



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“PROPIEDADES ÓPTICAS Y ESTRUCTURA DE PELÍCULAS DELGADAS DE
NITRURO DE SILICIO CON NANO CÚMULOS DE SILICIO EMBEBIDOS
DEPOSITADAS POR RPECVD”

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

PRESENTA:
ING. MARIO ALBERTO SERRANO NÚÑEZ

TUTOR PRINCIPAL
DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR
DR. EMMANUEL HARO PONIAWOSKI
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
DR. EDGAR ÁLVAREZ ZAUCO
FACULTAD DE CIENCIAS

MÉXICO D. F.

SEPTIEMBRE DE 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.

Agradecimientos

Primeramente, agradezco mi respetado tutor el **Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón**, persona a quien considero muy sabia y dedicada a su trabajo con quien tuve el gusto de trabajar durante esta etapa. Agradezco todas sus enseñanzas y su dedicación para la realización de este trabajo.

A mi **madre Rosa María** por su incondicional apoyo en todos los sentidos durante toda mi vida, muchas gracias por todo el cariño, y por siempre procurar mi bienestar sobre todas las cosas en lo que las posibilidades lo permitan. Gracias por cuidar de mí como ninguna otra persona.

A mi **padre Germán** por todo el apoyo incondicional que me dio para la realización de mis estudios, muchas gracias por todo el impulso recibido para poder alcanzar mis metas.

A mi **hermano Germán** por todos estos años juntos, gracias por tu compañía y por todas las experiencias, tanto buenas como malas, que hemos compartido como hermanos.

A mi **abuelito Cirilo** y a mi difunta **abuelita María Rosa** por todo el cariño y por su compañía durante gran parte de mi vida, mi más eterna gratitud por todo el apoyo que nos dieron.

A mis compañeros de generación, y de laboratorio por su amistad y su compañía durante tantas horas de estudio y largas jornadas de trabajo en el laboratorio.

Un agradecimiento al **Dr. Emmanuel Haro Poniatowski** y al **Dr. Edgar Álvarez Zauco** por formar parte de mi comité tutorial y por todas las evaluaciones y revisiones durante el desarrollo de este proyecto.

A los miembros de mi jurado: la **Dra. Alicia María Oliver y Gutiérrez**, el **Dr. Doroteo Mendoza López**, el **Dr. Mayo Villagrán Muniz**, y el **Dr. Augusto García Valenzuela**

por la revisión de este trabajo y por sus sabias recomendaciones siempre con el propósito de mejorar.

Al **Dr. Luis Escobar Alarcón** por la caracterización de muestras por XPS.

Al **Quim. Miguel Ángel Canseco Martínez** por su ayuda en la caracterización de muestras por FTIR.

Un agradecimiento al **Ing. Juan Manuel García León** por toda la disposición y apoyo en el ámbito experimental para la realización de este trabajo.

Al **Ing. Carlos Flores Morales** por su ayuda en la preparación de muestras para HRTEM por medio del equipo de Ion Milling.

Al **Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre**, al **Dr. Arturo Rodríguez Gómez**, a **José Arturo Martínez Rodríguez** y a **Juan Raúl Vega Morales** por su ayuda en la preparación de muestras para pruebas de HRTEM.

Agradezco al apoyo recibido para el desarrollo experimental de este trabajo al proyecto PAPIIT-UNAM IG100614.

Al CONACYT por la beca nacional de estudios de posgrado de Maestría con número de becario 295633.

*There's nothing you can do that can't be done
Nothing you can sing that can't be sung
Nothing you can say but you can learn how to play the game
It's easy*

*There's nothing you can make that can't be made
No one you can save that can't be saved
Nothing you can do but you can learn to be you in time
It's easy*

The Beatles. "All you need is love".

Resumen

En el presente trabajo de investigación se realizaron depósitos de películas delgadas de nitruro de silicio por medio de la técnica de depósito de vapores químicos asistido por plasma remoto (RPECVD sus siglas en inglés), usando una mezcla de gases precursores de SiH_2Cl_2 , NH_3 , H_2 y Ar con flujos de 5, 200, 20 y 75 sccm respectivamente, manteniendo condiciones de presión a 300 mtorr y potencia de plasma a 150 W, y variando la temperatura de sustrato de 50 a 350 °C en pasos de 50 °C. Para caracterizar las muestras se realizaron estudios de Elipsometría de nulidad, Espectroscopía de fotoluminiscencia (FL), Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis), Espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS) y Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). De las pruebas realizadas se observó la presencia de fotoluminiscencia en el espectro visible en todas las muestras, y además, al aumentar la temperatura de sustrato aumenta la intensidad de la fotoluminiscencia. Las pruebas también mostraron que las películas depositadas son más estables al aumentar la temperatura de sustrato. Se considera que la fotoluminiscencia de las películas puede ser principalmente debida a la presencia de nano cúmulos de silicio (Si-nc) embebidos en ellas.

Posteriormente se realizaron tratamientos térmicos a las películas con temperaturas de 400, 700 y 1000 °C por periodos de 30 minutos bajo un flujo de nitrógeno y se realizaron pruebas de Elipsometría, Espectroscopía de FL y FTIR. Las pruebas de FTIR y elipsometría mostraron que la calidad de las películas aumenta al someterlas a tratamientos térmicos dando como resultado películas de nitruro de silicio más parecido al estequiométrico. Las pruebas de FL mostraron que para 400 °C la intensidad de la FL en las películas aumenta posiblemente por una mejor pasivación de la superficie de los Si-nc embebidos en ellas; y un corrimiento hacia el azul y un ensanchamiento en el espectro de FL con los tratamientos de 700 y 1000 °C, lo cual podría explicarse por la formación de nuevos nano cúmulos pequeños de silicio y la coalescencia de los nano cúmulos ya existentes. Además del tamaño de los Si-nc, la fotoluminiscencia de los Si-nc es influenciada por su pasivación en la superficie y por su grado de cristalinidad.

Índice general

Introducción	xii
Bibliografía y referencias	xv
Capítulo 1. Objetivos	1
1.1. Objetivo general	1
1.2. Objetivos específicos	1
Capítulo 2. Desarrollo experimental	2
2.1. Depósito de películas delgadas	2
2.1.1. Sistema de depósito por vapor químico asistido por plasma remoto (RPECVD)	2
2.1.2. Preparación de sustratos	4
2.1.3. Parámetros de depósito	4
2.1.4. Tratamientos térmicos	6
2.2. Técnicas de caracterización de películas delgadas	6
2.2.1. Elipsometría de nulidad	6
2.2.2. Espectroscopía de fotoluminiscencia (FL)	10
2.2.3. Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis)	12
2.2.4. Espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS)	13
2.2.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	15
2.3. Bibliografía y referencias del Capítulo 2	18
Capítulo 3. Resultados y análisis	19
3.1. Propiedades ópticas y caracterización química de películas delgadas de nitruro de silicio clorado depositadas por RPECVD a diferente temperatura de sustrato	19
3.1.1. Caracterización química de las muestras por medio de FTIR	20
3.1.2. Determinación de la composición química de las muestras mediante XPS	24
3.1.3. Determinación del espesor y el índice de refracción de las muestras.	25
3.1.4. Obtención de espectros de fotoluminiscencia (FL)	28
3.1.5. Obtención de espectros de transmitancia de UV-Vis y cálculo de la brecha óptica	30
3.1.6. Discusión de resultados	33
3.2. Efecto de tratamientos térmicos post depósito en la fotoluminiscencia y estructura química de películas delgadas de nitruro de silicio clorado	41
3.2.1. Espesores e índices de refracción después de tratamientos térmicos.	41
3.2.2. Cambio en la composición química en función de la TT.	44
3.2.3. Evolución de la fotoluminiscencia a diferentes tratamientos térmicos.	46
3.2.4. Discusión de resultados.	50
3.3. Bibliografía y referencias del Capítulo 3	55
Capítulo 4. Conclusiones	58

Índice de tablas y figuras

Capítulo 2. Desarrollo experimental

Figura 2. 1:	Diagrama esquemático del sistema RPECVD	3
Figura 2. 2:	Esquema de un elipsómetro PCSA	8
Figura 2. 3:	Diagrama de bandas del proceso de fotoluminiscencia en un material de banda directa.	10
Figura 2. 4:	Arreglo utilizado para la obtención de los espectros de fotoluminiscencia.	12
Figura 2. 5:	Diagrama esquemático de un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz	13
Figura 2. 6:	Proceso electrónico en XPS	14
Figura 2. 7:	Diagrama esquemático de un interferómetro de Michelson.	16

Capítulo 3. Resultados y análisis

Figura 3. 1	Espectro de transmitancia FTIR de muestras depositadas a 50, 100 y 150 °C.	21
Figura 3. 2	Espectro de transmitancia FTIR de muestras depositadas a una TS mayor a 150 °C.	23
Figura 3. 3	Espectro XPS de un depósito con una temperatura de sustrato de 300 °C.	24
Tabla 3. 1	Composición química de superficie de las muestras de la serie A y su razón N/Si.	25
Tabla 3. 2	Comparación de color de películas de SiO ₂ y Si ₃ N ₄ .	26
Tabla 3. 3	Espesor e índice de refracción de las películas depositadas de las series A y B.	27
Tabla 3. 4	Tiempo y tasas de depósito de las películas de las series A y B.	28
Figura 3. 4	Espectros de fotoluminiscencia de las muestras de la serie A.	29
Figura 3. 5	Espectros de fotoluminiscencia normalizada de las muestras de la serie A.	29
Tabla 3. 5	Posición, intensidad y anchura a media altura de los picos máximos de FL de las muestras de la serie A.	30
Figura 3. 6	Espectros de transmitancia UV-Vis de las muestras de la serie B.	31
Figura 3. 7	Gráficas de Tauc de las muestras de la serie B.	32
Tabla 3. 6	Energía de las brechas de absorción óptica de las muestras con TS mayor o igual a 200 °C de la serie B.	33
Figura 3. 8	Espectros de los picos Si 2p de las muestras depositadas de 100 a 300 °C de la serie A.	36
Figura 3. 9	Micrografía de HRTEM para una muestra depositada a 300 °C.	37
Tabla 3. 7	Espesores de las películas de la serie A después de tratamientos térmicos.	42
Tabla 3. 8	Índices de refracción de las películas de la serie A después de tratamientos térmicos.	42

Figura 3. 10	Espesores de las películas de la serie A en función de la TT.	43
Figura 3. 11	Índices de refracción de las películas de la serie A en función de la TT.	43
Figura 3. 12	Espectros de transmisión FTIR de una película con TS de 50 °C sometidos a TT con temperatura de 400, 700 y 1000 °C.	45
Figura 3. 13	Espectros de transmisión FTIR de una película con TS de 300 °C sometidos a TT con temperaturas de 400, 700 y 1000 °C.	46
Figura 3. 14	Espectros de FL de una película crecida a 50 °C, antes y después de TT de 400, 700 y 1000 °C.	47
Figura 3. 15	Espectros de FL de una película crecida a 100 °C, antes y después de TT de 400, 700 y 1000 °C.	47
Figura 3. 16	Espectros de FL de una película crecida a 150 °C, antes y después de TT de 400, 700 y 1000 °C.	48
Figura 3. 17	Espectros de FL de una película crecida a 200 °C, antes y después de TT de 400, 700 y 1000 °C.	48
Figura 3. 18	Espectros de FL de una película crecida a 250 °C, antes y después TT de 400, 700 y 1000 °C.	49
Figura 3. 19	Espectros de FL de una película crecida a 300 °C, antes y después de TT de 400, 700 y 1000 °C.	49
Figura 3. 20	Espectros de FL de una película crecida a 350 °C, antes y después de TT de 400, 700 y 1000 °C.	50
Figura 3. 21	Posición del pico máximo de FL de películas depositadas con TS entre 150 y 350 °C, antes y después de TT.	51
Figura 3. 22:	(a) Micrografía de HRTEM de una película de SiN _x después de tratamiento térmico, los pequeños puntos oscuros corresponden a Si-nc. (b) Micrografía de HRTEM de la muestra sin tratamiento térmico.	53

Introducción

Hoy en día, el silicio es el semiconductor más usado en la industria de la microelectrónica,¹⁻³ actualmente más del 95 % de los dispositivos semiconductores y circuitos integrados usados en toda clase de dispositivos electrónicos, y alrededor de más del 80 % de las celdas solares están fabricados de silicio cristalino, poli cristalino o amorfo. Sin embargo, no ocurre lo mismo para la industria de la optoelectrónica a causa de que el silicio es un pésimo emisor de luz, debido a que en su estado cristalino tiene una brecha energética indirecta con un valor de 1.12 eV,⁴ dando como resultado una recombinación electrón-hueco después de la excitación que es básicamente no radiativa, y la ineficiente recombinación radiativa ocurre en el rango del infrarrojo del espectro electromagnético.⁵ Por estas razones, para hacer láseres y dispositivos de comunicaciones de alta velocidad, los científicos han optado por semiconductores más complejos, como lo son el arseniuro de galio o el fosfuro de indio; esos semiconductores son buenos emisores de luz, pero son más costosos y más difíciles de integrar en microchips que el silicio.

Sin embargo, desde la observación de alta luminiscencia a temperatura ambiente en el silicio poroso,⁶ muchos grupos de investigación se han dedicado al estudio de la emisión de luz a partir de silicio con el propósito de desarrollar dispositivos electroluminiscentes basado totalmente en silicio compatibles con la tecnología de fabricación del silicio que existe actualmente;^{2,3,6-9} sin embargo, se ha descartado su posible integración en la microelectrónica debido a problemas estructurales que lo vuelven en extremo frágil y poco resistente a los diversos tratamientos, tanto térmicos como químicos, necesarios para la fabricación de dispositivos micro electrónicos . Se ha especulado que si un láser hecho totalmente de silicio fuera desarrollado e integrado en un microchip de silicio, se revolucionarían las computadoras haciéndolas más rápidas y eficientes, al sustituir las actuales conexiones eléctricas con conexiones ópticas, a un costo bastante razonable.^{3,7,8}

Como se menciona anteriormente, el silicio cristalino en bulto es un pésimo emisor de luz, pero cuando se encuentra en forma de estructuras de dimensiones nano métricas como

nano cúmulos (Si-nc),¹⁰⁻¹² nano alambres (Si-na),^{13,14} súper redes,^{15,16} o pozos multicuánticos,^{17,18} el silicio es capaz de emitir luz intensa en el espectro visible. Diversos mecanismos de emisión han sido propuestos para la explicación de la luminiscencia del silicio a escalas nano métricas, entre los cuales, el modelo de confinamiento cuántico es uno de los más aceptados entre la comunidad científica;^{11,12} además, se ha reportado que las fronteras de las estructuras de silicio nano métricas influye tanto en su energía de emisión como en su intensidad.^{2,12}

En los últimos años, muchos grupos de investigación se han enfocado en el estudio de nano cúmulos de silicio embebidos en una matriz aislante como puede ser carburo de silicio (SiC o SiC_x),^{15,19} óxido de silicio (SiO₂ o SiO_x),²⁰ o nitruro de silicio (Si₃N₄ o SiN_x);²¹⁻²⁴ el confinamiento en tres dimensiones de los nano cúmulos maximiza el corrimiento de la brecha óptica hacia energías mayores comparadas a las del silicio en bulto, y el confinamiento de portadores en el espacio permite la expansión de su función de onda que incrementa de manera significativa las recombinaciones radiativas.²⁵ Una matriz de nitruro de silicio ha sido propuesta como mejor opción para la fabricación de dispositivos electroluminiscentes, esto debido a que posee una menor brecha energética (5.3 eV) que el óxido de silicio (8 eV), lo cual permite una mayor movilidad de portadores en la matriz.^{9,21,26}

Para preparar diversas matrices aislantes con nano cúmulos de silicio embebidos, una gran variedad de técnicas compatibles con la industria de la fabricación de dispositivos de silicio se han sido empleados, tales como: Pulverización iónica o "sputtering",²⁷ implantación de iones,²⁸ ablación laser,²⁹ epitaxia por haces moleculares (MBE),³⁰ depósito por vapor químico mejorado por filamento caliente (HWCVD),^{31,32} depósito por vapor químico de baja presión (LPCVD),^{33,34} o depósito por vapor químico asistido por plasma (PECVD).⁹⁻¹² Una ventaja de la técnica PECVD sobre las demás técnicas es su flexibilidad para la formación de Si-nc en diferentes clases de matrices aislantes; además, la capacidad de depositar películas a baja temperatura, lo cual permite una capacidad de implementación en distintos sustratos con bajos puntos de fusión o en sistemas micro electromecánicos (MEMS).³⁵ A su vez, la técnica de plasma remoto (RPECVD) es

preferida sobre la técnica de plasma directo (PECVD) por diversas ventajas como un mejor control de las reacciones químicas durante el depósito de la película, lo que produce crecimientos con mejores propiedades.³⁶

Para una mejor implementación de las películas de SiN_x a los diversos procesos de la fabricación de sistemas de muy grande escala de integración (VLSI),¹ los cuales requieren diferentes rangos de temperatura para su realización, numerosos estudios sobre la estabilidad de la fotoluminiscencia y la estructura de las películas han sido realizados,^{12,33,37,38} los cuales han mostrado que la fotoluminiscencia cambia a medida que cambia el tamaño, distribución, densidad, pasivación, y grado de cristalinidad de los Si-nc. También se ha reportado que después de tratamientos térmicos, la matriz de SiN_x puede verse modificada al tener una desorción de especies como hidrógeno o cloro, lo cual también puede modificar la fotoluminiscencia de las películas.^{12,39}

En el presente trabajo, se depositaron películas de SiN_x con Si-nc embebidos empleando la técnica de RPECVD a diferente temperatura de sustrato, con el objetivo de lograr películas con una estructura y una fotoluminiscencia estable a la menor temperatura posible, para que finalmente puedan ser empleadas en la fabricación de dispositivos electroluminiscentes en una amplia gama de materiales y estructuras. Posteriormente, tratamientos térmicos a múltiples temperaturas se realizaron a las películas para observar su estabilidad en la estructura y en la FL, con el objetivo de determinar las condiciones de temperatura que den como resultado películas más estables y aptas para someterse a los diferentes procesos de fabricación de sistemas VLSI que requieran altas temperaturas, sin que se degrade su estructura y su fotoluminiscencia.

Bibliografía y referencias.

- ¹ S.M. Sze, *VLSI TECHNOLOGY* (John Wiley & Sons, Ltd, New York, 2003).
- ² J.C. Alonso, G. Santana, A. Benami, and B.M. Monroy, *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.* **1** (2011).
- ³ L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, and F. Priolo, *Nature* **408**, 440 (2000).
- ⁴ S.M. Sze and K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition - Simon M. Sze, Kwok K. Ng* (John Wiley & Sons, Ltd, New York, 2007).
- ⁵ S.S. Iyer and Y.-H. Xie, *Science* **260**, 40 (1993).
- ⁶ L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- ⁷ L. Canham, *Nature* **408**, 411 (2000).
- ⁸ G.T. Reed, *Nature* **427**, 595 (2004).
- ⁹ J.C. Alonso, F. a. Pulgarín, B.M. Monroy, A. Benami, M. Bizarro, and A. Ortiz, *Thin Solid Films* **518**, 3891 (2010).
- ¹⁰ A. Rodriguez, J. Arenas, and J.C. Alonso, *J. Lumin.* **132**, 2385 (2012).
- ¹¹ T.-W. Kim, C.-H. Cho, B.-H. Kim, and S.-J. Park, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 123102 (2006).
- ¹² M. Molinari, H. Rinnert, and M. Vergnat, *J. Appl. Phys.* **101**, 123532 (2007).
- ¹³ A.R. Guichard, R.D. Kekatpure, M.L. Brongersma, and T.I. Kamins, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **78**, 235422 (2008).
- ¹⁴ Y. Zhao, J. Zhou, L. Zheng, C. Zhong, L. V. Wrensford, and K. Chan, *Mater. Res. Bull.* **48**, 89 (2013).

