de fondo (L_f). Es la línea imaginaria que pasa por lo puntos más profundos de los valles, es paralela a L_m y corresponde con el perfil de base.

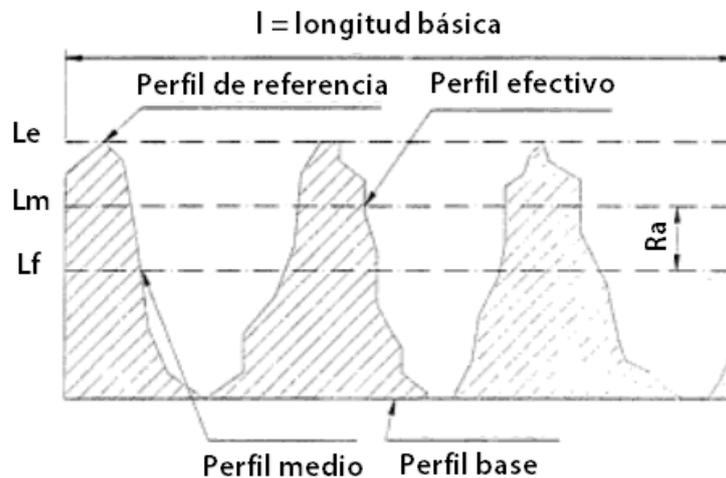


Figura B.8: *Parámetros de un perfil de superficie.*[57]

- Longitud básica. Es la longitud que se toma como base, tramo de referencia o de evaluación de la aspereza del perfil efectivo elegida para estudiar la rugosidad.
- Profundidad de aspereza (R_t) o (R_{max}). Es la altura máxima de las irregularidades que se presentan en la longitud base o tramo de referencia, es decir, la diferencia entre el punto de cota más alta y el de cota más baja o también la distancia entre las dos líneas paralelas (L_e y L_f).
- Rugosidad media aritmética (R_a). Es la media aritmética de las desviaciones respecto a la línea media del perfil. Para el cálculo de la rugosidad media se toman dichas desviaciones en valor absoluto. Este valor de la rugosidad es el valor práctico que suele utilizarse.
- Rugosidad máxima (R_t). Altura máxima, es la distancia vertical existente entre el punto más alto y el más bajo, es decir; entre la cresta más elevada y el valle más profundo.
- Altura media (R_p). También denominada profundidad de alisadura. Es la distancia entre la cresta más elevada y la línea central.

- Profundidad media sobre diez puntos (R_z). Es el valor medio de las diferencias entre los cinco puntos más elevados y los cinco valles más profundos.
- Rugosidad rms (R_{rms}). Representa el promedio de las desviaciones cuadráticas respecto a la altura media, es la desviación estándar de la distribución estadística de alturas.

B.0.3. Medición de la rugosidad utilizando AFM

Se midió la rugosidad de las muestras M1, M2, M4, M8 y la sílice virgen utilizando el microscopio de fuerza atómica de la marca JEOL modelo JSPM- 4210, del Instituto de Física de la UNAM. Las medidas se realizaron en modo contacto utilizando una punta triangular de silicio con una constante de fuerza de 40 N/m . Se eligieron en ese orden porque presentan 1, 2 y 3 procesos de implantación, además también se caracterizó la sílice virgen para poder comparar lo daños que se producen al implantar.

Se consideraron dos áreas de estudio $5 \text{ y } 20 \mu\text{m}^2$ y con el software WinSPMP se obtuvo la rugosidad. De las imágenes se observa que la sílice virgen presenta la menor rugosidad, aún así no posee una superficie lisa. La superficie de la sílice presenta defectos (ver figuras B.9 y B.11) los cuales obviamente son debidos a los procesos de fabricación.

Las superficies más irregulares resultan ser las muestras con una sola implantación (M1 y M2). Las muestras M1 y M2 fueron junto con la muestra M3 las que sometieron a más experimentos en comparación con las otras muestras (M4 y M8) lo cual pudo haber provocado daños en la superficie del material. Los picos y valles presentes en las muestras son del orden de nm . Considerando que en las muestras M1 y M2 las distribuciones de iones de silicio alcanzan una profundidad de aproximadamente $3.6 \mu\text{m}$ estos no se verían afectados por el daño superficial.

