



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

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

*Análisis de los mecanismos de
recombinación radiativa en películas
delgadas de SiN_x*

T E S I S

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

PRESENTA:

Fis. Fernando Yautentzi Hernández

Tutor: Betsabeé Marel Monroy Pelaéz

Instituto de Investigaciones en Materiales

Dr. Guillermo Santana Rodríguez

Instituto de Investigaciones en Materiales

Dr. Luis Rodríguez Fernández

Instituto de Física



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.

DEDICATORIA

A mis padres y hermanos que siempre han creído en mí.

Al que se nos adelantó en el camino.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a CONACYT que me permitió el sueño de realizar investigación de frontera.

Agradezco el apoyo financiero de los siguientes proyectos:

DGAPA PAPIIT proyectos IN108215 e IN100914,

CONACyT proyectos 153948 y 179632,

SENER-CONACyT proyecto 151076

Agradezco a la Dra. Betsabeé Monroy por su infinita paciencia y apoyo, al Dr. Guillermo Santana por sus sabias enseñanzas, al Dr. Luis Rodríguez por sus correcciones.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio: Alejandro, Amauri, Asael y en especial a Jenifer con los que pase muy buenos momentos.

Agradezco a mis padres por creer siempre en mí y a mis hermanos que siempre me han apoyado.

Agradezco el apoyo técnico de Karim López y Francisco Beristain en el acelerador Pelletron del IFUNAM. También se agradece el apoyo técnico de Caín González en todos los aspectos de cómputo del Laboratorio de Materiales Avanzados para su Uso en Energías Renovables del IIM-UNAM.

RESUMEN

La integración optoelectrónica del silicio es una de las metas para tener sistemas más eficientes en cuanto a la generación y transmisión de datos. Aunque se han logrado avances en la creación de dispositivos luminiscentes con materiales derivados del silicio aún existe controversia en cuanto a los mecanismos que la originan.

Este trabajo de tesis se enfoca en analizar los mecanismos de recombinación radiativa en películas delgadas de nitruro de silicio no estequiométrico (SiN_x) crecidas por la técnica de PECVD. El análisis de recombinación radiativa se llevó a cabo por medio de su espectro de PL a temperatura ambiente y enfriando la muestra hasta 12 K. Estas propiedades se correlacionaron con investigaciones en la estructura química de las muestras.

El crecimiento de las películas delgadas de SiN_x fue realizado por la inyección de cuatro gases precursores: el diclorosilano a 7.5 sccm como fuente de silicio, el amoníaco variándolo de 6 a 15 sccm como fuente de nitrógeno, el hidrógeno a 80 sccm como diluyente y como gas de arrastre el argón a 50 sccm. Las otras condiciones de crecimiento fueron una presión de trabajo de 250 mTorr, 30 Watts de potencia de RF y 300 °C de temperatura en el sustrato, con un tiempo de crecimiento de 30 minutos.

El cambio del flujo de NH_3 en la composición relativa de las películas permitió tener una emisión sintonizable del espectro de PL y su deconvolución en tres bandas de emisión esclareció cuáles son los posibles mecanismos de recombinación radiativa. También se calcularon las energías de activación para cada banda. Las bandas azul (~1.8-3.0 eV) y roja (1.6-1.8 eV) se atribuyen a defectos originados por la presencia de enlaces sueltos de nitrógeno en las películas, mientras que la banda principal (2.0-2.2 eV) se atribuye a efectos de confinamiento cuántico en nanocristales de silicio dentro del nitruro de silicio.

CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	3
II. I. OBJETIVO GENERAL	3
II. II. OBJETIVOS PARTICULARES	3
III. MARCO TEÓRICO	4
III. I ANTECEDENTES	4
III. II TÉCNICAS DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE ÓXIDO Y NITRURO DE SILICIO Y COMPARACIÓN ENTRE ELLAS	5
III. III. MODELOS DE EMISIÓN DE FOTOLUMINISCENCIA.	6
III. III. I. MODELO DE CONFINAMIENTO CUÁNTICO.	6
III. III. II. INFLUENCIA DE LA SUPERFICIE DE LOS NC-SI	8
III. III. III. TEORÍA DE COLAS DE BANDAS	11
III. III. IV. RECOMBINACIÓN POR DEFECTOS EN SiN _x	13
IV. MÉTODOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	14
IV. I. PROCESO DE FABRICACIÓN DE SiN _x	14
IV. I. I. SISTEMA DE DEPÓSITO	14
IV. I. II. SUSTRATOS Y PROCESO DE LIMPIEZA	15
IV. I. III. CONDICIONES DE CRECIMIENTO	15
IV. II. MEDIDAS DE COMPOSICIÓN	16
IV. II. I. ESPECTROMETRÍA RETRODISPERSION DE RUTHERFORD (RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROMETRY, RBS)	16
IV. II. II. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY, FTIR)	19