- ¹⁵ Y. Kurokawa, S. Tomita, S. Miyajima, A. Yamada, and M. Konagai, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **46**, L833 (2007).
- ¹⁶ M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, and J. Bläsing, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 661 (2002).
- ¹⁷ W.-X. Hu, B.-W. Cheng, C.-L. Xue, G.-Z. Zhang, S.-J. Su, Y.-H. Zuo, and Q.-M. Wang, *Chinese Phys. B* **21**, 017805 (2012).
- ¹⁸ V. Calvo, D. Sotta, H. Ulmer, E. Hadji, N. Magnea, F. Dumont, H. Moriceau, C. Hernandez, and Y. Campidelli, *Opt. Mater. (Amst.)* **17**, 107 (2001).
- ¹⁹ G. Wen, X. Zeng, X. Wen, and W. Liao, *J. Appl. Phys.* **115**, 164303 (2014).
- ²⁰ Z.T. Kang, B. Arnold, C.J. Summers, and B.K. Wagner, *Nanotechnology* **17**, 4477 (2006).
- ²¹ B.H. Kim, C.H. Cho, T.W. Kim, N.M. Park, G.Y. Sung, and S.J. Park, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 091908 (2005).
- ²² M. Molinari, H. Rinnert, and M. Vergnat, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3499 (2000).
- ²³ A. Benami, G. Santana, A. Ortiz, A. Ponce, D. Romeu, J. Aguilar-Hernandez, G. Contreras-Puente, and J.C. Alonso, *Nanotechnology* **18**, 155704 (2007).
- ²⁴ X. Chen and P. Yang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **25**, 5410 (2014).
- ²⁵ P. Trwoga, A. Kenyon, and C. Pitt, *J. Appl. Phys.* **83**, 3789 (1998).
- ²⁶ N.-M. Park, T.-S. Kim, and S.-J. Park, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2575 (2001).
- ²⁷ O. Debieu, R.P. Nalini, J. Cardin, X. Portier, J. Perrière, and F. Gourbilleau, *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 31 (2013).
- ²⁸ R.J. Walters, J. Kalkman, A. Polman, H. a. Atwater, and M.J. a De Dood, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, 2 (2006).

- ²⁹ R. Intartaglia, K. Bagga, M. Scotto, A. Diaspro, and F. Brandi, *Opt. Mater. Express* **2**, 510 (2012).
- ³⁰ Y. Ishikawa, N. Shibata, and S. Fukatsu, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2249 (1996).
- ³¹ A. K. Panchal and C.S. Solanki, *J. Cryst. Growth* **311**, 2659 (2009).
- ³² A. K. Panchal and C.S. Solanki, *Thin Solid Films* **517**, 3488 (2009).
- ³³ F. Komarov, L. Vlasukova, I. Parkhomenko, O. Milchanin, A. Mudryi, A. Togambaeva, and O. Korolik, *Thin Solid Films* **579**, 110 (2015).
- ³⁴ S. a Cabañas-Tay, L. Palacios-Huerta, J. a Luna-López, M. Aceves-Mijares, S. Alcántara-Iniesta, S. a Pérez-García, and A. Morales-Sánchez, *Semicond. Sci. Technol.* **30**, 065009 (2015).
- ³⁵ B. Sain and D. Das, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3881 (2013).
- ³⁶ A. López-Suárez, J. Fandiño, B.M. Monroy, G. Santana, and J.C. Alonso, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **40**, 3141 (2008).
- ³⁷ L. Jiang, X. Zeng, and X. Zhang, *J. Non. Cryst. Solids* **357**, 2187 (2011).
- ³⁸ X. Zeng, W. Liao, G. Wen, X. Wen, and W. Zheng, *J. Appl. Phys.* **115**, 154314 (2014).
- ³⁹ H. Shirai, Y. Fujimura, and S. Jung, *Thin Solid Films* **407**, 12 (2002).

Capítulo 1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Hacer un estudio de la fotoluminiscencia (FL) y la estructura de películas delgadas de Nitruro de silicio (SiN_x), en función de la variación de la temperatura de depósito de la película de SiN_x con Si-nc y de diversos tratamientos térmicos requeridos para su incorporación en estructuras electroluminiscentes (EL).

1.2. Objetivos específicos

- Depositar películas delgadas de SiN_x mediante la técnica de RPECVD y obtener fotoluminiscencia en el espectro visible.
- Estudiar los cambios en la PL y en la estructura de las películas, producidas por diferentes temperaturas de depósito y distintos tratamientos térmicos.
- Determinar las condiciones adecuadas de temperatura para optimizar y estabilizar la PL de las películas, y poder incorporarlas en diversas estructuras EL.

Capítulo 2. Desarrollo experimental

La metodología seguida en la realización de este trabajo de tesis se separa en dos partes: Depósito y Caracterización de películas delgadas variando determinados parámetros. En este capítulo se reportan los métodos, los principios básicos de las técnicas de caracterización, las especificaciones y modelos de los equipos de instrumentación usados en este trabajo.

2.1. Depósito de películas delgadas

2.1.1. Sistema de depósito por vapor químico asistido por plasma remoto (RPECVD)

Todas las películas delgadas empleadas durante el desarrollo de este trabajo se depositaron usando un sistema RPECVD. El sistema fue diseñado en el Instituto de Investigaciones de Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (IIM-UNAM) y fue fabricado por la compañía MV-Systems Inc. (Colorado, USA). Este sistema se muestra esquemáticamente en la figura 2.1 y consiste en una cámara de depósito de vacío de 26500 cm³ de volumen que contiene un calentador de nitruro de boro, acoplado a un controlador proporcional integrativo derivativo de temperatura y capaz de alcanzar temperaturas de sustrato desde ambiente hasta 700 °C. La parte superior de la cámara consiste en un tubo de cuarzo de 10.6 cm de diámetro y 20 cm de alto, rodeado por una bobina de cobre con enfriamiento de agua, que es responsable de la transferencia de potencia (desde 0 hasta 500 watts) de la fuente de radiofrecuencia (que opera a 13.56 MHz) hacia el plasma. El sistema de vacío de la cámara es capaz de proveer una presión base de hasta 10⁻⁶ torr, este sistema está conformado por un arreglo de una bomba de émbolos rotativos (bomba roots) y una bomba mecánica conectadas en serie a la cámara de reacción. Este sistema de bombeo está a su vez conectado en paralelo a la cámara de reacción mediante una válvula de compuerta a una bomba turbo-molecular en serie con

una bomba mecánica. La presión en la cámara es ajustable en el rango de 10^{-6} - 10^{-2} torr mediante una válvula de mariposa operada por un controlador proporcional automático. El sistema también cuenta con una cámara de introducción de muestras que permite mantener vacío dentro de la cámara de depósito mientras se introduce o se extrae el sustrato del sistema. La introducción de los gases a la cámara se realiza por medio de cuatro ductos de acero inoxidable, dos se encuentran en la parte superior del tubo de cuarzo, y los otros dos se encuentran a un costado y por debajo del tubo de cuarzo, conectados a dos anillos dispersores ubicados a 10 cm sobre el porta sustrato.

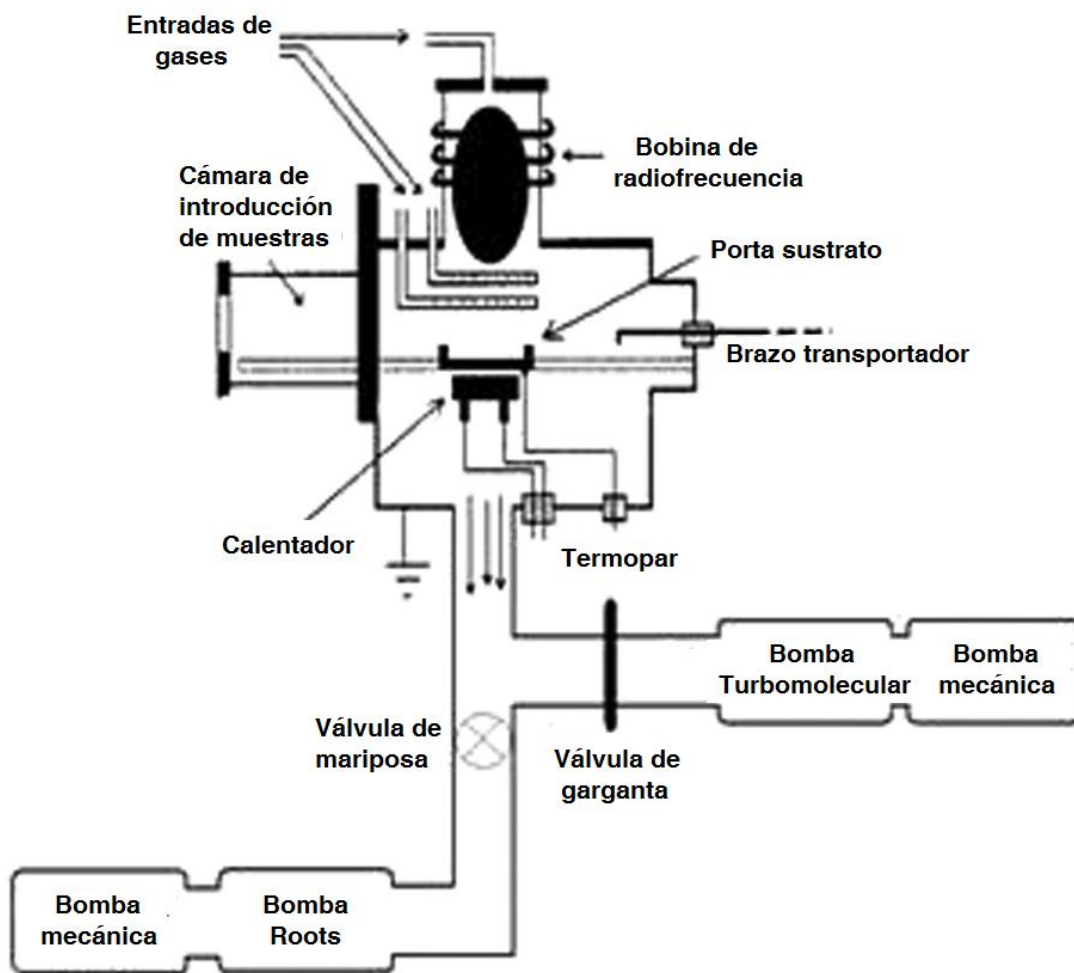


Figura 2. 8: Diagrama esquemático del sistema RPECVD.¹

2.1.2. Preparación de sustratos

Una preparación adecuada de los sustratos sirve para la eliminación de impurezas y contaminantes que se pueden producir en las muestras por su manipulación o exposición al ambiente. Es fundamental tener la mayor limpieza posible para la obtención de resultados más confiables.

Para este trabajo se emplearon dos tipos de sustratos: 1. Obleas de silicio monocristalino de baja resistividad (5-10 $\Omega \cdot \text{cm}$) tipo p (1 o 0) y 2. Placas de cuarzo.

Para la preparación de las obleas de silicio se siguieron los siguientes pasos: a) Se cortaron las obleas de silicio en cuatro partes iguales o en pequeños cuadrados de 1 cm de lado aproximadamente. b) previo al depósito, el sustrato se sumergió durante dos minutos en "solución P"² para remover la capa nativa de óxido de silicio en la superficie de la oblea, c) los sustratos se enjuagaron con agua desionizada para remover la "solución P" sobrante y d) se secaron los sustratos mediante un soplado de nitrógeno presurizado de alta pureza.

La preparación de los sustratos de cuarzo se realizó de la siguiente manera: a) Corte de las placas de cuarzo en pequeños cuadrados de 1 cm de lado, b) una serie de lavados ultrasónicos de 5 minutos de tricloroetileno, metanol, acetona y metanol nuevamente, y c) secado del sustrato mediante un soplado de nitrógeno presurizado de alta pureza.

2.1.3. Parámetros de depósito

Todos los depósitos realizados durante este trabajo se realizaron por medio de la técnica de RPECVD, con una mezcla de gases de SiCl_2H_2 , H_2 , NH_3 y Ar con flujos de 5, 20, 200 y 75 sccm respectivamente, una presión de depósito de 300 mtorr y una potencia de plasma de 150 watts. Es importante mencionar que se realizaron numerosos depósitos para seleccionar las muestras analizadas en el presente trabajo debido a factores como la afinación del procedimiento de uso del RPECVD, el aprendizaje de la correcta utilización

de los instrumentos de caracterización, y la observación de reproducibilidad de resultados en las películas. De los cuantiosos depósitos, se seleccionaron dos series de depósitos (serie A y serie B) variando la temperatura de depósito desde 50 a 350 °C en intervalos de 50 °C.

Los depósitos de la serie A se realizaron sobre sustratos de silicio relativamente grandes. El espesor de estas películas delgadas se mantuvo en el orden de 100 nm para evitar efectos de interferencia en las mediciones de fotoluminiscencia en películas con espesores grandes,¹ y para que éstas sean congruentes entre los diferentes depósitos. Las pruebas que se realizaron a estas películas delgadas son: a) Elipsometría de nulidad, b) espectroscopía de fotoluminiscencia (FL), y c) espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS).

Los depósitos de la serie B se realizaron sobre dos sustratos simultáneamente, un sustrato de silicio y otro sustrato de cuarzo, ambos cuadrados de 1 cm de lado aproximadamente. El espesor de estas películas delgadas se mantuvo en el orden de 250 a 300 nm. Las pruebas realizadas en películas depositadas en sustratos de silicio son a) Elipsometría de nulidad y b) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Las películas depositadas en sustratos de cuarzo se usaron para realizar pruebas de Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-VIS).

Dentro del presente trabajo también se realizó la preparación de muestras para su observación mediante Microscopía de Transmisión de Electrones de Alta Resolución (HRTEM), primero de forma manual empleando un trípode pulidor SBT modelo 590TEM, y posteriormente un erosionador de iones GATAN modelo 691. Sin embargo, no fue posible obtener buenas micrografías debido a la contaminación de las muestras preparadas.

2.1.4. Tratamientos térmicos (TT)

Después del depósito, los sustratos de la serie A se cortaron en cuatro muestras de aproximadamente igual tamaño, tres de estas muestras recibieron cada una un tratamiento térmico en un tubo de cuarzo y una temperatura de tratamiento 400, 700 o 1000 °C durante 30 minutos y con un flujo de N₂ de 150 unidades arbitrarias, mientras que la cuarta muestra se conservó como referencia sin tratamiento térmico. Se realizaron pruebas de elipsometría de nulidad y espectroscopía de FL a todas las muestras, antes y después de realizar los tratamientos térmicos. La prueba de XPS sólo se realizó a las muestras sin tratamiento térmico debido a que no se tuvo total acceso al equipo de XPS perteneciente a otra entidad.

De las muestras de la serie B, sólo las películas de sustratos de Silicio recibieron tratamientos térmicos con las mismas condiciones de la serie A, pruebas de FTIR se realizaron a estas películas antes y después de cada tratamiento térmico, pruebas de elipsometría por nulidad solo se realizaron a las películas sin tratamiento térmico.

2.2. Técnicas de caracterización de películas delgadas

2.2.1. Elipsometría de nulidad

La elipsometría es una técnica óptica no destructiva que usa el cambio en el estado de polarización de la luz cuando ésta se refleja, y se usa para la caracterización en sitio y en tiempo real de superficies, interfaces y películas delgadas. En esta técnica, un haz colimado de luz monocromática o casi monocromática y polarizada en un estado conocido, incide en la superficie de una muestra a examinar, y se analiza el estado de polarización de la luz reflejada.³

La elipsometría se usa predominantemente para determinar el espesor de películas delgadas dieléctricas en sustratos absorbentes y constantes ópticas de películas o sustratos. Esta técnica no mide las propiedades de la muestra directamente, más bien mide ciertas propiedades ópticas de las cuales se derivan el espesor y otros parámetros de la muestra.⁴

Un esquema de un elipsómetro se muestra en la figura 2.2. Un haz colimado de luz monocromática o casi monocromática con polarización circular o sin polarizar (luz natural) proveniente de una fuente L y con un ángulo de incidencia θ , pasa a través de una sección de polarización que consiste en un polarizador lineal P y un retardador lineal o compensador C. Un haz de luz con polarización elíptica emerge de la sección de polarización del instrumento, dicho estado de polarización se controla por la posición azimutal del polarizador y el compensador alrededor del eje del haz. La muestra (película sobre el sustrato de silicio) bajo investigación actúa como un sistema óptico S que tiene eigenpolarizaciones lineales y ortogonales a lo largo de los ejes ortogonales "p" paralelo al plano de incidencia, y "s" perpendicular al plano de incidencia. La reflexión en la muestra modifica entonces el estado de polarización del haz de luz incidente cuando dicho estado es diferente de alguna de sus eigenpolarizaciones. El estado de polarización modificado del haz de luz reflejado por la muestra se analiza en la siguiente sección del sistema, que consiste en un analizador lineal A y en un fotodetector D. El fotodetector mide el flujo de luz después de que el haz ha viajado secuencialmente por el polarizador, compensador, sistema y analizador (PCSA).

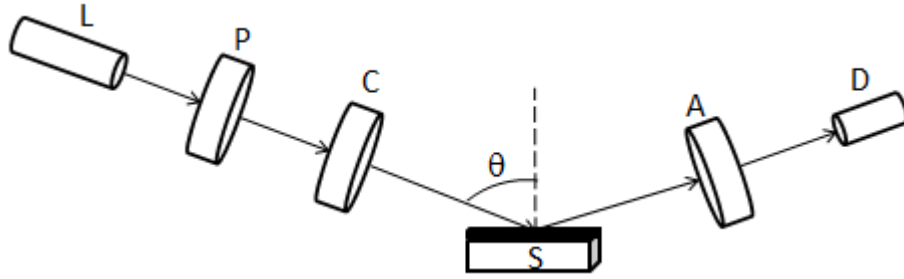


Figura 2. 9: Esquema de un elipsómetro PCSA.⁵

La luz es una onda electromagnética con componentes de campo magnético y eléctrico perpendiculares entre sí y al eje de propagación de la onda. La polarización de la luz es definida por la orientación y la fase del vector de campo eléctrico. El campo eléctrico total consiste en una componente paralela E_p y en una componente vertical E_s .⁴ Los coeficientes de reflexión son:

$$R_p = \frac{E_p(\text{reflejado})}{E_p(\text{incidente})} = |R_p|e^{j\delta_p}, \quad R_s = \frac{E_s(\text{reflejado})}{E_s(\text{incidente})} = |R_s|e^{j\delta_s} \quad (2.1)$$

Donde $j = \sqrt{-1}$. Dichos coeficientes no son medibles por separado, sin embargo la razón compleja de los coeficientes de reflexión " ρ ", definida por los coeficientes de reflexión R_p y R_s , o los ángulos elipsométricos Ψ y Δ , es medible:⁴

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi) e^{j\Delta} \quad (2.2)$$

Los ángulos elipsométricos Ψ (de 0 a 90°) y Δ (de 0 a 360°) son las variables más comúnmente usadas en elipsometría y se definen como:

$$\Psi = \arctan(\rho), \quad \Delta = \delta_p - \delta_s \quad (2.3)$$

La técnica de elipsometría de nulidad se basa en encontrar un conjunto de ángulos azimutales para el polarizador, compensador y analizador (P, C, A) de modo que el flujo de luz que llega al detector se haya extinguido (o sea de la mínima intensidad posible).