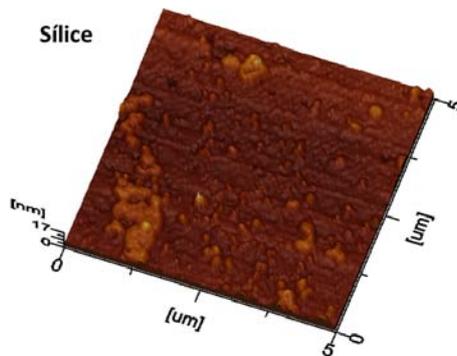


Figura B.9: Imagen de la superficie de la sílice virgen.

De hecho, como se ha mencionado en otros capítulos, una gran ventaja de sintetizar nanopartículas mediante la implantación de iones es precisamente que estos quedan inmersos en la matriz dieléctrica, lo cual los protege del medio y permite que mantengan sus propiedades.

En la figura B.10 se muestra la topografía superficial de las 4 muestras considerando una área de $5 \mu\text{m}^2$. En las muestras M4 y M8 se observan superficies más uniformes parecidas a la de la sílice virgen.

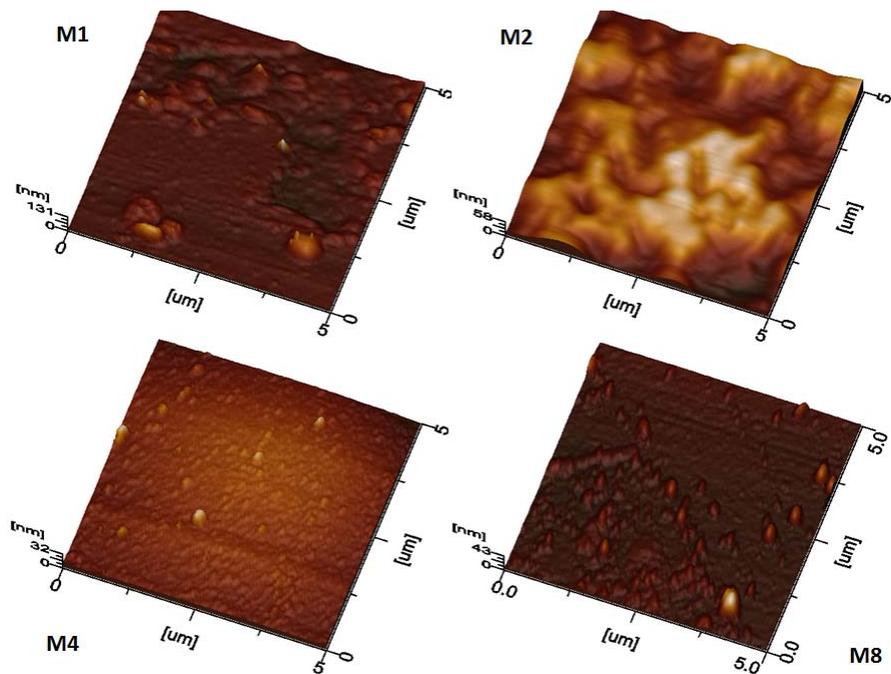


Figura B.10: Imágenes obtenidas del microscopio de fuerza atómica de las muestras M1, M2, M4 y M8 considerando un área de $5 \mu\text{m}^2$.

Las imágenes de las muestras tomando un área de $20 \mu\text{m}^2$ se presentan en las figuras B.11 y B.12.

Las imperfecciones superficiales son más notables en la muestras M1 y M2. La interacción del láser utilizado en la medición de fotoluminiscencia con las muestras pudo haber provocado dichas imperfecciones; contrariamente, la topografía de las muestras M4 y M8 resultan ser semejantes a la sílice virgen, la superficie de las muestras no fue dañada porque dado que la señal fotoluminiscente producida fue menor sólo se realizaron estudios de PL a temperatura ambiente.