Dichos ángulos azimutales se relacionan con los ángulos elipsométricos mediante la siguiente ecuación.⁵

$$\tan(\psi) e^{j\Delta} = \tan A \frac{\tan C + \rho_C \tan(P - C)}{\rho_C \tan C \tan(P - C) - 1} \quad (2.4)$$

Donde ρ_C es la transmitancia compleja relativa del compensador. Una simplificación se puede obtener para un compensador de un cuarto de onda (con $\rho_C = j$) poniendo el valor del azimutal en $C = \pi/4$, de la ecuación 2.4 se obtiene:

$$\rho = -\tan A e^{-j2(P - \frac{\pi}{4})} \quad (2.5)$$

Sean P_1 y A_1 un conjunto de ángulos de nulidad, existe un par asociado P_2 y A_2 que representa otros ángulos de nulidad con los mismos coeficientes de extinción:⁵

$$P_2 = P_1 + \frac{\pi}{2}, \quad A_2 = \pi - A_1 \quad (2.6)$$

Entre las aplicaciones más importantes de la elipsometría se encuentran las medidas de espesor e índice de refracción de películas delgadas en sustratos semiconductores. Con esta técnica ha sido posible medir películas tan delgadas como 1 nm. Las medidas de elipsometría tienen una naturaleza cíclica, donde Ψ y Δ son funciones cíclicas del espesor de la película y se repiten para el espesor de la película de un ciclo completo "d":⁴

$$d = \frac{\lambda}{2 \sqrt{n_1^2 - \sin^2 \theta}} \quad (2.7)$$

Donde n_1 es el índice de refracción de la película, λ la longitud de onda del haz de luz de la fuente y θ el ángulo de incidencia. Debido a esto, para películas más gruesas que el espesor de ciclo completo d , se debe tener conocimiento independiente del espesor de la película para que sea posible medir su espesor.⁴

En el presente trabajo, se empleó la técnica de elipsometría de nulidad para la obtención del índice de refracción y del espesor de las películas analizadas. Las pruebas fueron realizadas con un elipsómetro Gaertner L117, el cual cuenta con un láser de helio-neón con una longitud de onda $\lambda = 632.8$ nm y un ángulo de incidencia $\theta = 70^\circ$.

2.2.2. Espectroscopía de fotoluminiscencia (FL)

La luminiscencia es el proceso de emisión de luz espontánea que ocurre en materiales sólidos cuando los electrones de un átomo en estados excitados caen a un estado de menor energía. La fotoluminiscencia se define como la re emisión de luz después de que el material absorbió fotones con mayor energía que la de su brecha energética " E_g ".⁶

El diagrama de bandas para un material de banda directa del proceso de fotoluminiscencia se muestra en la figura 2.3, los fotones son absorbidos de una fuente de excitación como un láser o una lámpara, este proceso inyecta electrones en la banda de conducción (BC) y huecos en la banda de valencia (BV). Esto es posible si la frecuencia de la fuente " ν_L " se escoge de modo que $h\nu_L$ es mayor que E_g ,⁶ donde " h " es la constante de Plank.

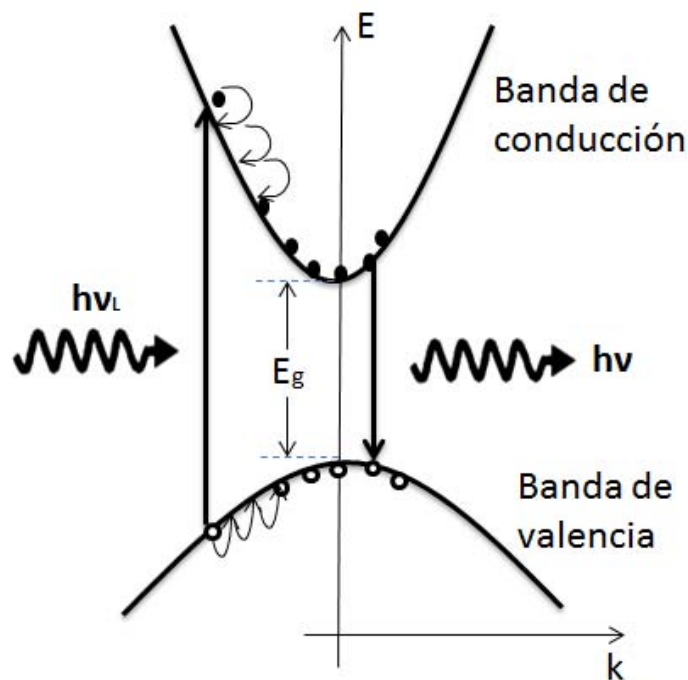


Figura 2. 10: Diagrama de bandas del proceso de fotoluminiscencia en un material de banda directa.⁶

En la figura 2.3 se observan electrones en estados de alta energía dentro de la BC dando pasos a estados de menor energía, los electrones en altos niveles energéticos pueden

perder su energía muy rápidamente emitiendo fonones, cada paso corresponde a la emisión de un fonón con la energía y el momento correcto para satisfacer las leyes de conservación. Este proceso electrón-fonón ocurre en un lapso del orden de 10^{-13} segundos, que es mucho más rápido que los tiempos de vida radiativos que son del orden de nanosegundos, lo que permite a los electrones relajarse hasta los niveles mínimos de la BC antes de que tengan oportunidad de emitir fotones. El mismo proceso ocurre con los huecos en la BV.

Después de que los electrones y los huecos se han relajado tanto como pueden mediante la emisión de fonones, los electrones deben esperar en el mínimo de la BC y los huecos en el máximo de la BV, hasta que ellos puedan recombinarse de manera radiativa mediante la emisión de un fotón; o de maneras no radiativas como son: a) La recombinación Shockley-Read-Hall, donde el electrón que se recombina hace primero una transacción de la banda de conducción a un nivel de energía permitido en la brecha prohibida, y posteriormente una segunda transacción de dicho nivel a la banda de valencia b) o la recombinación de Auger, en la que el electrón libera su energía en exceso dándola a otro electrón en forma de energía cinética.⁴

En este trabajo, la obtención de los espectros de luminiscencia de 350 a 800 nm con una resolución de 1 nm se llevó a cabo en un cuarto oscuro montado sobre una mesa óptica para evitar vibraciones mecánicas y a temperatura ambiente, usando como fuente de excitación un láser He-Cd marca Kimmon de 325 nm de longitud de onda y 25 mW de potencia sin lentes de enfoque, con una incidencia de 45° sobre la muestra. Las mediciones de fotoluminiscencia se realizaron usando una fibra óptica externa perpendicular a la muestra y conectada a un espectrofluorómetro marca Fluoromax-Spex. En la figura 2.4 se muestra el arreglo utilizado en este trabajo para obtener los espectros de fotoluminiscencia.

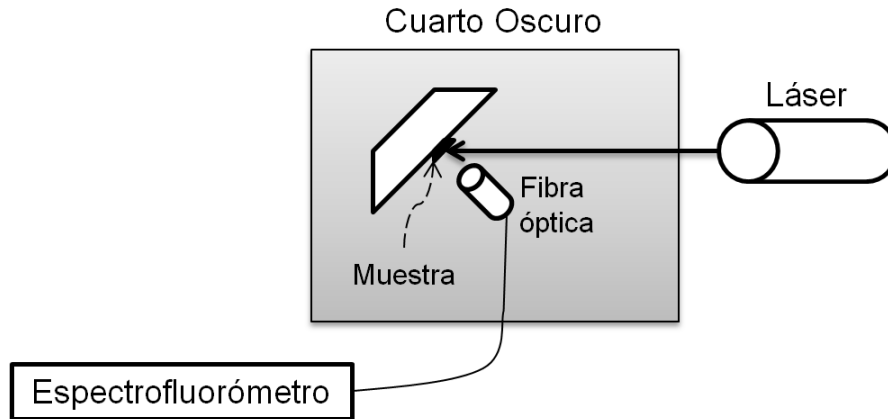


Figura 2. 11: Arreglo utilizado para la obtención de los espectros de fotoluminiscencia.

2.2.3. Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis)

Un espectrofotómetro UV-Vis obtiene un espectro en la región visible y UV como una gráfica de longitudes de onda de radiaciones absorbidas contra la intensidad de la absorción en un medio homogéneo en términos de absorbancia "A", expresada mediante la siguiente ecuación:⁷

$$\log \frac{I_0}{I} = A \quad (2. 8)$$

Donde "I₀" es la intensidad de la radiación incidente, y "I" es la intensidad de la radiación transmitida a través del medio. El espectro de absorción UV-Vis se origina por transiciones electrónicas dentro del material, estas transiciones involucran la promoción de electrones de valencia de un estado base a un estado de mayor energía y son causadas por la absorción de energía radiativa en las regiones UV y visible del espectro electromagnético.⁷

Un espectrofotómetro UV-Vis compara la intensidad de la radiación transmitida con la intensidad de la radiación UV-Vis incidente. La mayoría de los espectrofotómetros UV-Vis son instrumentos de doble haz, un diagrama esquemático de este tipo de sistema se muestra en la figura 2.5. La fuente de luz está compuesta por una lámpara de deuterio como fuente de radiación en la región UV (180-400 nm), y una lámpara con filamento de

tungsteno se usa para las mediciones de absorbancia en la región visible (400-800 nm). Un monocromador permite dispersar el haz de luz proveniente de la lámpara en sus diferentes longitudes de onda y permite el paso de sólo un haz con determinada longitud de onda, el haz dispersado es dividido por el divisor de haz en dos rayos paralelos de igual intensidad; uno pasa a través de una cámara que contiene la muestra y el otro pasa por otra cámara idéntica que contiene la referencia. Cada cámara tiene detectores que generan un voltaje proporcional a la intensidad de la luz que choca con ellos. De estos voltajes se obtienen datos que son procesados electrónicamente para obtener el espectro UV-Vis de la muestra.

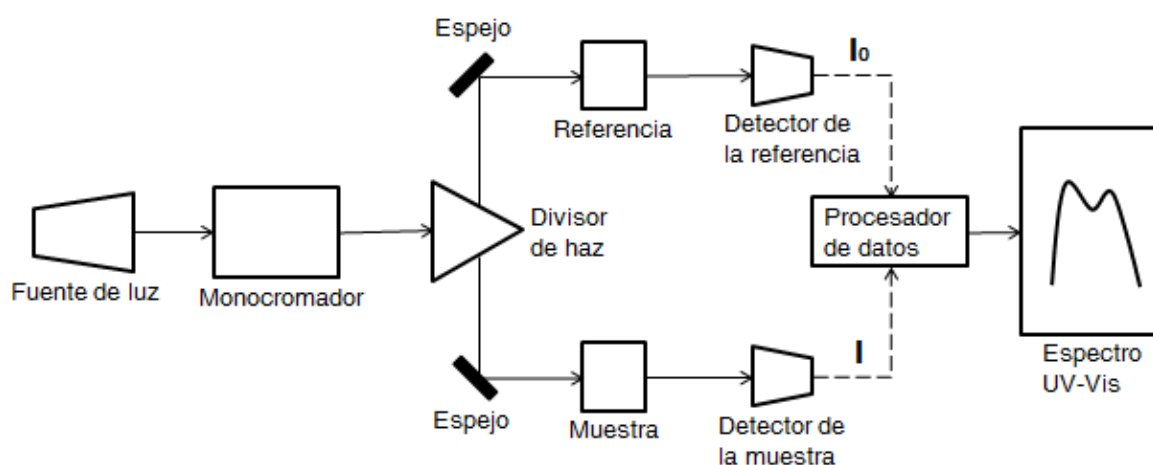


Figura 2. 12: Diagrama esquemático de un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz.⁷

Para este trabajo se obtuvieron espectros de transmitancia de muestras con sustrato de cuarzo en un rango de 190 a 1100 nm con una resolución de 1 nm, usando un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz PerkinElmer modelo LAMBDA 35.

2.2.4. Espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS)

La técnica de XPS es ampliamente usada para investigar la composición química de superficies. El espectro se obtiene como una gráfica del número de electrones detectados por intervalo de energía contra su energía cinética. Cada elemento tiene su espectro

único, y el espectro de una mezcla de elementos es aproximadamente la suma de los picos de los elementos constituyentes.

El análisis de superficies por XPS involucra irradiar en vacío la superficie con rayos X monocromáticos Mg K α (1253.6 eV), Al K α (1486.6 eV), o Al K α (1487.7 eV). Estos fotones tienen una capacidad de penetración limitada en el orden de 1 a 10 nm en sólidos, e interactúan con átomos en la región de superficie causando que haya electrones emitidos por efecto fotoeléctrico⁸. En la figura 2.6 se muestra el proceso electrónico en la técnica de XPS.

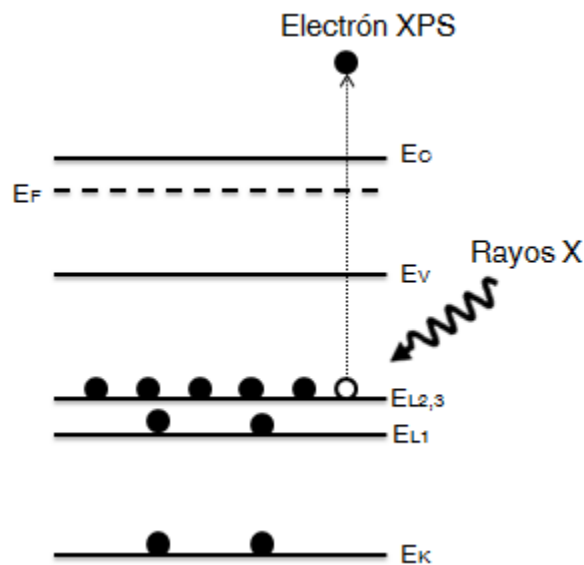


Figura 2. 13: Proceso electrónico en XPS.⁴

Electrones pueden ser emitidos de cualquier orbital con una emisión de fotones de rayos X que excedan la energía de enlace "E b ". La energía del electrón emitido medida en el espectrofotómetro "E $_{sp}$ " está relacionada con E b , referida a la energía de Fermi "E F " mediante la siguiente ecuación.⁴

$$E_b = h\nu - E_{sp} - \phi_{sp} \quad (2.9)$$

Donde $h\nu$ es la energía de los rayos X y ϕ_{sp} es la función de trabajo del espectrofotómetro (3 a 4 eV)⁴. Debido a que cada elemento tiene un conjunto único de energías de enlace, la XPS puede ser usada para identificar y determinar la concentración de los elementos en la

superficie. Las variaciones en las energías de enlace de los elementos (corrimientos químicos) surgen de las diferencias en los potenciales químicos y la polarizabilidad de compuestos, estos corrimientos químicos pueden ser usados para identificar el estado químico de los materiales analizados.⁸

Para este trabajo de investigación, la caracterización por XPS de películas delgadas se realizó con un instrumento marca VG Microtech Multilab ESCA modelo 2000.

2.2.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja es una técnica basada en las vibraciones de los átomos de un enlace. Un espectro infrarrojo se obtiene comúnmente al pasar radiación a través de una muestra y determinando qué fracción de la radiación es absorbida a una particular energía, y la energía a la que algún pico en un espectro de absorción aparece corresponderá a la frecuencia de una vibración de una molécula de la muestra.⁹

La espectroscopía FTIR se fundamenta en la relación por medio de la transformada de Fourier entre un interferograma y su espectro, pero no fue hasta la llegada de las computadoras y el algoritmo de la transformada rápida de Fourier que la interferometría comenzó a ser aplicada en medidas espectroscópicas en la década de 1970.⁴

El componente óptico básico de un FTIR es el interferómetro de Michelson mostrado en la figura 2.7. La energía colimada de una fuente de radiación en el infrarrojo medio es dirigida a través de un divisor de haz. Un divisor de haz ideal reflejará el 50 % de la luz incidente y transmitirá el 50 % restante, creando así dos trayectorias ópticas. En una trayectoria, el haz se refleja en un espejo de posición fija de regreso al divisor, donde éste se refleja parcialmente a la fuente y parcialmente transmitido y enfocado en el detector. En la otra trayectoria del interferómetro, el haz también se refleja, esta vez por un espejo móvil que puede ser movido hacia atrás y hacia adelante. El haz del espejo

móvil también se refleja de regreso al divisor de haz, donde también se transmite parcialmente de vuelta a la fuente y parcialmente reflejado al detector.¹⁰

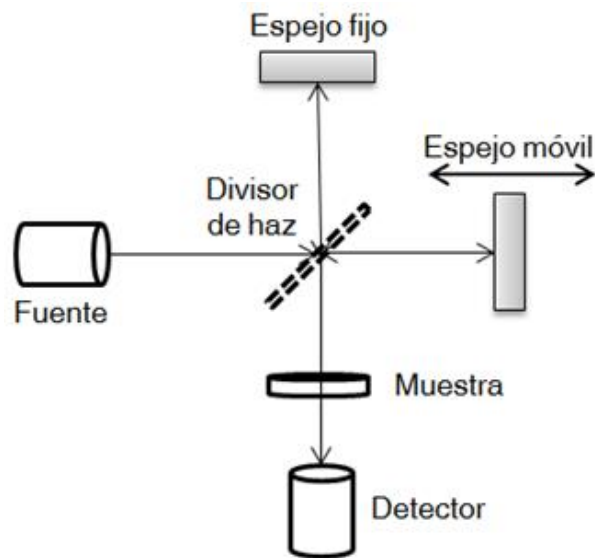


Figura 2. 14: Diagrama esquemático de un interferómetro de Michelson.¹⁰

La energía que llega al detector es la suma de los haces de cada trayectoria. Si la distancia del centro del divisor de haz al espejo fijo es igual a la distancia del divisor de haz al espejo móvil, entonces ambos haces habrán viajado distancias iguales. Cuando el espejo móvil se desplaza, la longitud de las trayectorias se vuelve diferente. La diferencia de las trayectorias se conoce como retardo óptico y se representa con el símbolo "δ". Se puede ver que si el espejo móvil se desplaza una distancia "x", el retardo es $\delta=2x$.

Considerando la señal de salida en el detector cuando la fuente está emitiendo una única frecuencia "λ", el interferograma resultante consiste en una serie de máximos y mínimos debido a interferencias destructivas y constructivas, y puede describirse como una onda cosenoidal infinita definida por la siguiente ecuación.¹⁰

$$I(\delta) = B(\nu) \cos\left(2\pi \frac{\delta}{\lambda}\right) \quad (2.10)$$

Donde $I(\delta)$ es la intensidad del detector de señales en función del retardo óptico, y $B(\nu)$ es la intensidad de luminosidad de la fuente en función de la frecuencia. En FTIR es más

conveniente expresar la longitud de onda en términos de su frecuencia correspondiente, si $\nu=1/\lambda$ (vector de onda) entonces la ecuación 2.10 queda de la siguiente manera:

$$I(\delta) = B(\nu) \cos(2\pi\delta\nu) \quad (2.11)$$

Cuando la fuente emite más de una frecuencia, el interferograma resultante puede ser definido matemáticamente como la suma de las ondas cosenoidales de todas las frecuencias presentes en la fuente:

$$I(\delta) = \sum_{\nu_1}^{\nu_n} B(\nu_i) \cos(2\pi\delta\nu_i) \quad (2.12)$$

La típica fuente infrarroja se considera usualmente como un cuerpo negro que produce radiación a frecuencias continuas, entonces la sumatoria de la ecuación 2.12 ahora es remplazada por una integral:

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi\delta\nu) d\nu \quad (2.13)$$

Si se conoce la ecuación matemática del interferograma en función del retardo óptico $I(\delta)$, entonces es posible calcular su espectro correspondiente usando la transformada de Fourier. La expresión para calcular la intensidad del espectro en función del vector de onda "B(ν)" es:¹⁰

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta \quad (2.14)$$

En el presente estudio, la caracterización de FTIR se realizó con un espectrómetro marca Nicolet modelo 205, en la región de 4000-400 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} .

2.3. Bibliografía y referencias del Capítulo 2

¹ A. Rodríguez-Gómez, A. García-Valenzuela, E. Haro-Poniatowski, and J.C. Alonso-Huitrón, *J. Appl. Phys.* **113**, 233102 (2013).

² A. López-Suárez, J. Fandiño, B.M. Monroy, G. Santana, and J.C. Alonso, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **40**, 3141 (2008).

³ M. Bass, *Handbook of Optics, Volume I: Geometrical and Physical Optics, Polarized Light, Components and Instruments: Third Edition*, Chapter 16: "Ellipsometry" (McGraw-Hill Professional, 1996).

⁴ D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization: Third Edition*, Chapter 10: "Optical characterization" (John Wiley and Sons, 2005).

⁵ R.M.A. Azzam and N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland Pub. Co., 1977).

⁶ M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Chapter 5: "Luminescence" (Oxford University Press, 2001).

⁷ L.D.S. Yadav, *Organic Spectroscopy*, Chapter 2: "Ultraviolet (UV) and Visible Spectroscopy" (Springer Science+Business Media Dordrecht, 2005).

⁸ J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, and K.D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Chapter 1: "X-Ray Photoelectron Spectroscopy" (Perkin-Elmer Corporation, 1979).

⁹ B.H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Chapter 3: "Spectral Analysis" (John Wiley & Sons, Ltd, 2004).

¹⁰ W.D. Perkins, *J. Chem. Educ.* **63**, A5 (1986).

Capítulo 3. Resultados y análisis

El objetivo del presente trabajo es observar los efectos que se pueden producir debido a la temperatura en películas luminiscentes de nitruro de silicio clorado. Los resultados obtenidos durante el desarrollo experimental de esta tesis se presentan en dos partes. La primera parte titulada: "*Propiedades ópticas y caracterización química de películas delgadas de nitruro de silicio clorado depositadas por RPECVD a diferente temperatura de sustrato*", muestra los resultados obtenidos por la influencia de la temperatura de sustrato (TS) durante el depósito. La segunda parte muestra el cambio en las propiedades de las películas delgadas debidas a tratamientos térmicos a diversas temperaturas y lleva como título: "*Efecto de tratamientos térmicos post depósito en la fotoluminiscencia y estructura química de películas delgadas de nitruro de silicio clorado*".

3.1 Propiedades ópticas y caracterización química de películas delgadas de nitruro de silicio clorado depositadas por RPECVD a diferente temperatura de sustrato

Para la fabricación de diversos dispositivos electroluminiscentes basados en nitruro de silicio sobre diversos sustratos con diferentes puntos de fusión, es fundamental tener películas con buenas propiedades luminiscentes y con una estructura estable a la menor temperatura de depósito posible. Para ello se realizó un estudio a películas delgadas depositadas por RPECVD variando la TS de 50 hasta 350 °C en dos series (serie A y serie B) como se menciona en la sección "2.1.3. *Parámetros de depósito*".

Para una mejor obtención de resultados, fue necesario emplear dos series de películas delgadas depositadas con diferente espesor y diferente sustrato debido a que cada prueba arroja mejores resultados a condiciones distintas. Los depósitos sobre sustratos de silicio de la serie B se emplearon para pruebas de FTIR porque éstas son más confiables si se emplean películas con espesor del orden de 200 nm o mayor. Los espectros de fotoluminiscencia pueden presentar efectos de interferencia si las películas son demasiado gruesas, por lo que se usaron los depósitos de la serie A. Para el cálculo de la

brecha óptica de películas delgadas se usaron los depósitos sobre sustratos de cuarzo de la serie B, porque se debe emplear un sustrato con una brecha óptica más grande que la brecha de la película. Las pruebas de XPS se realizaron a las películas de la serie A y las pruebas de elipsometría se realizaron a ambas series.

Es importante mencionar que se hicieron numerosos depósitos de películas delgadas a una TS baja (150 °C o menor) debido a la dificultad de estudio y reproducibilidad, mientras que para las películas depositadas a mayor temperatura de sustrato sólo fue necesario realizar pocos depósitos para su caracterización y observar su reproducibilidad.

3.1.1. Caracterización química de las muestras por medio de FTIR

Las pruebas de FTIR se realizaron para determinar el comportamiento de los enlaces químicos al variar la temperatura de sustrato. En la figura 3.1 se muestran los espectros de transmitancia FTIR de películas depositadas a TS no mayores a 150 °C. Los espectros de las muestras depositadas a 50 y 100 °C muestran bandas de absorción localizadas alrededor de 3150, 3040, 2819 y 1415 cm^{-1} , que corresponden a vibraciones Si-NH₂;^{1,3} las bandas de absorción localizadas aproximadamente en 1060 y 450 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento y balanceo de enlaces Si-O-Si respectivamente;^{1,2,4} la banda ubicada alrededor de 2200 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento de enlaces Si-H;^{1,4} la banda localizada en 940 cm^{-1} corresponde a enlaces Si-OH.^{1,4} El espectro FTIR de la muestra depositada a 50 °C además presenta bandas de absorción en 3620 cm^{-1} que corresponde a enlaces Si-OH,² en 1630 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de tijereteo de enlaces H-O-H,² y en 810 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de flexión de enlaces Si-O-Si.^{2,4} Mientras que el espectro FTIR de la muestra depositada a 100 °C tiene además una banda en 865 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de estiramiento de enlaces Si-N.^{1,3,4} Por otro lado, para el espectro de la muestra depositada a 150 °C se encontraron bandas de absorción localizadas en 3150, 3040 y 1415 cm^{-1} que corresponden a enlaces Si-NH₂; las bandas localizadas a 3360 y 1160 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de estiramiento y balanceo de enlaces N-H respectivamente;^{1,3,4} las bandas localizadas alrededor de 2200 y 1060 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento de enlaces Si-H y Si-O-Si

respectivamente: la banda de absorción localizada alrededor de 865 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento de enlaces Si-N. Además, en los tres espectros se observan vibraciones entre $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ que pueden ser debidas a agua absorbida por la película.⁴

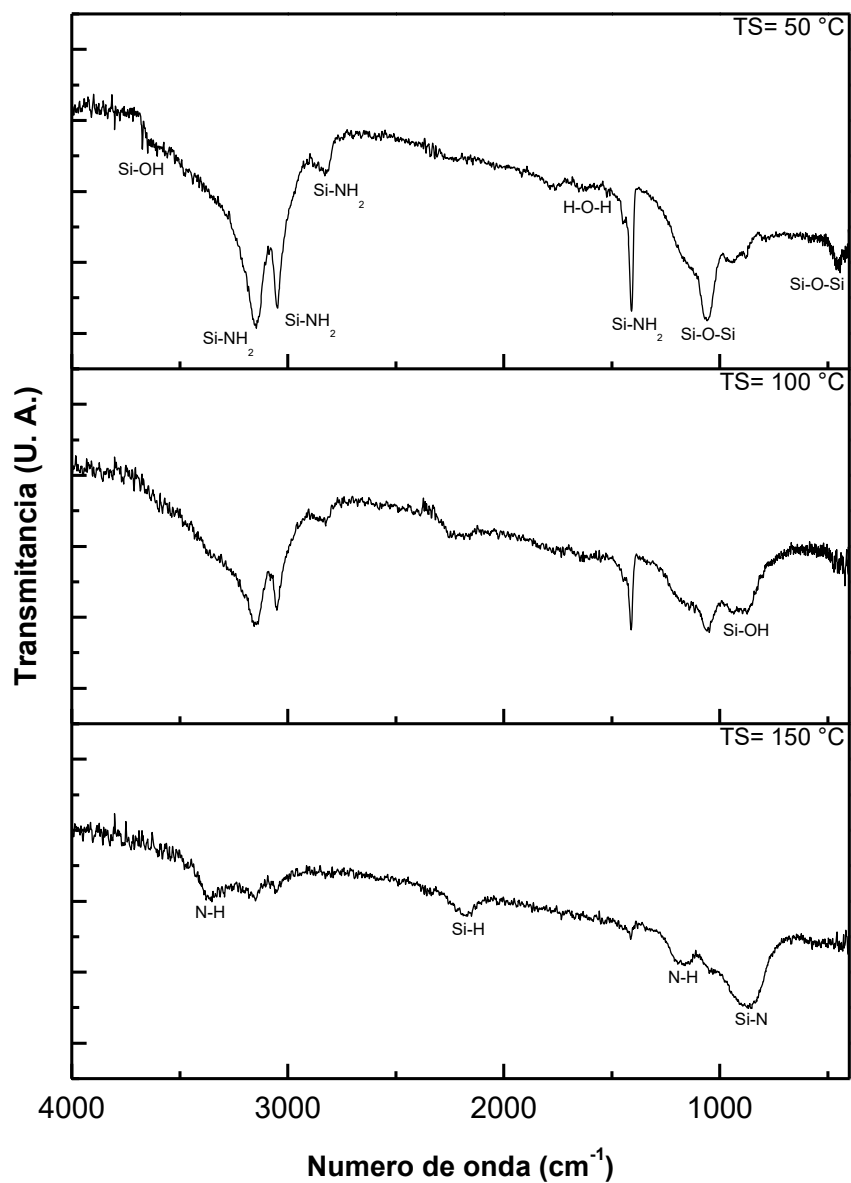


Figura 3. 23: Espectro de transmitancia FTIR de muestras depositadas a 50, 100 y 150 °C.

En la figura 3.2 Se muestran los espectros de transmitancia FTIR de muestras depositadas a temperaturas mayores a 150 °C. La principal banda de absorción se localiza en 865 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de estiramiento de enlaces Si-N, lo que es prueba que en todas las películas se trata de nitruro de silicio. Las bandas localizadas alrededor de 3360 y 1160 cm^{-1} están relacionadas con vibraciones de estiramiento y balanceo de enlaces N-H respectivamente. En estos espectros también se encuentran vibraciones alrededor de 2200 cm^{-1} que corresponden a enlaces Si-H.

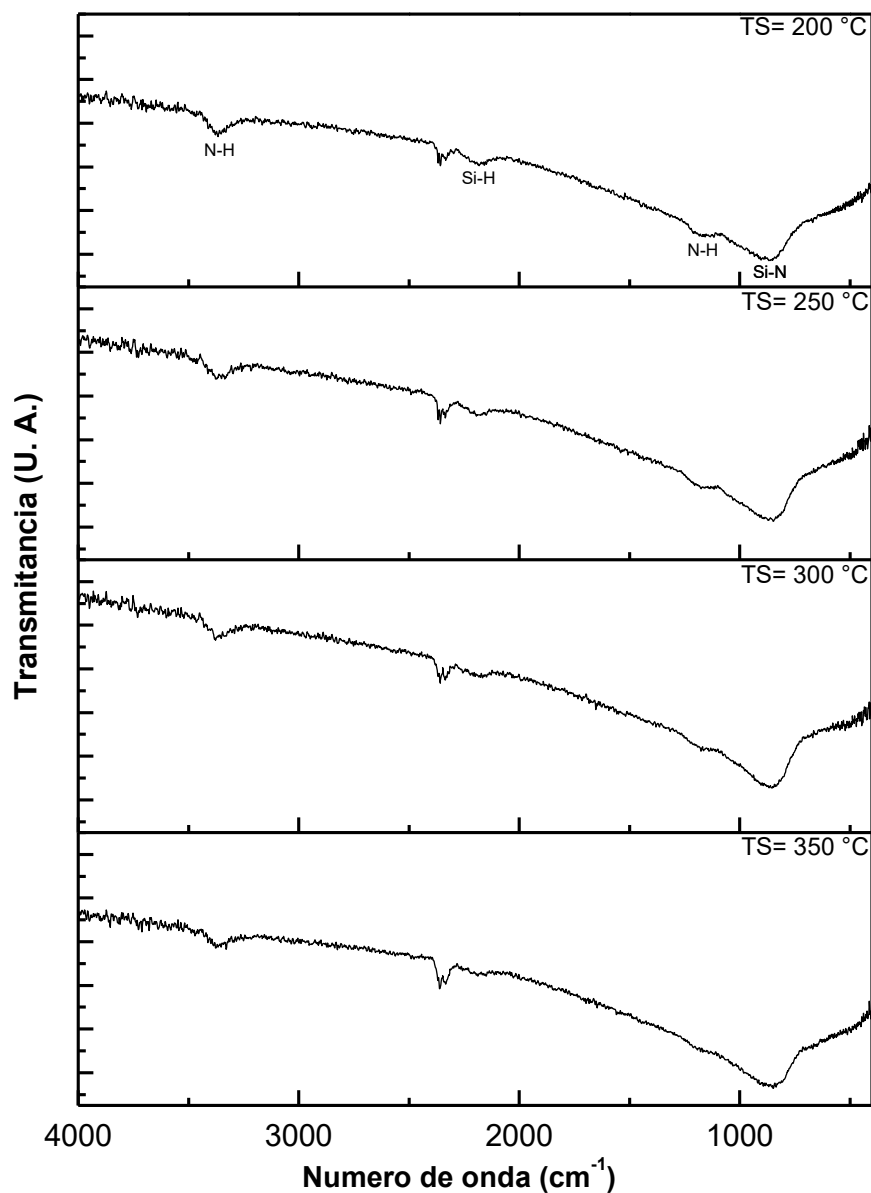


Figura 3. 24: Espectro de transmitancia FTIR de muestras depositadas a una TS mayor a 150 °C.

Es importante señalar que las principales bandas de absorción que se muestran en todos los espectros de las figuras 3.1 y 3.2 equivalen a vibraciones de tensión Si-O-Si y/o Si-N, prueba de que las películas depositadas están conformadas por nitruro de silicio, oxinitruro de silicio u óxido de silicio. Un análisis más detallado sobre los espectros de

transmitancia FTIR y la composición química de las películas delgadas se hará en la sección "3.1.6. *Discusión*".

3.1.2. Determinación de la composición química de las muestras mediante XPS

Un análisis de XPS se realizó en la superficie de las muestras para determinar su composición química de manera cuantitativa, y así observar la evolución y comportamiento de la composición en función de la temperatura de sustrato. En la figura 3.3 se observa el espectro XPS de una muestra de la serie A depositada a una TS de 300 °C, en el espectro se puede observar la presencia de cloro, nitrógeno, silicio y oxígeno, elementos que también se encontraron en las demás muestras de la serie A. En la tabla 3.1 se muestran las composiciones químicas de todas las muestras de la serie A.

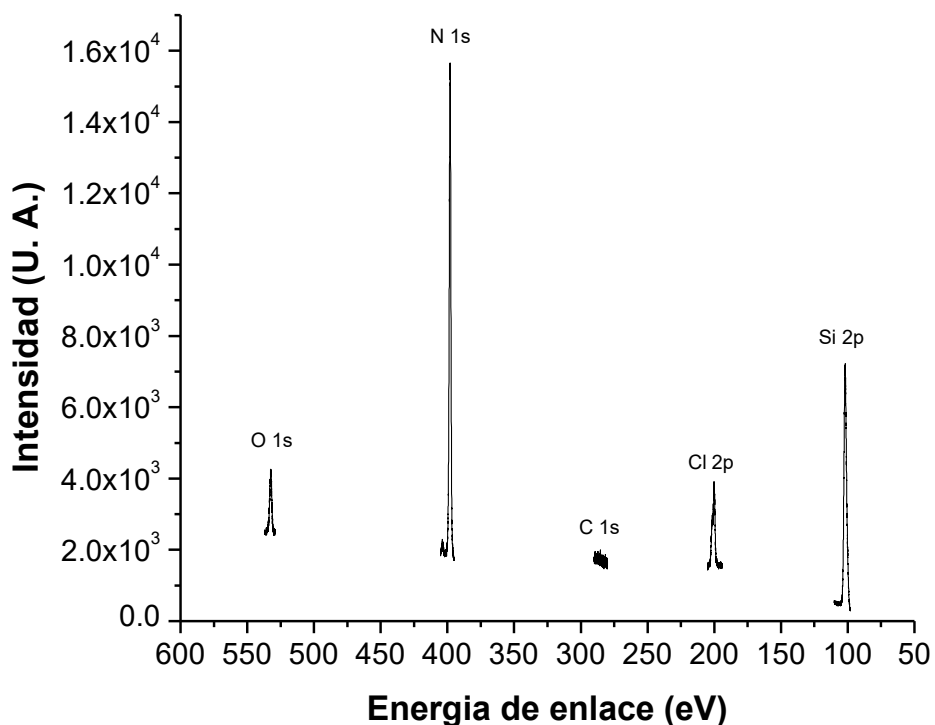


Figura 3. 25: Espectro XPS de un depósito con una temperatura de sustrato de 300 °C.

TS (°C)	%Cl	%N	%O	%Si	Razón N/Si
50	0.7	1.5	65.4	32.4	0.04
100	0.8	1.9	64.7	32.6	0.06
150	1.0	3.0	63.6	32.5	0.09
200	1.3	6.8	59.4	32.5	0.21
250	4.3	26.5	35.7	33.5	0.79
300	4.4	32.4	28.7	34.5	0.94
350	3.5	31.5	30.5	34.5	0.91

Tabla 3. 9: Composición química de superficie de las muestras de la serie A y su razón N/Si.

Del análisis por XPS se puede observar la presencia de oxígeno en altas cantidades a pesar de no ser un gas precursor en el depósito de películas delgadas, este oxígeno es en gran parte superficial debido a la oxidación natural ocurrida por la exposición de las muestras al medio ambiente. También se puede observar que el porcentaje de nitrógeno en la composición de las películas aumenta cuando la TS aumenta, mientras que el porcentaje de oxígeno tiende a disminuir. Es importante notar la presencia de cloro en las películas, el cual no se detectó en las pruebas de FTIR. Estos resultados serán analizados con mayor profundidad en la sección "3.1.6. *Discusión*".

3.1.3. Determinación del espesor y el índice de refracción de las muestras

El espesor y el índice de refracción fueron determinados por elipsometría de nulidad. Como se mencionó en la sección "2.2.1. *Elipsometría de nulidad*" debido al comportamiento periódico de las mediciones elipsométricas en función del espesor de la muestra, es necesario tener conocimiento independiente del posible espesor de la película a medir. Este problema fue solucionado partiendo de la tabla 3.2 que muestra el rango de espesor (con una incertidumbre de $\pm 50 \text{ \AA}$) de una película de nitruro de silicio u

óxido de silicio, con su color asociado;^{5,6} además, el sistema de depósito cuenta con un tubo de cuarzo que permite la observación de la película mientras se realiza el depósito viendo así el cambio de color de la película hasta que adquiere el color asociado al rango de espesor que se desea para la película.

Orden	Color	Rango de espesores de SiO ₂ (μm)	Rango de espesores de Si ₃ N ₄ (μm)
Primero	Silicio	0-0.027	0-0.020
	Café	0.027-0.053	0.020-0.040
	Café dorado	0.053-0.073	0.040-0.055
	Rojo	0.073-0.097	0.055-0.073
	Azul oscuro	0.097-0.10	0.073-0.077
	Azul	0.10-0.12	0.077-0.093
	Azul pálido	0.12-0.13	0.093-0.10
	Azul muy pálido	0.13-0.15	0.10-0.11
	Silicio	0.15-0.16	0.11-0.12
	Amarillo suave	0.16-0.17	0.12-0.13
	Amarillo	0.17-0.20	0.13-0.15
	Naranja rojizo	0.20-0.24	0.15-0.18
	Primero	Rojo	0.24-0.25
Rojo oscuro		0.25-0.28	0.19-0.21
Segundo		Azul	0.28-0.31
	Azul verdoso	0.31-0.33	0.23-0.25
	Verde suave	0.33-0.37	0.25-0.28
	Amarillo anaranjado	0.37-0.40	0.28-0.30
	Segundo	Rojo	0.40-0.44

Tabla 3. 10: Comparación de color de películas de SiO₂ y Si₃N₄.^{5,6}

Una vez conociendo el rango aproximado del espesor de la película depositada observando por su color, se obtiene el espesor de la película delgada por elipsometría y se corrobora que el resultado se encuentre en el rango que corresponde al color de la película a partir de la tabla 3.2. Las películas de la serie A se depositaron en el rango del primer azul, mientras que las películas de la serie B en el rango del segundo azul. En la tabla 3.3 se muestra el espesor, la tasa de crecimiento y el índice de refracción de las muestras depositadas variando la temperatura de sustrato.