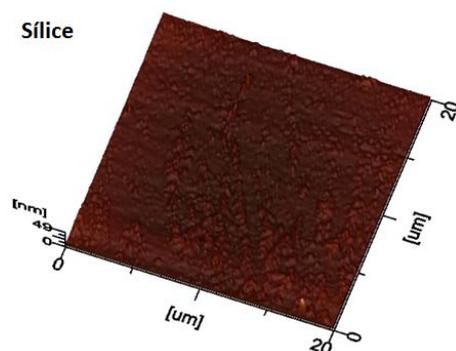


Figura B.11: Imagen de la superficie de la sílice virgen.

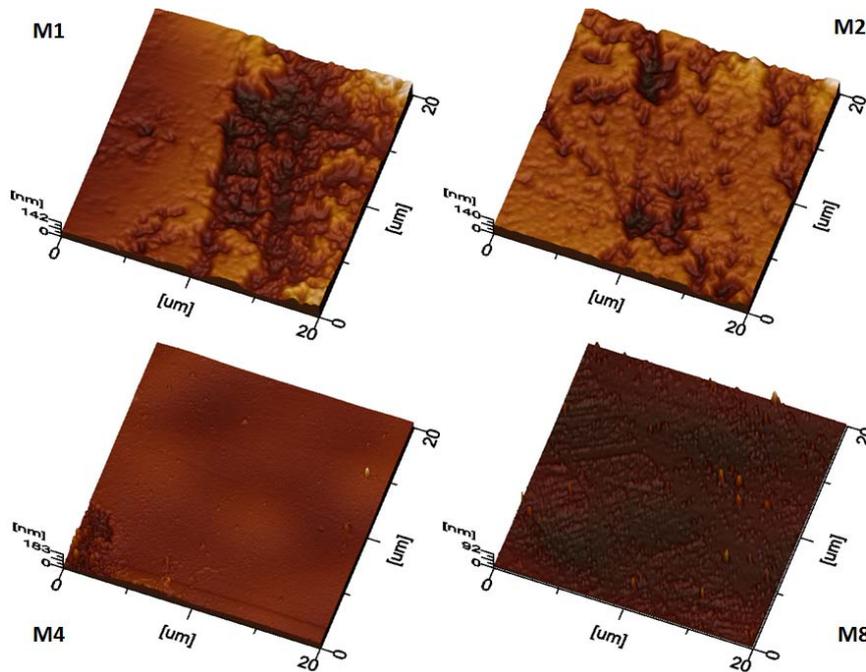


Figura B.12: Imágenes obtenidas del microscopio de fuerza atómica de las muestras M1, M2, M4 y M8 considerando un área de $20 \mu\text{m}^2$.

La gráfica B.13 presenta los valores de rugosidad Ra para dos diferentes áreas (5 y $20 \mu\text{m}^2$). Para el primer caso, como es de esperarse, la sílice virgen presenta menor rugosidad 17.3 nm le siguen las muestras M8, M4, M1 y M2, siendo esta última la más rugosa con un valor de Ra igual a 108 nm . En el segundo caso la tendencia se mantiene pero la muestra M1 ahora resulta más rugosa (Ra igual a 142 nm). Estos valores coinciden con lo visto en las imágenes.

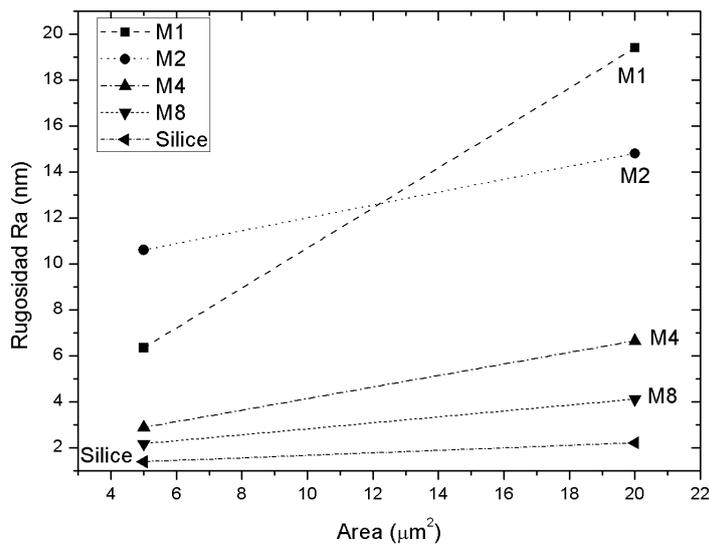


Figura B.13: Gráfica rugosidad Ra versus área de estudio de la las muestras μm^2

Bibliografía

- [1] Lionel C Kimerling. Silicon microphotronics. *Applied Surface Science*, 159:8–13, 2000.
- [2] L Pavesi. Will silicon be the photonic material of the third millenium? *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(26):R1169, 2003.
- [3] M Streshinsky, R Ding, Y Liu, A Novack, C Galland, AE-J Lim, P Guo-Qiang Lo, T Baehr-Jones, and M Hochberg. The road to affordable, large-scale silicon photonics. *Optics and Photonics News*, 24(9):32–39, 2013.
- [4] Olmes Bisi, SU Campisano, and L Pavesi. *Silicon-Based Microphotronics: From Basics to Applications*, volume 141. IOS Press, 1999.
- [5] MV Wolkin, J Jorne, PM Fauchet, G Allan, and C Delerue. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: the role of oxygen. *Physical Review Letters*, 82(1):197, 1999.
- [6] Howard R Huff. *Into the Nano Era*. Springer, 2009.
- [7] Jennifer Ouellette. Silicon-germanium gives semiconductors the edge. *INDUSTRIAL PHYSICIST*, 8(3):22–25, 2002.
- [8] José Antonio Rubio Sola. *Diseño de circuitos y sistemas integrados*. Univ. Politèc. de Catalunya, 2003.
- [9] Philippe M Fauchet. Light emission from *Si* quantum dots. *Materials Today*, 8(1):26–33, 2005.
- [10] Bahram Jalali. Láseres de silicio. *Investigación y ciencia*, (367):46–53, 2007.
- [11] AG Cullis and LT Canham. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. *Nature*, (353):335 – 338, 1991.
- [12] Xiaoming Wen, Lap Van Dao, Peter Hanaford, Eun-Chel Cho, Young H Cho, and Martin A Green. Excitation dependence of photoluminescence in silicon quantum dots. *New Journal of Physics*, 9(9):337, 2007.
- [13] Aaron Puzder, AJ Williamson, Jeffrey C Grossman, and Giulia Galli. Surface chemistry of silicon nanoclusters. *Physical review letters*, 88(9):097401, 2002.
- [14] B Averboukh, Rupert Huber, KW Cheah, YR Shen, GG Qin, ZC Ma, and WH Zong. Luminescence studies of a *Si/SiO₂* superlattice. *Journal of applied physics*, 92(7):3564–3568, 2002.
- [15] Serdar Ögüt, James R Chelikowsky, and Steven G Louie. Quantum confinement and optical gaps in si nanocrystals. *Physical review letters*, 79(9):1770, 1997.