TS (°C)	Espesor (nm)		Índice de refracción
	Serie A	Serie B	
50	161.4	314.4	1.41
100	137.7	321.8	1.621
150	110.5	280.6	1.725
200	114.7	273.8	1.764
250	97.1	251.0	1.796
300	97.9	253.0	1.834
350	96.1	259.3	1.858

Tabla 3. 11: Espesor e índice de refracción de las películas depositadas de las series A y B.

Todas las películas se crecieron de modo que estuvieran en el mismo rango de espesor. Sin embargo, en la tabla 3.3 se puede observar que para ambas series las películas con temperatura de sustrato de 50 y 100 °C tienen un mayor espesor que los depósitos de temperaturas mayores, esto es debido a la inestabilidad de estas películas cuando se exponen al medio ambiente provocando la formación de una capa de aspecto blancuzco en su superficie. En la tabla 3.4 se muestra el tiempo de depósito y la tasa de depósito de las películas durante su crecimiento, las tasas de depósito para las películas depositadas a 50 y 100 °C no fueron obtenidas debido al efecto antes mencionado, en esta tabla se

puede observar que las películas depositadas a menor TS requieren un menor tiempo para crecer al tener una mayor tasa de depósito.

TD (°C)	Serie A		Serie B	
	Tiempo de depósito (seg)	Tasa de depósito (nm/min)	Tiempo de depósito (seg)	Tasa de depósito (nm/min)
150	460	14.4	960	17.6
200	455	15.1	905	18.1
250	420	13.9	1065	14.1
300	495	11.9	1170	12.9
350	520	11.1	1380	11.3

Tabla 3. 12: Tiempo y tasas de depósito de las películas de las series A y B.

3.1.4. Obtención de espectros de fotoluminiscencia (FL)

En esta sección se reportan los espectros de FL de las películas delgadas de la serie A obtenidos a temperatura ambiente como se menciona anteriormente en la sección "2.2.2. *Espectroscopía de fotoluminiscencia (FL)*". En las figuras 3.4 y 3.5 se muestra la comparación de los espectros de fotoluminiscencia de las muestras de la serie A, en escala normal del equipo de medición y normalizados respectivamente. En la tabla 3.5 se muestra la posición, la intensidad y la anchura a media altura (FWHM en inglés) de los picos máximos de fotoluminiscencia de los espectros de las figuras 3.4 y 3.5.

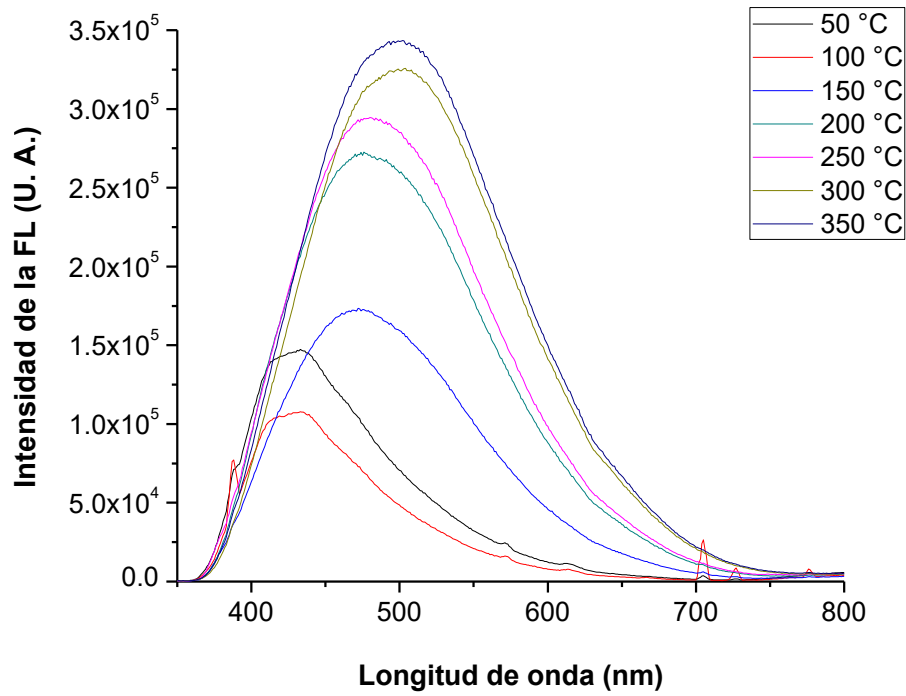


Figura 3. 26: Espectros de fotoluminiscencia de las muestras de la serie A.

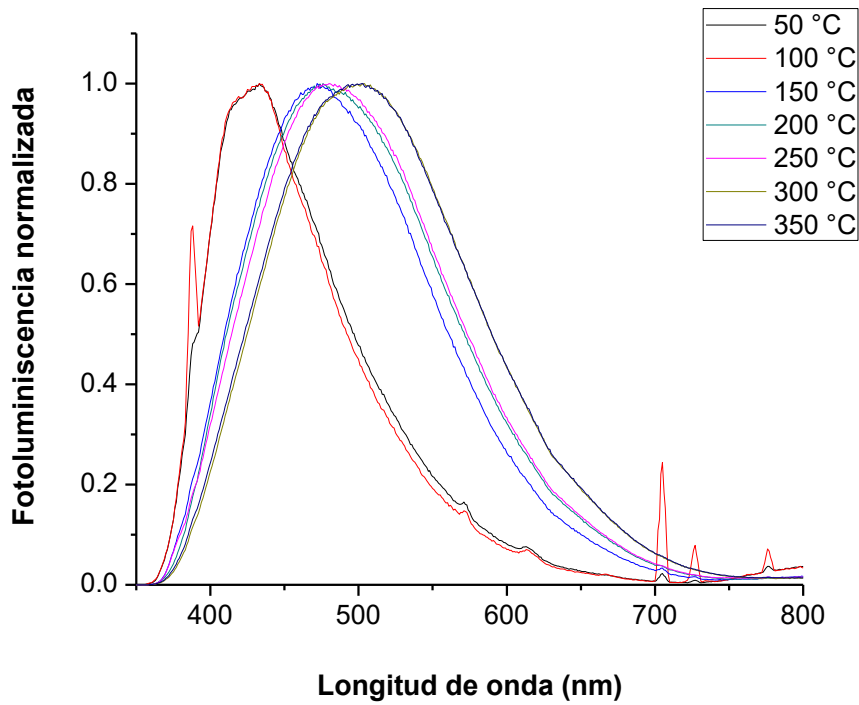


Figura 3. 27: Espectros de fotoluminiscencia normalizada de las muestras de la serie A.

TD (°C)	Posición del pico máximo		Intensidad del pico máximo (U. A.)	FWHM (nm)
	en nm	en eV		
50	433	2.86	1.47E+05	105
100	433	2.86	1.08E+05	100
150	472	2.63	1.73E+05	152
200	476	2.61	2.73E+05	160
250	480	2.58	2.95E+05	159
300	504	2.46	3.26E+05	164
350	502	2.47	3.43E+05	166

Tabla 3. 13: Posición, intensidad y anchura a media altura de los picos máximos de FL de las muestras de la serie A.

Es posible apreciar en las figuras 3.4 y 3.5 que los espectros de las películas depositadas a 50 y 100 °C existe la presencia de picos bien definidos fuera de la frecuencia de mayor intensidad. Estos picos pueden ser debidos a la distribución del espectro del plasma del Láser empleado como fuente de fotones para las pruebas de fotoluminiscencia.

3.1.5. Obtención de espectros de transmitancia de UV-Vis y cálculo de la brecha óptica

Los espectros de transmitancia en el rango UV-Vis se obtuvieron como se mencionó anteriormente en la sección "2.2.3. *Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis)*", para realizar estas mediciones se emplearon los depósitos de la serie B crecidos sobre sustratos de cuarzo. En la figura 3.6 se muestran los espectros de transmitancia de las películas delgadas de la serie B.

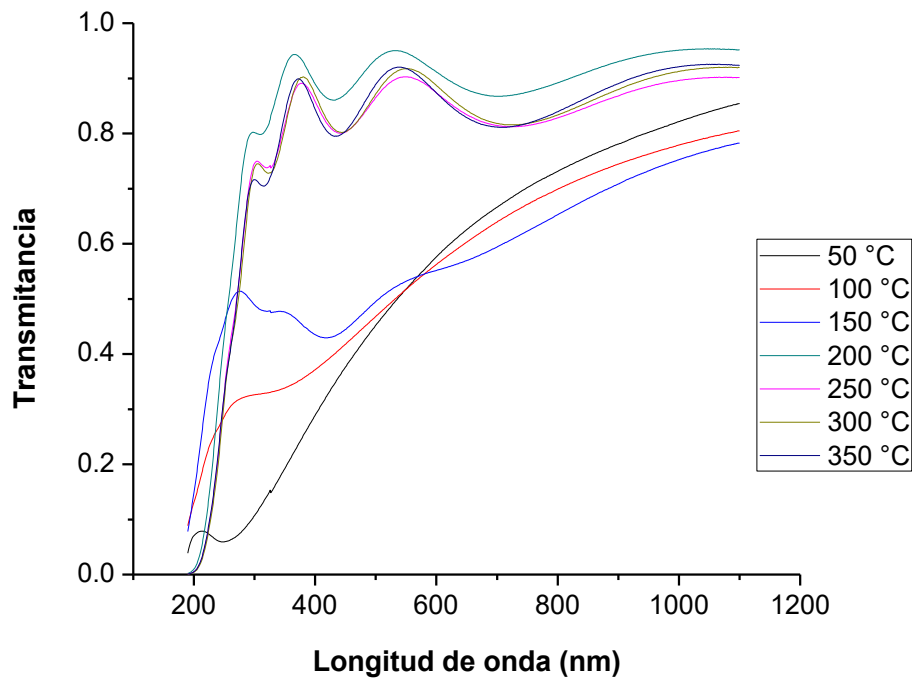


Figura 3. 28: Espectros de transmitancia UV-Vis de las muestras de la serie B.

Es posible notar que en los espectros de transmitancia de la figura 3.6 existen múltiples máximos y mínimos, este efecto es causado por interferencias constructivas y destructivas que existen en las películas debido a que sus espesores son del orden de 200 nm.⁷ A partir de los espectros de transmitancia medidos se obtuvieron los espectros de absorbancia “ α ”, que a su vez se usaron para la determinación de la brecha de absorción óptica “ E_{op} ” de las muestras. Debido a que las películas de SiN_x típicamente son amorfas, el modelo de Tauc se considera como la mejor opción para la estimación de la brecha óptica. El modelo de Tauc está dado por la siguiente ecuación: ⁸

$$(\alpha nh\nu)^{\frac{1}{2}} = cte(h\nu - E_{op}) \tag{3.1}$$

Donde “n” es el índice de refracción y $h\nu$ es la energía. En las figura 3.7 se muestran las gráficas $(\alpha nh\nu)^{1/2}$ contra $h\nu$ obtenidas de los espectros de transmitancia de la figura 3.6.

Los índices de refracción usados para el cálculo de ambos modelos fueron los índices reportados en la tabla 3.3.

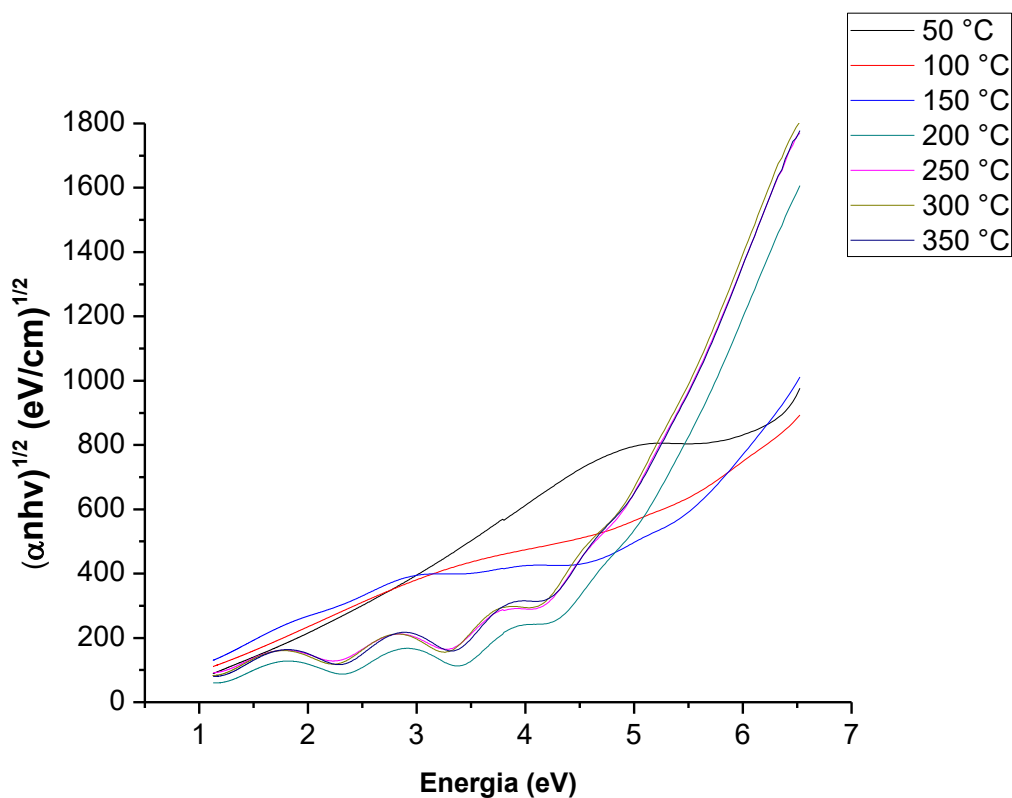


Figura 3. 29: Gráficas de Tauc de las muestras de la serie B.

La E_{op} puede determinarse gráficamente de las gráficas de Tauc ajustando una línea recta a la parte lineal de la gráfica y extrapoliéndola hasta su intersección con el eje $h\nu$, donde dicha intersección es el valor de E_{op} . En la figura 3.7 se puede notar que la parte lineal de las gráficas de Tauc de las muestras con una TS de 50, 100 y 150 °C no se puede observar en el rango UV-Vis debido a su baja transmitancia observada en la figura 3.7, lo que significa que la E_{op} es grande y no puede ser determinada gráficamente. En la tabla 3.6 se muestran los valores de E_{op} obtenidos para las muestras con una TS mayor o igual a 200 °C.

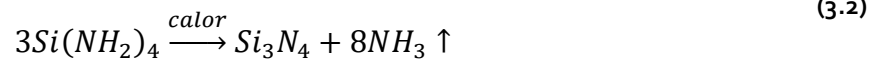
TD (°C)	E _{op} (eV)
50	Mayor a 5
100	Mayor a 5
150	Mayor a 5
200	4.37
250	4.19
300	4.18
350	4.21

Tabla 3. 14: Energía de las brechas de absorción óptica de las muestras con TS mayor o igual a 200 °C de la serie B.

En la tabla 3.6 se puede apreciar que las brechas ópticas para las películas con TS de 200 a 350 °C están cercanas al valor de la brecha óptica de Si₃N₄ de 5 eV. El valor de las brechas ópticas de las películas depositadas con una TS de 50 a 150 °C es significativamente mayor y puede tender al valor de la brecha óptica de SiO₂ de 8 eV.

3.1.6. Discusión de resultados

Iniciando por el análisis de la estructura química de las películas depositadas, de las pruebas de FTIR de las películas depositadas a baja TS de la figura 3.1 se puede observar que al aumentar la TS de 50 a 150 °C, hay una gradual disminución de las bandas de absorción asociadas a enlaces de aminosilanos Si(NH₂)_x, tales como Si-NH₂, tri-aminosilano Si(NH₂)₃⁺ o tetra-aminosilano Si(NH₂)₄, incorporados en las películas delgadas, lo cual indica que la presencia de estas especies disminuye al aumentar la TS. También se puede observar que al aumentar la TS la banda de absorción asociada a los enlaces Si-N aparece más pronunciada, lo cual indica que la composición química de película tiende a ser la de un nitruro de silicio SiN_x. La disminución de aminosilanos y el aumento de enlaces Si-N al aumentar la temperatura pueden ocurrir debido a que a mayores temperaturas se favorecen las reacciones químicas de las especies condensadas en la superficie del sustrato, tales como:⁹



La ecuación 3.2 puede ser uno de los múltiples mecanismos químicos causantes del crecimiento de nitruro de silicio en las películas.

En los espectros de FTIR de las películas depositadas a TS entre 50 y 150 °C aparecen claramente bandas de absorción asociadas a enlaces Si-O-Si y Si-OH, lo cual indica la incorporación de oxígeno en las películas, y la formación de óxido de silicio SiO_x. La presencia de oxígeno en las películas depositadas a bajas TS entre 50 y 150 °C aun cuando este gas no es parte de la mezcla de gases precursores durante su depósito, es muy probable que ocurra debido a transformaciones post depósito.

La hidrolización y oxidación de las películas depositadas con TS menor o igual a 150 °C, se puede deber a que bajo estas condiciones queda una gran cantidad de cloro incorporado en las películas, dando como resultado que estas sean altamente porosas y que una vez extraídas de la cámara de reacción tiendan a absorber agua del ambiente como se observó en los resultados de FTIR.^{1,4} Un alto contenido de cloro en las películas significa una gran cantidad de enlaces inestables Si-Cl_x, aunque en las pruebas de XPS de las películas no se encontró cloro, y no se detectaron enlaces Si-Cl en las pruebas de FTIR a bajas temperaturas, la ausencia de cloro puede deberse a reacciones químicas como:²



Dando como resultado la desorción de cloro de las películas y la aparición de enlaces Si-OH, tal como se observa en las pruebas de FTIR. Este proceso de hidrolización es instantáneo y puede ser el causante de la formación de una capa blancuzca en la superficie de las películas con TS de 50 y 100 °C mencionada antes en la sección "3.1.3. *Determinación del espesor y el índice de refracción de las muestras*". Los resultados de las pruebas de XPS mostrados en la tabla 3.1 también muestran un alto porcentaje de oxígeno en las películas depositadas con TS igual o menor a 200 °C, y el índice de

refracción tiende a bajar al disminuir la TS tendiendo al índice de refracción del SiO₂ de 1.46.

En los espectros FTIR de las películas depositadas con una TS de 200 a 350 °C de la figura 3.2 se puede observar que la banda de absorción del modo de vibración de los enlaces Si-N muestra una mayor intensidad y un mayor ancho que el resto, lo que indica con gran certeza que la composición de las películas es predominantemente de un nitruro de silicio. En los espectros FTIR también se puede observar la presencia de enlaces Si-H y N-H, y las pruebas de XPS muestran la presencia de cloro y oxígeno en las películas. Considerando todo lo anterior, se puede deducir que la composición o estructura química de las películas depositadas a TS de 200 a 350 °C es nitruro de silicio amorfo clorado hidrogenado, con un cierto grado de oxidación superficial, que se puede denotar como: a-SiN_xO_y:Cl,H.

En los espectros FTIR de la figura 3.2 también se puede observar la atenuación a mayor TS de los picos localizados en las bandas de absorción de los enlaces Si-H y N-H, y una mayor anchura en la banda de adsorción asociada a vibraciones Si-N. En la tabla 3.1 se puede observar que cuando se aumenta la TS, aumenta la razón N/Si tendiendo al valor de la razón del nitruro de silicio estequiométrico Si₃N₄ de 1.33. En la tabla 3.3 es posible notar que el índice de refracción aumenta cuando la TS aumenta, tendiendo al índice de refracción de Si₃N₄ con un valor de 2. Además, la tabla 3.4 muestra que la tasa de depósito tiende a bajar cuando aumenta la TS, dando como resultado la obtención de películas menos porosas.^{1,4} Todo lo mencionado anteriormente apunta a que si aumenta la TS, el resultado es una película de nitruro de silicio más puro y menos poroso.