- [16] B Delley and EF Steigmeier. Quantum confinement in *Si* nanocrystals. *Physical Review B*, 47(3):1397, 1993.
- [17] L Pavesi, L Dal Negro, Ca Mazzoleni, G Franzo, and F Priolo. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature*, 408(6811):440–444, 2000.
- [18] Alejandro Fainstein, Karen Hallberg, Divisiones de Propiedades Ópticas, and Teoría del Sólido. Confinamiento cuántico en sistemas nanoscópicos. *Divisiones de Propiedades Ópticas y Teoría del Sólido, Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro, CNEA*, 2001.
- [19] William E Buhro and Vicki L Colvin. Semiconductor nanocrystals: shape matters. *Nature materials*, 2(3):138–139, 2003.
- [20] Andrew M Smith and Shuming Nie. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering. *Accounts of chemical research*, 43(2):190–200, 2009.
- [21] S Pokrant and KB Whaley. Tight-binding studies of surface effects on electronic structure of cdse nanocrystals: the role of organic ligands, surface reconstruction, and inorganic capping shells. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 6(2):255–267, 1999.
- [22] Yves J Chabal. *Fundamental aspects of silicon oxidation*, volume 46. Springer, 2001.
- [23] J. W. Mayer M. Nastasi. *Ion implantation and synthesis of material*. Springer, 2006.
- [24] Peter David Townsend, PJ Chandler, and L Zhang. *Optical effects of ion implantation*, volume 13. Cambridge University Press, 2006.
- [25] Michael Nastasi. *Ion-solid interactions: fundamentals and applications*. Cambridge University Press, 1996.
- [26] KH Heinig, T Müller, B Schmidt, M Strobel, and W Möller. Interfaces under ion irradiation: growth and taming of nanostructures. *Applied Physics A*, 77(1):17–25, 2003.
- [27] Jiri Cejka, Avelino Corma, and Stacey Zones. *Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications*. John Wiley & Sons, 2010.
- [28] T Müller, K-H Heinig, and W Möller. Nanocrystal formation in Si implanted thin SiO layers under the influence of an absorbing interface. *Materials Science and Engineering: B*, 101(1):49–54, 2003.
- [29] L Nikolova, RG Saint-Jacques, C Dahmoune, and GG Ross. *Si* nanoparticle formation in *SiO₂* by *Si* ion implantation: Effect of energy and fluence on size distribution and on *SiO₂* composition. *Surface and Coatings Technology*, 203(17):2501–2505, 2009.
- [30] GG Ross, D Barba, C Dahmoune, YQ Wang, and F Martin. Effect of implanted si concentration on the si nanocrystal size and emitted pl spectrum. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 256(1):211–215, 2007.
- [31] YQ Wang, R Smirani, and GG Ross. Effect of hydrogen passivation on the microstructure of silicon nanocrystals in *SiO₂*. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 23(1):97–101, 2004.

- [32] Yanli Li, Peipei Liang, Zhigao Hu, Shuang Guo, Qinghu You, Jian Sun, Ning Xu, and Jiada Wu. Enhancement and stability of photoluminescence from *Si* nanocrystals embedded in a *SiO₂* matrix by *H₂*-passivation. *Applied Surface Science*, 300(0):178 – 183, 2014.
- [33] J Bornacelli, JA Reyes-Esqueda, L Rodríguez-Fernández, JL Ruvalcaba-Sil, FJ Jaimes, and A Oliver. Enhancing hydrogen diffusion in silica matrix by using metal ion implantation to improve the emission properties of silicon nanocrystals. *Journal of Nanotechnology*, 2014:7, 2014.
- [34] B Garrido Fernandez, M Lopez, C Garcia, A Pérez-Rodríguez, JR Morante, C Bonafos, M Carrada, and A Claverie. Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of *Si* nanocrystals embedded in *SiO₂*. *Journal of applied physics*, 91(2):798–807, 2002.
- [35] AR Wilkinson and RG Elliman. Kinetics of *H₂* passivation of *Si* nanocrystals in *SiO₂*. *Physical review B*, 68(15):155302, 2003.
- [36] AR Wilkinson and RG Elliman. Passivation of *Si* nanocrystals in *SiO₂*: Atomic versus molecular hydrogen. *Applied physics letters*, 83(26):5512–5514, 2003.
- [37] S Cheylan and RG Elliman. Effect of hydrogen on the photoluminescence of *Si* nanocrystals embedded in a *SiO₂* matrix. *Applied Physics Letters*, 78(9):1225–1227, 2001.
- [38] E Neufeld, S Wang, R Apetz, Ch Buchal, R Carius, CW White, and DK Thomas. Effect of annealing and *H₂* passivation on the photoluminescence of *Si* nanocrystals in *SiO₂*. *Thin Solid Films*, 294(1):238–241, 1997.
- [39] Anthony Mark Fox. *Optical properties of solids*, volume 3. Oxford university press, 2001.
- [40] David W Ball. *The basics of spectroscopy*. SPIE, 2001.
- [41] Yongqiang Wang and Michael Nastasi. Handbook of modern ion beam materials analysis. *MRS BULLETIN*, 36, 2011.
- [42] M Lopez, B Garrido, P Pellegrino, JR Morante, C Bonafos, M Carrada, A Claverie, et al. Elucidation of the surface passivation role on the photoluminescence emission yield of silicon nanocrystals embedded in *SiO₂*. *Applied physics letters*, 80(9):1637–1639, 2002.
- [43] MV Wolkin, J Jorne, PM Fauchet, G Allan, and C Delerue. Modification of visible light emission from silicon nanocrystals as a function of size, electronic structure, and surface passivation. In *MRS Proceedings*, volume 536, page 185. Cambridge Univ Press, 1998.
- [44] DI Tetelbaum, ON Gorshkov, AP Kasatkin, AN Mikhaylov, AI Belov, DM Gaponova, and SV Morozov. Effect of coalescence and of the character of the initial oxide on the photoluminescence of ion-synthesized *Si* nanocrystals in *SiO₂*. *Physics of the Solid State*, 47(1):13–17, 2005.
- [45] Jhovani Enrique Bornacelli Camargo. *Aumento en la emision de la fotoluminiscencia de nanocristales de Si embebidos en silice (SiO₂)*. PhD thesis, Posgrado en Ciencias Fisicas, UNAM., 2014.
- [46] A Ourmazd, DW Taylor, JA Rentschler, and J Bevk. *Si* → *SiO₂* transformation: Interfacial structure and mechanism. *Physical review letters*, 59(2):213, 1987.

- [47] Jong-Hwan Yoon. Oxygen-passivated enhancement of photoluminescence from SiO_2 films containing Si nanocrystals. *Current Applied Physics*, 11(3):827–829, 2011.
- [48] ML Brongersma, PG Kik, A Polman, KS Min, and Harry A Atwater. Size-dependent electron-hole exchange interaction in si nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 76(3):351–353, 2000.
- [49] PDJ Calcott, KJ Nash, LT Canham, MJ Kane, and D Brumhead. Identification of radiative transitions in highly porous silicon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5(7):L91, 1993.
- [50] Kazuo Morigaki. *Physics of amorphous semiconductors*. World Scientific, 1999.
- [51] PDJ Calcott, KJ Nash, LT Canham, MJ Kane, and D Brumhead. Spectroscopic identification of the luminescence mechanism of highly porous silicon. *Journal of luminescence*, 57(1):257–269, 1993.
- [52] M Dovrat, Y Goshen, I Popov, J Jedrzejewski, I Balberg, and A Sa'Ar. The role of radiative and nonradiative relaxation processes in the generation of light from silicon nanocrystals. *physica status solidi (c)*, 2(9):3440–3444, 2005.
- [53] Daniel Hiller, Silvana Goetze, Frans Munnik, Mihaela Jivanescu, Jürgen W Gerlach, Jürgen Vogt, Eckhard Pippel, Nikolai Zakharov, Andre Stesmans, and Margit Zacharias. Nitrogen at the Si-nanocrystal/ SiO_2 interface and its influence on luminescence and interface defects. *Physical Review B*, 82(19):195401, 2010.
- [54] Daniel Hiller, Mihaela Jivanescu, Andre Stesmans, and Margit Zacharias. P b (0) centers at the Si-nanocrystal/ SiO_2 interface as the dominant photoluminescence quenching defect. *Journal of Applied Physics*, 107(8):084309–084309, 2010.
- [55] L Dal Negro, M Cazzanelli, L Pavesi, S Ossicini, D Pacifici, G Franzo, F Priolo, and F Iacona. Dynamics of stimulated emission in silicon nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 82(26):4636–4638, 2003.
- [56] Pier Carlo Braga and Davide Ricci. *Atomic force microscopy: biomedical methods and applications*, volume 242. Springer Science & Business Media, 2004.
- [57] María Moro Piñeiro. *Metrología: introducción, conceptos e instrumentos*. Universidad de Oviedo, 2000.