En la figura 3.8 se muestran los espectros de los picos Si 2p de las películas depositadas de 100 a 300 °C. Se puede observar que a medida que disminuye la TS la posición en energía de este pico aumenta, esto es debido a que, como se vio anteriormente, las películas depositadas a menor temperatura se oxidan y por lo tanto los átomos de silicio se encuentran en un estado de oxidación mayor formando enlaces Si-O. Efectivamente, para las películas con TS de 100 a 200 °C la energía de enlace se encuentra alrededor de

104 eV, la cual está relacionada con un estado de oxidación Si^{4+} y por lo tanto se trataría de óxido de silicio; mientras que para las películas con TS de 250 y 300 °C, la energía de enlace está ubicada alrededor de 102 eV, está relacionada con un estado de oxidación Si^{2+} y por lo tanto estas películas estarían conformadas en su mayoría por nitruro de silicio.

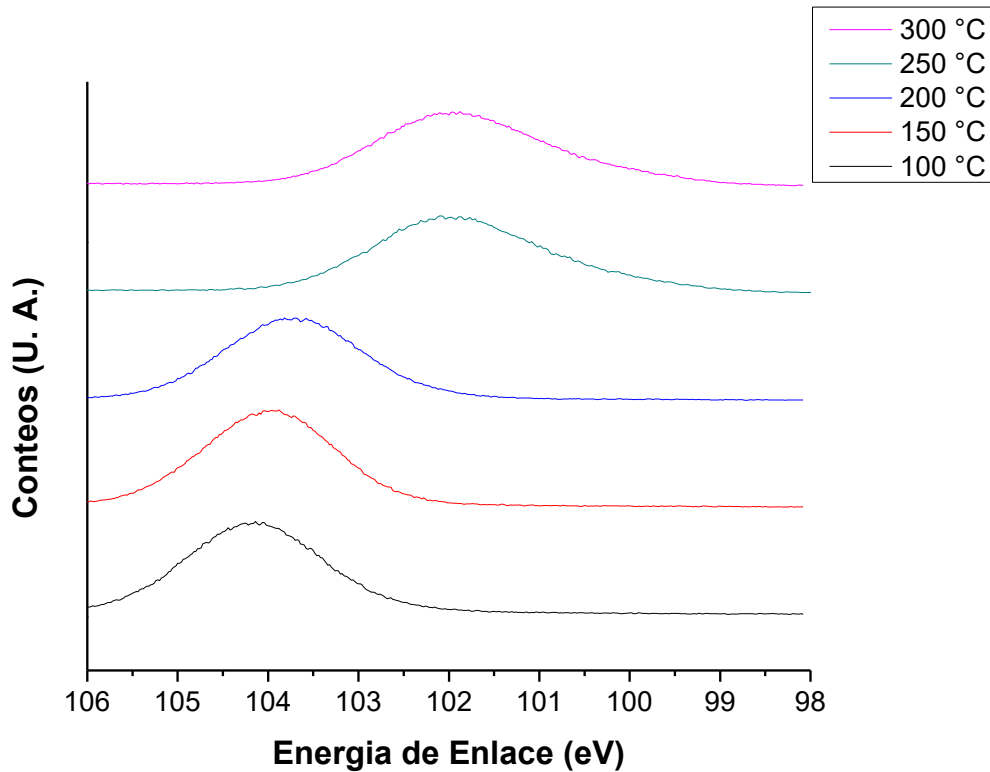


Figura 3. 30: Espectros de los picos Si 2p de las muestras depositadas de 100 a 300 °C de la serie A.

2.3.1. Los espectros de FL de las películas delgadas se muestran en la figura 3.4 tal como fueron obtenidos de las mediciones, mientras que en la figura 3.5 los espectros se muestran normalizados. De acuerdo al modelo de efecto confinamiento cuántico (QCM sus siglas en inglés), la fotoluminiscencia de estas películas es debida principalmente a recombinaciones electrón-hueco en nano cúmulos de silicio (Si-nc) embebidos en las películas de nitruro de silicio de las muestras, y además, las energías (E_{FL}) de los picos máximos de emisión pueden ser directamente asociadas con la energía de la brecha de los Si-nc.¹⁰⁻¹⁴ Pese a que no se realizaron pruebas de HRTEM a las muestras depositadas,

en trabajos previos realizados bajo la supervisión del Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, se reportó la existencia de Si-nc mediante pruebas de HRTEM,^{1,7,14,15} y por lo tanto se puede suponer la existencia de Si-nc en las películas depositadas en el presente trabajo. En un estudio previo realizado por A. Rodríguez,¹⁴ se obtuvieron micrografías de películas de SiN_x con Si-nc embebidos depositadas bajo las mismas condiciones que en el presente trabajo con una TS de 300 °C, tal como se puede observar en la figura 3.9 en la que los puntos oscuros representan a los Si-nc. Debido a la alta reproducibilidad observada en los depósitos realizados con el equipo de RPECVD descrito en la sección "2.1.1. Sistema de depósito por vapor químico asistido por plasma remoto (RPECVD)", es factible esperar que las películas de SiN_x depositadas en el presente estudio también contengan nano cúmulos de silicio embebidos.

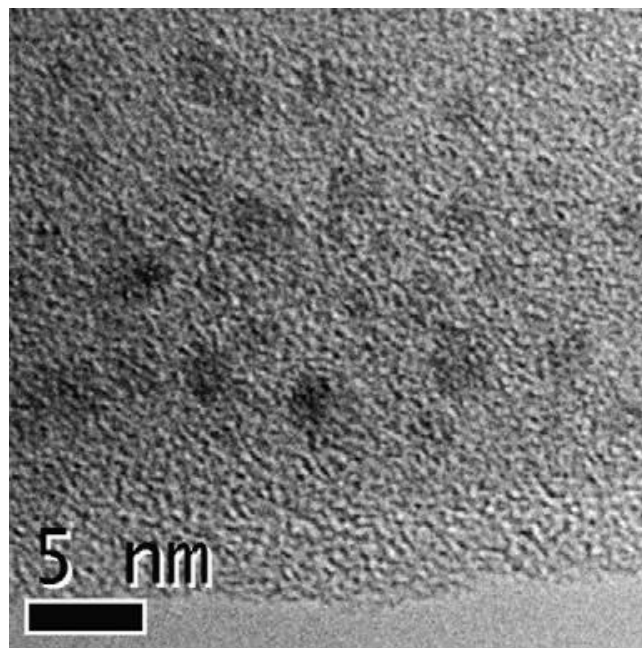


Figura 3. 31: Micrografía de HRTEM para una muestra depositada a 300 °C.¹⁴

El QCM predice que a medida que aumenta el efecto de confinamiento, disminuyendo el tamaño del nano cúmulo por debajo del radio de Bohr del excitón confinado, su brecha energética aumenta y se vuelve cuasi directa.¹⁰ La energía de la brecha de los Si-nc puede ser expresada en la siguiente ecuación basada en aproximaciones de masa efectiva:¹⁶

$$E_{FL}(eV) = E_{gSi} + \frac{C}{d^2} \quad (3.4)$$

Donde “ E_{gSi} ” es la energía de la brecha del silicio en bulto con un valor de 1.16 eV, para el caso de silicio en bulto cristalino y de 1.56 eV para el de silicio amorfo, “ C ” es el parámetro de confinamiento, y “ d ” es el diámetro de los Si-nc. De acuerdo con el modelo más simple de confinamiento cuántico de pozos cúbicos de barrera infinita, el parámetro de confinamiento C en la ecuación (3.4) es una constante que no depende del tamaño del nano cúmulo, y considerando que la masa efectiva de los electrones y huecos en los nano cúmulos de silicio es aproximadamente igual a la masa del electrón en el espacio libre, tiene un valor aproximado $C \approx 2.5 \text{ eV nm}^2$.¹⁶ A pesar de esto, en los diferentes trabajos experimentales en donde se ha correlacionado la energía del pico de luminiscencia máxima con el tamaño promedio de nano cúmulos, se han reportado diferentes valores empíricos para la constante C , que indican que en la práctica esta constante si depende del tamaño del nanocúmulo.^{11,12,14,17,18}

Todo lo anterior hace difícil hacer un análisis cuantitativo de las características de los espectros de fotoluminiscencia y su correlación con el tamaño promedio de Si-nc para las muestras estudiadas en este trabajo. Sin embargo con base en la ecuación (3.4) se pueden explicar cualitativamente las propiedades luminiscentes de estas películas y su correlación con su composición y estructura, en función de la temperatura de preparación y/o de tratamiento térmico, si se supone, que para cada una de estas temperaturas y composición química, se tiene un cierto tamaño promedio y estructura de los Si-nc embebidos.

Por ejemplo, el corrimiento en el pico de luminiscencia hacia mayores longitudes de onda (es decir, hacia menores energías) en función del aumento en TS observados en las figuras 3.4 y 3.5, se puede explicar cualitativamente con base en la ecuación (3.4), si se supone que al aumentar la temperatura de depósito aumenta el tamaño promedio de nano cúmulos. El aumento en la intensidad de la fotoluminiscencia en función del aumento de la temperatura de sustrato observado en la figura 3.4, también se puede explicar si se supone que al aumentar la temperatura aumenta la concentración de los Si-

nc formados dentro de la matriz de nitruro de silicio. Las suposiciones del aumento en el tamaño y densidad de nano cúmulos en función de la temperatura es muy plausible ya que al aumentar la temperatura de sustrato aumenta la movilidad superficial de las especies químicas precursoras del depósito, y particularmente las especies de silicio, y también porque, de acuerdo a los resultados de FTIR, al aumentar la temperatura hay una menor cantidad de especies NH_x adsorbidas en la superficie y más especies Si-HCl, que pueden reaccionar entre sí para formar nano cúmulos de silicio.

Los resultados de XPS de la tabla 3.1 son consistentes con lo anterior ya que muestran un aumento en la cantidad de silicio de las películas al aumentar la TS, lo que sugiere una mayor presencia de Si-nc en las películas. Para las películas con una TS de 200 a 300 °C se puede observar que la brecha óptica disminuye 4.37 a 4.18 eV, lo cual puede ser debido a la presencia de una mayor densidad de enlaces Si-Si por la presencia de una mayor cantidad de nano cúmulos.^{19,20} El pequeño aumento en la brecha óptica de 4.18 a 4.21 eV ocurrido para la película depositada a 350 °C puede ser debida a una mayor concentración de enlaces Si-N.²⁰

La pasivación de la superficie de los Si-nc consiste en enlazar un átomo terminal de la red de silicio del nano cúmulo con un átomo de otro elemento, con la finalidad de no dejar un "enlace suelto" que pudiera producir recombinaciones no radiativas fuera del espectro visible. En los espectros FTIR se detectó la presencia de enlaces Si-H, Si-O y Si-N, mientras que en la composición química obtenida por XPS se detectó la presencia de cloro, por lo tanto se puede deducir que los Si-nc pueden estar pasivados por átomos de H, O, N o Cl. El aumento en la intensidad de FL cuando aumenta la TS también puede deberse a una mejor pasivación de los Si-nc, los cuales al estar embebidos en una película de SiN_x más cercana a la composición estequiométrica y menos porosa, tienen una menor cantidad de enlaces sueltos en su superficie evitando así que ocurran emisiones no radiativas.

Finalmente, las reacciones entre los radicales de silicio generados de silanos clorados en películas crecidas por PECVD ayudan en la formación de la matriz SiN_x , y en el crecimiento de nano cúmulos.^{15, 21} Los Si-nc se pueden formar por mecanismos de reacción como el siguiente:¹⁵



Y el crecimiento de la matriz de SiN_x se puede deber al aumento de enlaces Si-N obtenidos por diversas reacciones como puede ser:¹⁵



Estos mecanismos pueden explicar la alta concentración de cloro en las películas depositadas a menor TS (antes de entrar en contacto con el ambiente), con su baja densidad de Si-nc, y su baja concentración de nitrógeno relacionada con la poca formación de enlaces Si-N. De lo mencionado anteriormente, se puede inferir que los diversos mecanismos de reacción necesarios para la formación de nano cúmulos y para el crecimiento de una matriz de SiN_x , no ocurren a bajas temperaturas de depósito.

3.2 Efecto de tratamientos térmicos post depósito en la fotoluminiscencia y estructura química de películas delgadas de nitruro de silicio clorado

Para la fabricación de diferentes estructuras electroluminiscentes, se requiere el uso de películas de nitruro de silicio que presenten estabilidad en sus propiedades al ser sometidas a las altas temperaturas de proceso. Por ello, se realizó un estudio de la evolución de las propiedades de las películas de nitruro de silicio a diferentes tratamientos térmicos.

Los tratamientos térmicos (TT) fueron realizados a temperaturas de 400, 700 y 1000 °C tal como se menciona anteriormente en la sección "2.1.4. *Tratamientos térmicos*". Las pruebas realizadas para este estudio fueron: Elipsometría y Espectroscopía de FL para las muestras de la serie A, y FTIR para las muestras de la serie B.

3.2.1. Espesores e índices de refracción después de tratamientos térmicos.

En esta sección se reporta el efecto de los diferentes TT sobre las películas depositadas con TS de 50 a 350 °C. En las tablas 3.8 y 3.9 se muestran los valores de espesor y de índice de refracción respectivamente, obtenidos de cada valor de temperatura de TT para todas las películas depositadas a su respectiva TS. Los resultados de espesor e índice de refracción se muestran de forma gráfica en función de la temperatura de TT en las figuras 3.10 y 3.11 respectivamente, para cada película con su respectiva TS.

TT (°C)	Espesor (nm)						
	50 °C	100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C
Sin tratamiento	161.4	137.7	110.5	114.7	97.1	97.9	96.1
400	88.6	117.4	102.4	106.6	96.6	97.2	94.4
700	82	112.8	90.8	96.9	88.3	89.1	88.7
1000	82.2	113	84.2	91.9	85.7	86	88.4

Tabla 3. 15: Espesores de las películas de la serie A después de tratamientos térmicos.

TT (°C)	Índice de refracción						
	50 °C	100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C
Sin tratamiento	1.41	1.621	1.725	1.764	1.796	1.834	1.858
400	1.469	1.467	1.712	1.757	1.795	1.835	1.856
700	1.45	1.437	1.74	1.79	1.823	1.851	1.867
1000	1.456	1.445	1.746	1.809	1.82	1.876	1.89

Tabla 3. 16: Índices de refracción de las películas de la serie A después de tratamientos térmicos.

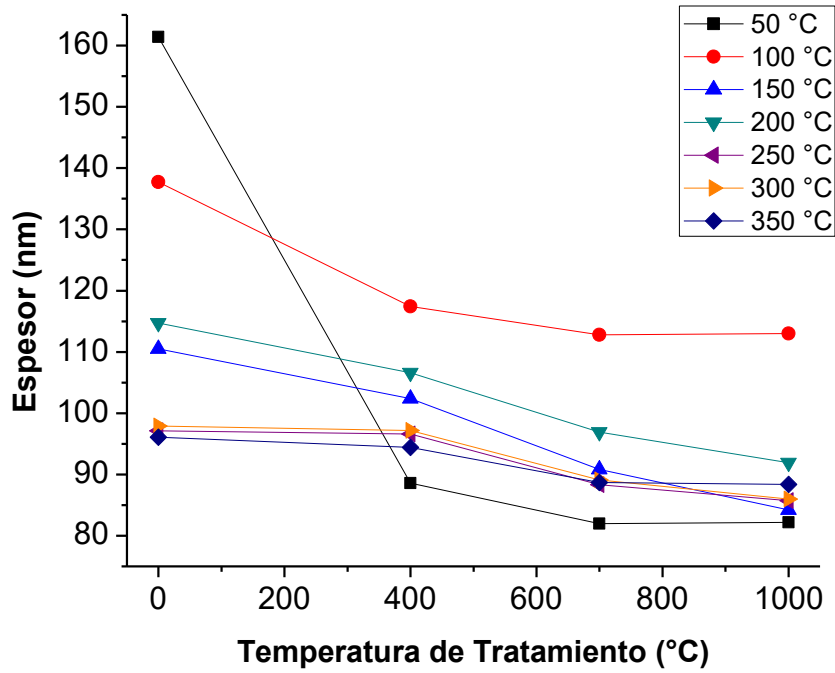


Figura 3. 32: Espesores de las películas de la serie A en función de la TT.

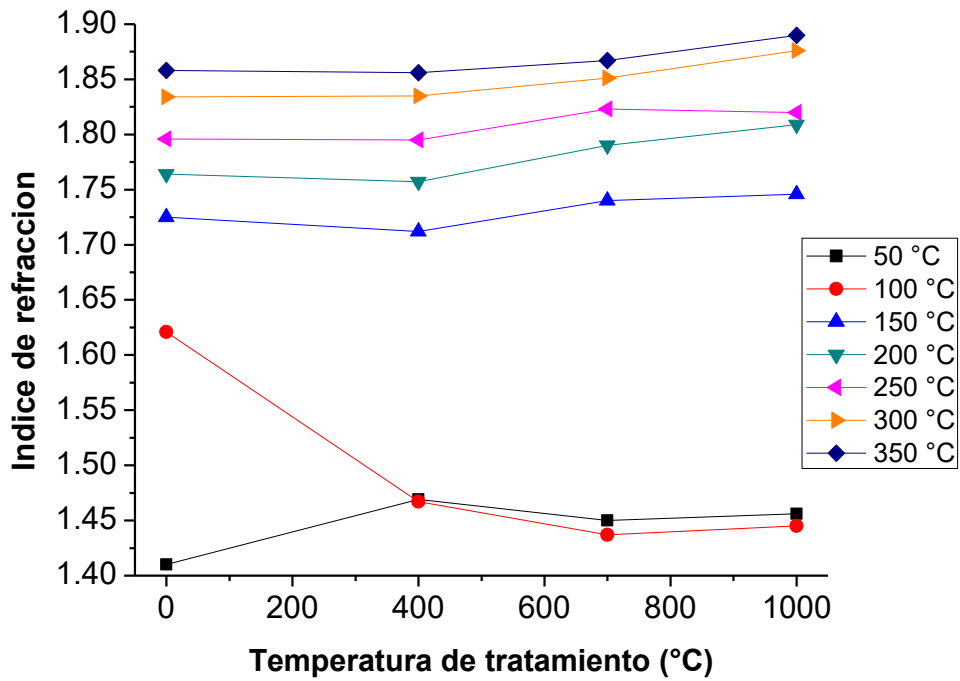


Figura 3. 33: Índices de refracción de las películas de la serie A en función de la TT.

En la figura 3.10 se puede observar que el espesor de las películas disminuye al aumentar la temperatura de TT, lo que significa que las películas se compactan al someterse a tratamientos térmicos. También se puede observar que la disminución del espesor es mayor en las películas depositadas a una menor TS, esto ocurre porque a menor TS la película depositada es más porosa y se compactará de manera más significativa. Para las películas con TS de 50 y 100 °C, la disminución del espesor es mayor que para el resto de las películas, lo cual además de su mayor porosidad, puede ser resultado de la desaparición post tratamiento térmico de la capa blancuzca formada por la hidrolización de las películas mencionada anteriormente.

En la gráfica 3.11 es posible visualizar que los índices de refracción para las películas crecidas con TS de 150 a 350 °C se mantienen casi constantes, con una ligera tendencia a aumentar hacia el índice de refracción del Si_3N_4 de 2. Por otro lado, los índices de refracción para las películas depositadas con TS de 50 y 100 °C tienden al valor típico del índice de refracción de SiO_2 de 1.46. La oxidación de estas películas puede ser debido a la interacción pre tratamiento térmico con el ambiente, que provoca la absorción de agua en la estructura de las películas.

3.2.2. Cambio en la composición química en función de la temperatura de TT.

La figura 3.12 muestra la evolución del espectro de transmisión FTIR para una película depositada a 50 °C sometida a tratamientos térmicos de 400, 700 y 1000 °C. En los espectros con algún TT se puede apreciar la desorción de enlaces Si-NH_2 , quedando únicamente enlaces Si-OH y Si-O . Un cambio en el espectro de FTIR similar se obtuvo para la película con TS de 100 °C.

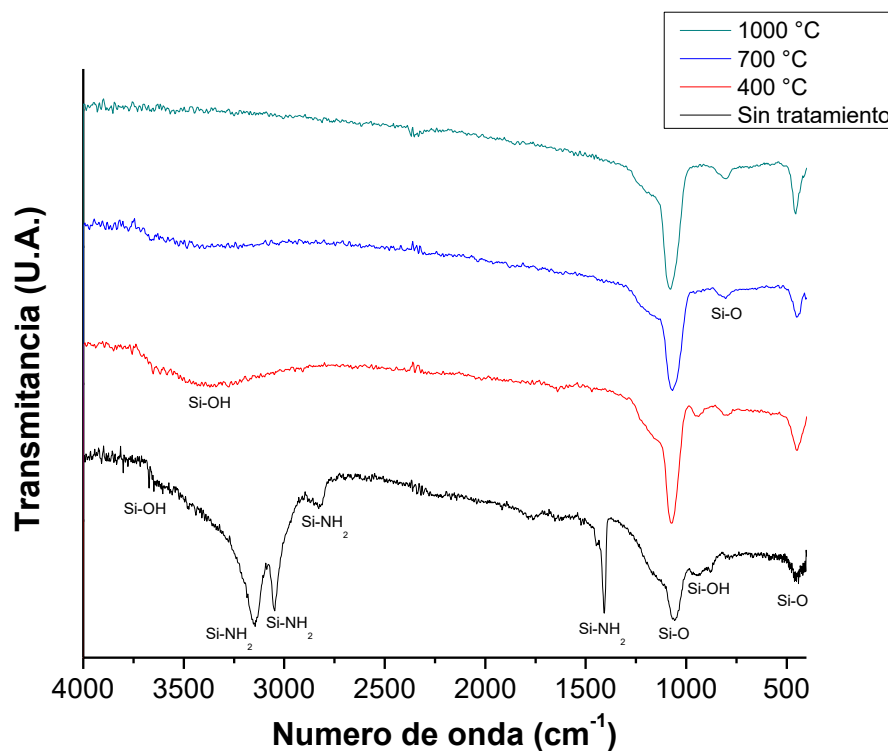


Figura 3. 34: Espectros de transmisión FTIR de una película con TS de 50 °C sometidos a TT con temperatura de 400, 700 y 1000 °C.

En la figura 3.13 se muestran los espectros FTIR de una muestra con TS de 300 °C antes y después de ser sometida a tratamientos térmicos de 400, 700 y 1000 °C, espectros FTIR similares se obtuvieron para las muestras depositadas entre 150 y 350 °C. Después de los TT, se puede observar que los picos correspondientes a los modos de vibración de enlaces Si-H y N-H comienzan a atenuarse a medida que aumenta la temperatura de TT. El espectro con tratamiento térmico de 400 °C aún conserva bien definidos los picos de los enlaces Si-H y N-H; mientras que los espectros con tratamientos de 700 y 1000 °C muestran una considerable disminución de la presencia de estos picos, lo que significa que estos TT provocan un cambio en la estructura química de las películas.

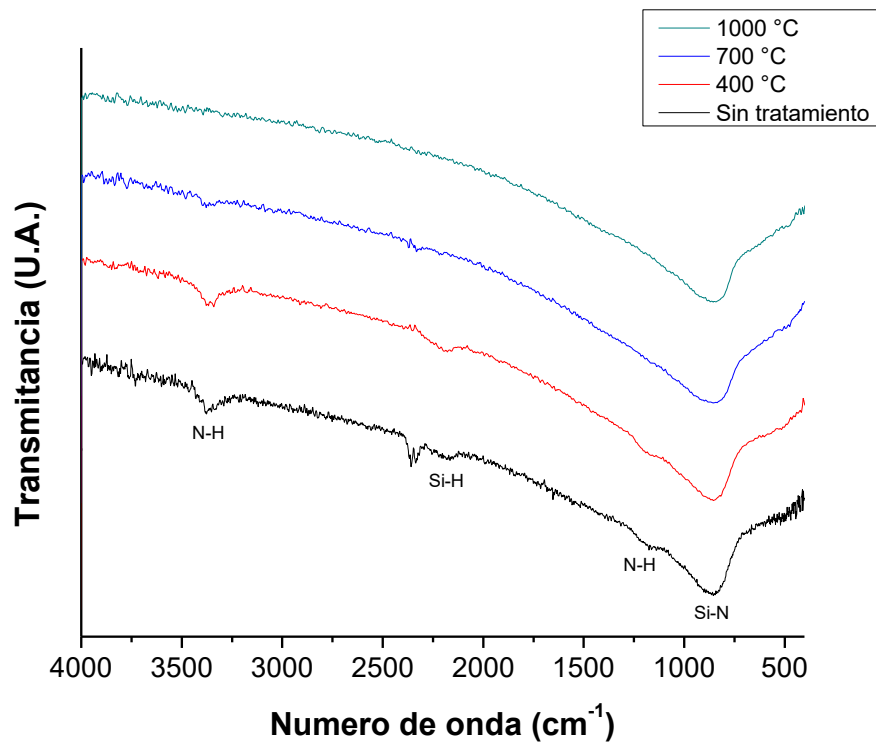


Figura 3. 35: Espectros de transmisión FTIR de una película con TS de 300 °C sometidos a TT con temperaturas de 400, 700 y 1000 °C.

Además de la desorción de hidrógeno de las películas observada en los espectros FTIR, la desorción de cloro también puede estar presente después de los tratamientos.^{4,15} Estos resultados serán analizados a mayor detalle en la sección "3.2.4. *Discusión de resultados*".

3.2.3. Evolución de la fotoluminiscencia a diferentes tratamientos térmicos.

En esta sección se muestra el cambio en la FL de las películas después de realizar tratamientos térmicos. En las figuras 3.14-3.20 se muestran los espectros de FL de las muestras depositadas de 50 a 350 °C, antes y después de tratamientos térmicos con temperaturas de TT de 400, 700 y 1000 °C.

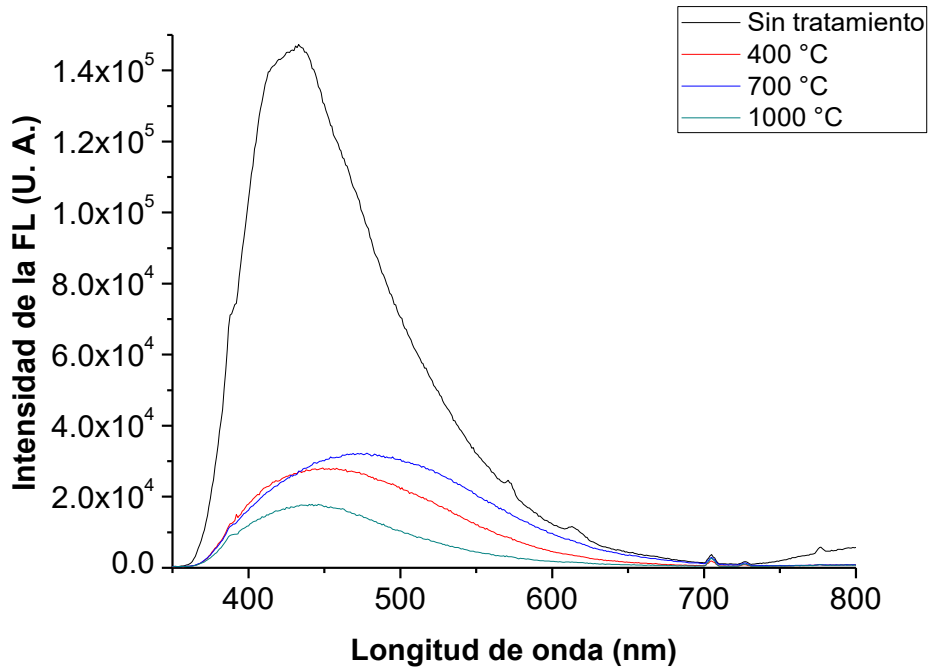


Figura 3. 36: Espectros de FL de una película crecida a 50 °C, antes y después de TT de 400, 700 y 1000 °C.

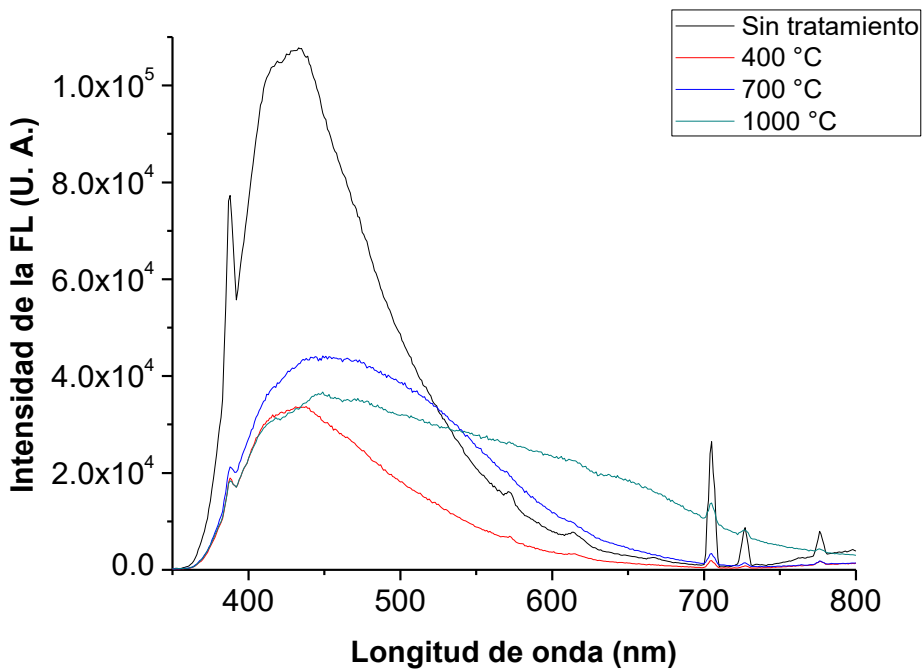


Figura 3. 37: Espectros de FL de una película crecida a 100 °C, antes y después de TT de 400, 700 y 1000 °C.

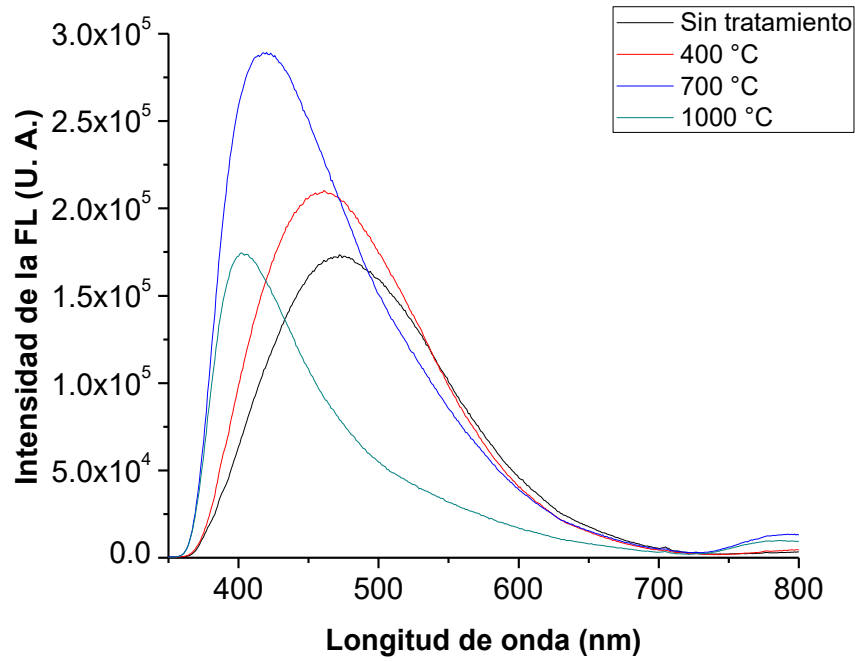


Figura 3. 38: Espectros de FL de una película crecida a 150 °C, antes y después de TT de 400, 700 y 1000 °C.

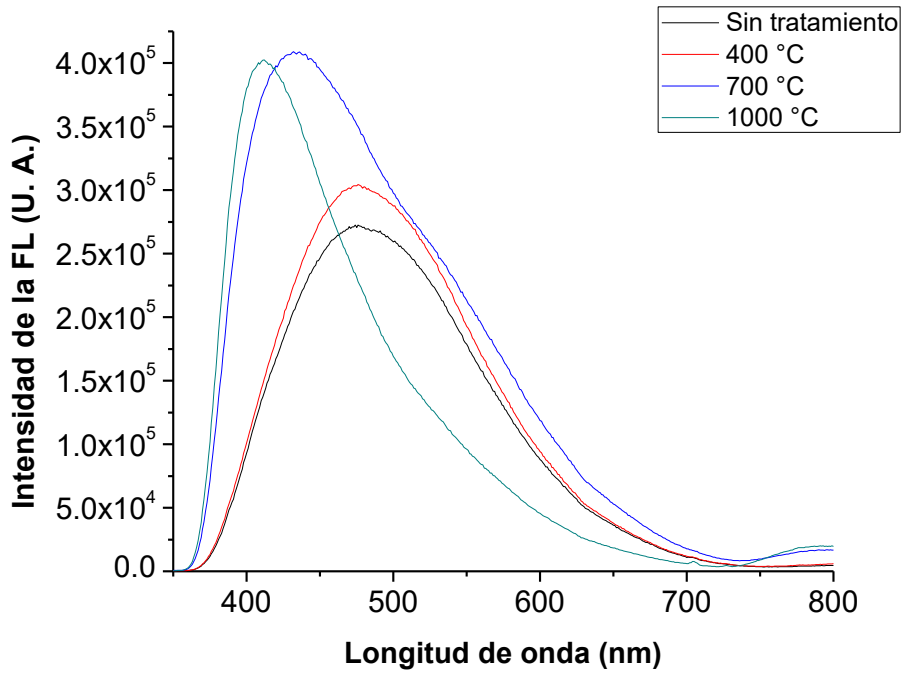


Figura 3. 39: Espectros de FL de una película crecida a 200 °C, antes y después de TT de 400, 700 y 1000 °C.

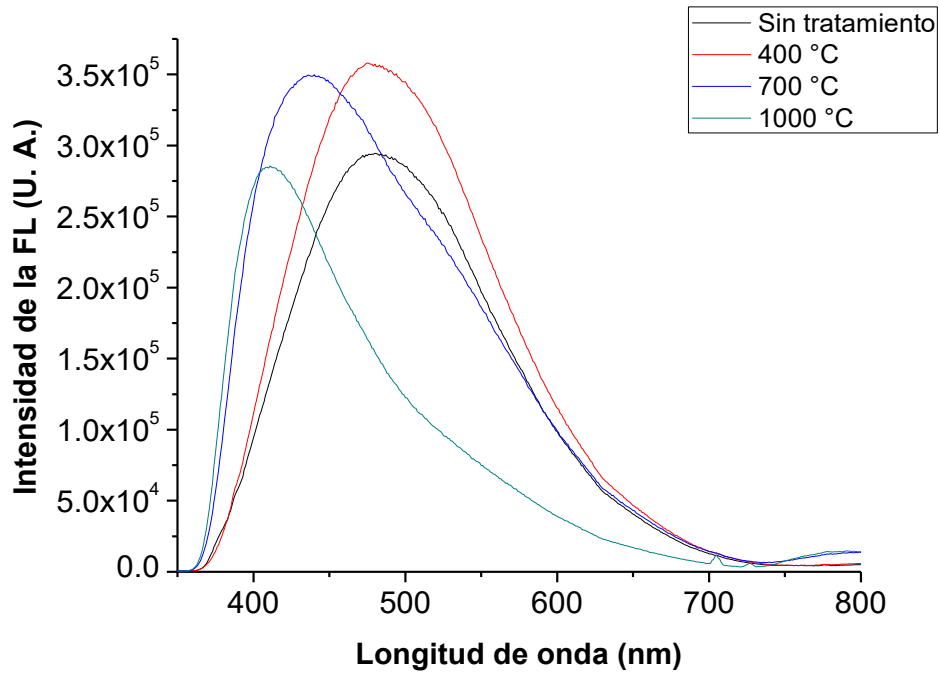


Figura 3. 40: Espectros de FL de una película crecida a 250 °C, antes y después TT de 400, 700 y 1000 °C.

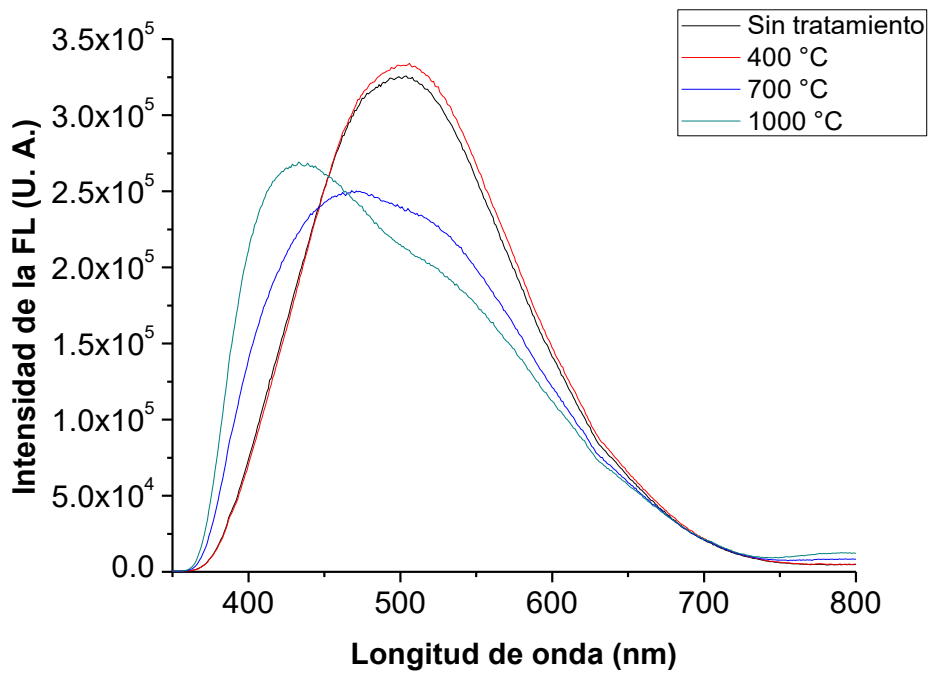


Figura 3. 41: Espectros de FL de una película crecida a 300 °C, antes y después de TT de 400, 700 y 1000 °C.

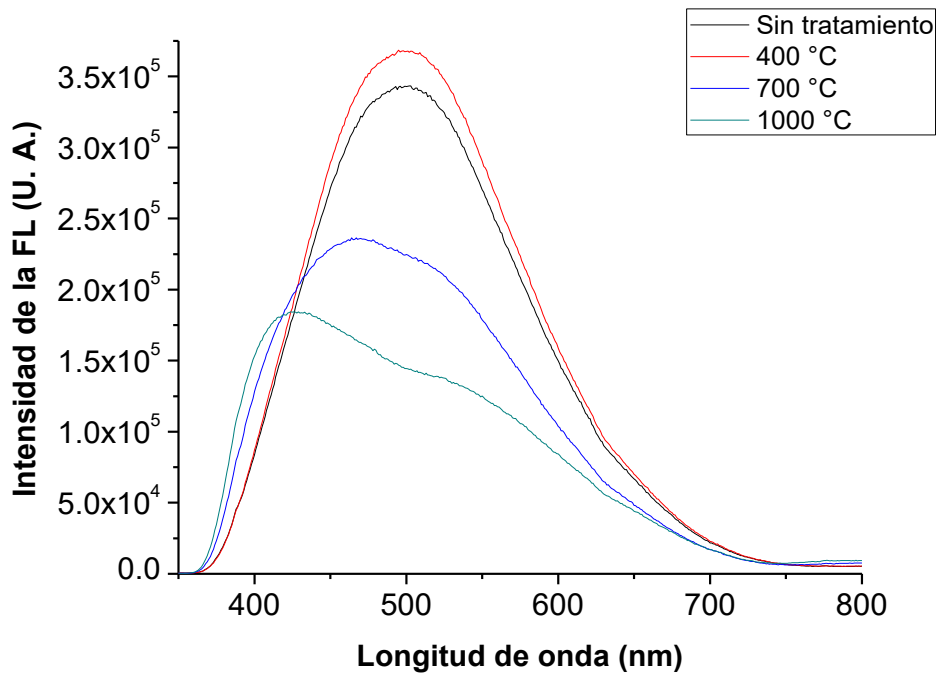


Figura 3. 42: Espectros de FL de una película crecida a 350 °C, antes y después de TT de 400, 700 y 1000 °C.

3.2.4. Discusión de resultados.

A causa de la inestabilidad estructural y a su poca luminiscencia, las películas depositadas con TS de 50 y 100 °C no serán discutidas al no ser evidentemente aptas para su implementación en la fabricación de estructuras y dispositivos electroluminiscentes.

Analizando los espectros de FL de las películas depositadas de 150 a 350 °C mostrados en las figuras 3.16-3.20, se puede apreciar que al aumentar la temperatura de TT los espectros tienden a cambiar la intensidad y la forma de su espectro de FL. La figura 3.21 muestra la posición del pico máximo de FL de las películas con TS de 150 a 350 °C con TT de 400, 700 y 1000 °C, donde es posible visualizar que la FL de las películas posee un “corrimiento hacia el azul” cuando aumenta la temperatura de TT.

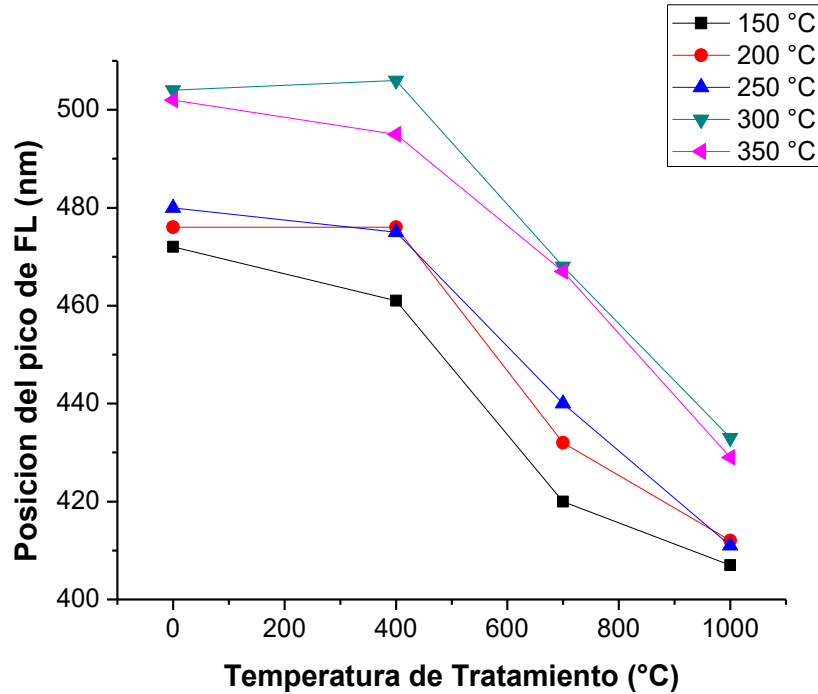


Figura 3. 43: Posición del pico máximo de FL de películas depositadas con TS entre 150 y 350 °C, antes y después de TT.

En las figuras 3.16-3.20 es posible notar que la intensidad de los espectros de FL con TT de 400 °C es mayor que la intensidad de los espectros sin tratamiento, además en la figura 3.21 se observa que el corrimiento hacia el azul no es tan significativo después de este tratamiento térmico. El aumento en la fotoluminiscencia puede deberse a que los defectos electrónicos son corregidos con TT por debajo de los 500 °C, ^{20,22} haciendo posible la pasivación de los Si-nc reduciendo la cantidad de enlaces sueltos en su periferia al enlazarse con átomos de otra especie como hidrógeno, cloro o nitrógeno. Esta disminución en los defectos electrónicos puede ser producto del mejoramiento en la estequiometría de las películas, atribuido al aumento en el índice de refracción acercándose al del Si₃N₄ de 2, y a la disminución de su espesor dando como resultado películas más compactas y menos porosas.^{1,4}

En los espectros de FL con TT de 700 y 1000 °C mostrados en las figuras 3.16-3.20 se puede observar que los espectros tienen cambios tanto en la intensidad como en la forma

del espectro. De acuerdo al QCM, estos cambios en la FL pueden estar relacionados con el cambio en el tamaño, distribución, densidad y pasivación de los nano cúmulos de silicio después de tratamientos térmicos.^{4,15,20,22-26}

En la figura 3.21 se puede observar que al incrementar la temperatura de TT de 700 a 1000 °C la E_{FL} se recorre a mayores energías (o menores longitudes de onda), lo cual puede deberse al aumento en la distribución (o a la formación) de nano cúmulos de menor tamaño, y a un decremento en la distribución de nano cúmulos de mayor tamaño asociados a menores energías (alrededor de 2.4 eV). El corrimiento hacia el azul del pico máximo de emisión, además de la mayor densidad de nano cúmulos, también puede estar relacionado con una menor superficie por pasivar en los Si-nc de menor tamaño.²⁵

En la figura 3.12 se aprecia que la banda asociada a enlaces Si-H y N-H disminuye después de TT indicando una desorción de hidrógeno de las películas, la cual explica el comportamiento de la fotoluminiscencia en dos formas diferentes: Primero, la disminución de la FL de los Si-nc de mayor tamaño puede ser producto de la disminución de átomos de hidrógeno que pasivan la superficie de los Si-nc, provocando la aparición de recombinaciones no radiativas por enlaces sueltos;²⁵ además esta disminución en la FL puede deberse al aumento en el tamaño de los Si-nc, provocando un corrimiento hacia el rojo por efecto de la ruptura de enlaces Si-H siendo sustituidos por enlaces Si-Si,⁴ o a la coalescencia de nano cúmulos de menor tamaño para formar nuevos nano cúmulos de mayor tamaño.²⁶ Segundo, el aumento de la FL de los Si-nc de menor tamaño puede producirse por la formación de nuevos de ellos al romperse los enlaces Si-H y formando enlaces Si-Si.^{4,26} Un efecto similar en la FL puede ser producido por la desorción de cloro de las películas.¹⁵

En la figura 3.22 se muestran dos micrografías de HRTEM de películas de SiN_x obtenidas en un estudio previo realizado por A. López-Suárez,²⁶ depositadas en el mismo equipo de RPECVD empleado en el presente trabajo pero a diferentes condiciones de depósito con una TS de 300 °C, después y antes de un tratamiento térmico de 1000 °C con un flujo de N_2 , los pequeños puntos oscuros en la figura 3.22 corresponden a los Si-nc. Los resultados

del análisis muestran que la muestra sin tratamiento térmico tiene un tamaño promedio de Si-nc de 3.2 nm, y una densidad aproximada de $(0.89 \pm 0.13) \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$; mientras que la muestra con tratamiento térmico tiene un tamaño promedio de Si-nc de 4.5 nm, con una densidad de $(2.20 \pm 0.31) \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$. Estos cambios, tanto de densidad como de tamaño promedio de Si-nc, son producidos directamente por el proceso de tratamiento térmico de igual forma que el cambio en la FL de las películas como se muestra en la figura 3.19. Estos cambios debidos a los TT, tanto en tamaño y densidad de Si-nc como en FL de las películas de SiN_x , pueden estar correlacionados por medio del QCM.

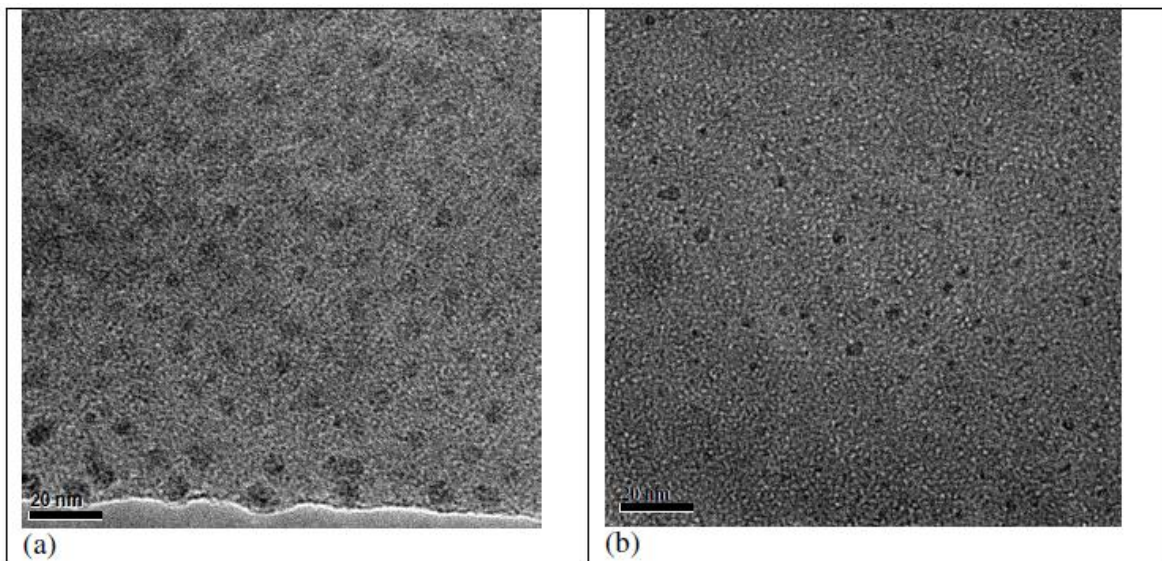


Figura 3. 44: (a) Micrografía de HRTEM de una película de SiN_x después de tratamiento térmico, los pequeños puntos oscuros corresponden a Si-nc. (b) Micrografía de HRTEM de la muestra sin tratamiento térmico.²⁶

Se ha reportado que los nano cúmulos de silicio tienden a cristalizarse al someterse a tratamientos térmicos de altas temperaturas,^{24,28} este comportamiento podría explicar la disminución en la FL de los nano cúmulos de mayor tamaño después de cristalizar, tal como explica un estudio teórico realizado por K. Nishio²⁹ donde concluye que la FL de los nano cúmulos amorfos es mayor que la de los nano cúmulos cristalinos. En este estudio también se reporta que la eficiencia de la FL de nano cúmulos, tanto amorfos como cristalinos, disminuye al aumentar su tamaño.

Un estudio realizado por M. Molinari²² revela que el número de enlaces de hidrógeno se mantiene constante cuando las películas de SiN_x son sometidas a tratamientos térmicos con TT menores a 400 °C, y para TT mayores a 800 °C no hay hidrógeno en las películas tal como se observa en el espectro FTIR de la figura 3.12. Esto puede explicar porque el espectro de FL de las películas con tratamiento de 400 °C, a diferencia de los tratamientos de 700 y 1000 °C, no cambia su forma como se discutió anteriormente.

En las películas depositadas con TS de 150 a 350 °C se puede observar que después de tratamientos térmicos los picos máximos de emisión muestran un mayor corrimiento a menores longitudes de onda a medida que disminuye la TS como se observa en la figura 3.21, y además los espectros de FL tienden a ser más angostos como se muestra en las figuras 3.16-3.20. Este comportamiento puede ser explicado debido a que a menor TS, la película depositada tiene una mayor cantidad de hidrógeno como se puede observar en las figuras 3.1 y 3.2, y una mayor cantidad de cloro como se muestra en la tabla 3.1; lo que significa una mayor cantidad de enlaces de Si-H y Si-Cl necesarios para que se presenten los procesos de aumento y formación de Si-nc, como se mencionó anteriormente.

Finalmente, la ruptura de los enlaces de hidrógeno y cloro con átomos de silicio y nitrógeno después de tratamientos térmicos también beneficia la formación de enlaces Si-N,²⁰ ese proceso puede ser observado en la figura 3.11 donde se puede observar que al aumentar la temperatura de TT aumenta el índice de refracción tendiendo al del nitruro de silicio estequiométrico de 2. Este reacomodo en la estructura de las películas disminuye su porosidad, tal como se puede apreciar en la figura 3.10 al disminuir su espesor debido a la compactación de las películas después de someterse a tratamientos térmicos.

3.3 Bibliografía y referencias del Capítulo 3.

¹ A. López-Suárez, J. Fandiño, B.M. Monroy, G. Santana, and J.C. Alonso, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **40**, 3141 (2008).

² J.C. Alonso, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **16**, 3211 (1998).

³ G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz, and J.C. Alonso, *J. Non. Cryst. Solids* **351**, 922 (2005).

⁴ G. Santana, B.M. Monroy, A. Ortiz, L. Huerta, J.C. Alonso, J. Fandiño, J. Aguilar-Hernández, E. Hoyos, F. Cruz-Gandarilla, and G. Contreras-Puentes, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 041916 (2006).

⁵ F. Reizman and W. van Gelder, *Solid. State. Electron.* **10**, 625 (1967).

⁶ S.M. Sze and K.K. Ng, in *Phys. Semicond. Devices, 3rd Ed. John Wiley Sons, Inc.; NJ* (2007), pp. 164, 682.

⁷ A. Rodríguez-Gómez, A. García-Valenzuela, E. Haro-Poniatowski, and J.C. Alonso-Huitrón, *J. Appl. Phys.* **113**, 233102 (2013).

⁸ O. Kilpela, M. Karppinen, S. Novikov, V. Sokolov, and S. Yliniemi, *Phys. Scr.* **T79**, 95 (1999).

⁹ D.L. Smith, A.S. Alimonda, C. Chen, S.E. Ready, and B. Wacker, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 614 (1990).

¹⁰ P. Trwoga, A. Kenyon, and C. Pitt, *J. Appl. Phys.* **83**, 3789 (1998).

¹¹ T.-Y. Kim, N.-M. Park, K.-H. Kim, G.Y. Sung, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong, and C.-J. Choi, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5355 (2004).

¹² T.-W. Kim, C.-H. Cho, B.-H. Kim, and S.-J. Park, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 123102 (2006).

- ¹³ B. Sain and D. Das, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3881 (2013).
- ¹⁴ A. Rodriguez, J. Arenas, and J.C. Alonso, *J. Lumin.* **132**, 2385 (2012).
- ¹⁵ A. Benami, G. Santana, A. Ortiz, A. Ponce, D. Romeu, J. Aguilar-Hernandez, G. Contreras-Puente, and J.C. Alonso, *Nanotechnology* **18**, 155704 (2007).
- ¹⁶ J.C. Alonso, G. Santana, A. Benami, and B.M. Monroy, *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.* **1** (2011).
- ¹⁷ N.M. Park, C.J. Choi, T.Y. Seong, and S.J. Park, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1355 (2001).
- ¹⁸ B. Sain and D. Das, *J. Lumin.* **158**, 11 (2015).
- ¹⁹ S. Mirabella, R. Agosta, G. Franzó, I. Crupi, M. Miritello, R. Lo Savio, M. a. Di Stefano, S. Di Marco, F. Simone, and A. Terrasi, *J. Appl. Phys.* **106**, 103505 (2009).
- ²⁰ M. Molinari, H. Rinnert, and M. Vergnat, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3499 (2000).
- ²¹ H. Shirai, Y. Fujimura, and S. Jung, *Thin Solid Films* **407**, 12 (2002).
- ²² M. Molinari, H. Rinnert, and M. Vergnat, *J. Appl. Phys.* **101**, 123532 (2007).
- ²³ X. Zeng, W. Liao, G. Wen, X. Wen, and W. Zheng, *J. Appl. Phys.* **115**, 154314 (2014).
- ²⁴ W. Liao, X. Zeng, X. Wen, W. Zheng, Y. Wen, and W. Yao, *J. Electron. Mater.* **44**, 1015 (2015).
- ²⁵ L. Jiang, X. Zeng, and X. Zhang, *J. Non. Cryst. Solids* **357**, 2187 (2011).
- ²⁶ A López-Suárez, C. Torres-Torres, R. Rangel-Rojo, J. a Reyes-Esqueda, G. Santana, J.C. Alonso, A. Ortiz, and A. Oliver, *Opt. Express* **17**, 10056 (2009).
- ²⁷ B.H. Kim, C.H. Cho, T.W. Kim, N.M. Park, G.Y. Sung, and S.J. Park, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 091908 (2005).

²⁸ F. Komarov, L. Vlasukova, I. Parkhomenko, O. Milchanin, A. Mudryi, A. Togambaeva, and O. Korolik, *Thin Solid Films* **579**, 110 (2015).

²⁹ K. Nishio, J. Kōga, T. Yamaguchi, and F. Yonezawa, *Phys. Rev. B* **67**, 195304 (2003).

Capítulo 4. Conclusiones

En este trabajo, se crecieron películas de nitruro de silicio SiN_x por RPECVD a diferentes temperaturas de sustrato (TS), variando estas de 50 a 350 °C, en pasos de 50° C, y manteniendo condiciones constantes de presión, potencia del plasma y flujos de la mezcla de gases precursores de SiH_2Cl_2 , NH_3 , H_2 y Ar. De los estudios de FTIR y XPS se encontró que las películas depositadas con una TS de 150 a 350 °C tienen una estructura química estable que tiende a la del nitruro de silicio estequiométrico, mientras que las depositadas a TS menores son químicamente inestables y tienden a oxidarse al exponerlas al ambiente. Las películas depositadas a una TS de 50 y 100 °C poseen una gran cantidad de enlaces Si-NH₂ y una pequeña o escasa cantidad de enlaces Si-N, lo que podría ser debido a que la energía térmica en la superficie del sustrato no es suficiente para transformar aminosilanos en nitruro de silicio; además, estas películas son altamente porosas debido a una alta cantidad de cloro, el cual es el responsable de la oxidación de las películas al interactuar con el ambiente. Las pruebas de fotoluminiscencia (FL) realizadas a las películas muestran la existencia de PL con longitud de onda entre 430 a 500 nm para todas las muestras, la cual podría ser debido al efecto de confinamiento cuántico por la posible presencia de nano cúmulos de silicio (Si-nc) embebidos en las películas de SiN_x . También se observó un aumento en la intensidad de la PL cuando aumenta la TS, el cual podría explicarse con un aumento en la concentración de nano cúmulos de silicio y/o a una mejor pasivación de los Si-nc.

Posteriormente, las películas de SiN_x fueron sometidas a tratamientos térmicos de 400, 700 y 1000 °C observando cambios en la fotoluminiscencia de las películas. Las películas depositadas con TS de 50 y 100 °C pierden su FL después de los tratamientos posiblemente a su inestabilidad estructural y su tendencia a oxidarse. Las películas depositadas con TS de 150 a 350 °C tuvieron un aumento y un corrimiento hacia el azul en su FL, donde las películas depositadas a 200 y 250 °C mostraron una mejora en la intensidad de FL después de los tratamientos, haciendo de estas películas las más aptas para su implementación en estructuras electroluminiscentes. De acuerdo al modelo de

confinamiento cuántico en los Si-nc, estos cambios en la FL podrían ser debido al cambio en la distribución, la densidad, la pasivación y el estado de cristalización de los Si-nc. El corrimiento hacia el azul en los espectros podría ser causado por la formación de nuevos nano cúmulos pequeños, después de que tratamientos térmicos de 700 y 1000 °C rompan los enlaces Si-H para formar nuevos enlaces Si-Si.

La fotoluminiscencia de las películas, además del modelo de confinamiento cuántico, podría ser originada por otros mecanismos de emisión, por ejemplo los defectos asociados a la matriz SiN_x, o a estados en las colas de las bandas. Para resolver esto, pruebas de HRTEM para la observación de nano cúmulos de silicio podrían ser concluyentes para determinar si la FL es debida a Si-nc, o a otro posible mecanismo de emisión.