IV. III. MEDIDAS ÓPTICAS	21
IV. III. I. ELIPSOMETRÍA DE NULIDAD	21
IV. III. II. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	23
IV. III. III. FOTOLUMINISCENCIA	26
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
V.I. TASA DE DEPÓSITO	28
V. II. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	29
V. II. I. CARATERIZACIÓN POR RBS	29
V. II. II. CARATERIZACIÓN POR FTIR	31
V. III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS PARA EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE SiN _x	33
V. IV. CARATERIZACIÓN ÓPTICA	36
V. IV. I. ÍNDICE DE REFRACCIÓN	36
V. IV. II. TRANSMITANCIA UV-VISIBLE	37
V. IV. III. FOTOLUMINISCENCIA EN FUNCIÓN DEL FLUJO DE NH ₃	38
V. IV. IV. FOTOLUMINISCENCIA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.	41
V. V. DISCUSIÓN SOBRE POSIBLES MECANISMOS DE EMISIÓN EN PELÍCULAS DE SiN _x	44
VI. CONCLUSIONES	48
VII. BIBLIOGRAFÍA	49
VIII. APÉNDICE	52

I. INTRODUCCIÓN

El avance en los medios de telecomunicaciones ha sido vertiginoso. Hoy en día la cantidad de información que se debe de transmitir a través de cables de cobre es monumental, tanto que las líneas de comunicaciones se saturan debido al tráfico de datos. La solución a dicho problema es incrementar las vías de comunicación (más cables de cobre) o que se transmita de manera más rápida por los mismos canales.

El uso de más cables de cobre es poco rentable por lo que la mejor opción es la de transmitir los datos de manera más rápida. En aras de esta solución se han investigado nuevos canales de comunicación que puedan transmitir una mayor cantidad de datos en el mismo canal. Estos nuevos canales son de fibra óptica que además de transmitir una mayor cantidad de datos también lo hacen de manera más veloz, sin embargo, aunque la cantidad de información enviada a través de la fibra óptica sea descomunal, aún queda la limitación de los dispositivos para descifrar dicha información. Los microchips que analizan la información están llegando a sus límites de procesamiento debido a la constante miniaturización a la que son sometidos ya que presentan problemas en cuanto a la cantidad de conexiones que se pueden lograr en un espacio reducido y a la velocidad con la que pueden ser procesados los datos. Para solucionar este conflicto se está investigando la miniaturización de los dispositivos electrónicos de lo micro a lo nano y no sólo eso sino también que la información ya no sea transmitida por impulsos eléctricos sino por impulsos luminosos. Esto tiene notables ventajas debido a que las ondas electromagnéticas viajan más rápido y además cumplen con el principio de superposición lo que haría que una mayor cantidad de datos sean transmitidos a través de un mismo canal sin sufrir pérdidas de información.

El problema de cambiar la forma de transmitir información de impulsos eléctricos a impulsos luminosos es que requeriría tener un dispositivo electroluminiscente compatible con la tecnología del silicio. Aunque hoy en día hay dispositivos electroluminiscentes estos se hacen a través de materiales caros o tóxicos y requieren de un proceso especializado para fusionarlos a los dispositivos electrónicos. Hasta hace poco parecía desolador la tarea de crear dispositivos electroluminiscentes a base del silicio debido a que es un material de brecha prohibida (band gap) indirecta, es decir, no puede emitir luz. Sin embargo, en 1990 Canham[1] observó que se podía obtener radiación en el visible por medio de silicio poroso. Desde entonces se ha iniciado una gran carrera para obtener la integración optoelectrónica del silicio [2].

Una de las alternativas más atractivas desde el punto de vista tecnológico para la generación de un dispositivo electroluminiscente basado en silicio son los nanocúmulos de

silicio (nc-Si) embebidos en una matriz dieléctrica (óxido o nitruro de silicio). Sin embargo, para poder generar un emisor de luz basado en silicio que lleve a la integración optoelectrónica es muy importante esclarecer los mecanismos de generación de luz en este tipo de materiales. Por esta razón, en este trabajo nos centraremos en el estudio de los mecanismos de fotoluminiscencia de películas delgadas de nitruro de silicio no estequiométrico (SiN_x) donde se autogeneran nc-Si.

II. OBJETIVOS

II. I. Objetivo General

Analizar los mecanismos de recombinación radiativa en películas delgadas de SiN_x a través de fotoluminiscencia.

II. II. Objetivos Particulares

- Determinar las propiedades químicas de películas delgadas de SiN_x : estequiometría y resistencia a la oxidación.
- Determinar el borde de absorción óptica de películas delgadas de SiN_x
- Analizar la fotoluminiscencia de películas delgadas de SiN_x en función de la temperatura de la muestra: determinar la energía de activación de los procesos involucrados.
- Correlacionar la luminiscencia observada con las propiedades químicas de las películas de SiN_x .
- Correlacionar la luminiscencia de películas delgadas de SiN_x con los diferentes mecanismos propuestos en la literatura.

III. MARCO TEÓRICO

III.I ANTECEDENTES

El silicio es el material más usado en la industria de la microelectrónica debido a que es el segundo material más abundante en la corteza terrestre, además de tener una alta estabilidad mecánica y térmica. Su uso constante en la industria ha permitido tenerlo en forma muy pura y poder impurificarlo de manera controlada con elementos del grupo III o V de la tabla periódica. Sin embargo, el silicio cristalino es un semiconductor indirecto, es decir, el máximo de la banda de valencia no coincide con el mínimo de la banda de conducción en el espacio de momentos $\hbar k$, es decir, cuando un electrón que es excitado desde la banda de valencia a la banda de conducción debe de regresar a su estado base lo hace por medio de un fonón del cristal para asegurar la conservación del momento. Esto reduce la probabilidad de recombinación radiativa y, por lo tanto, la emisión de luz visible.

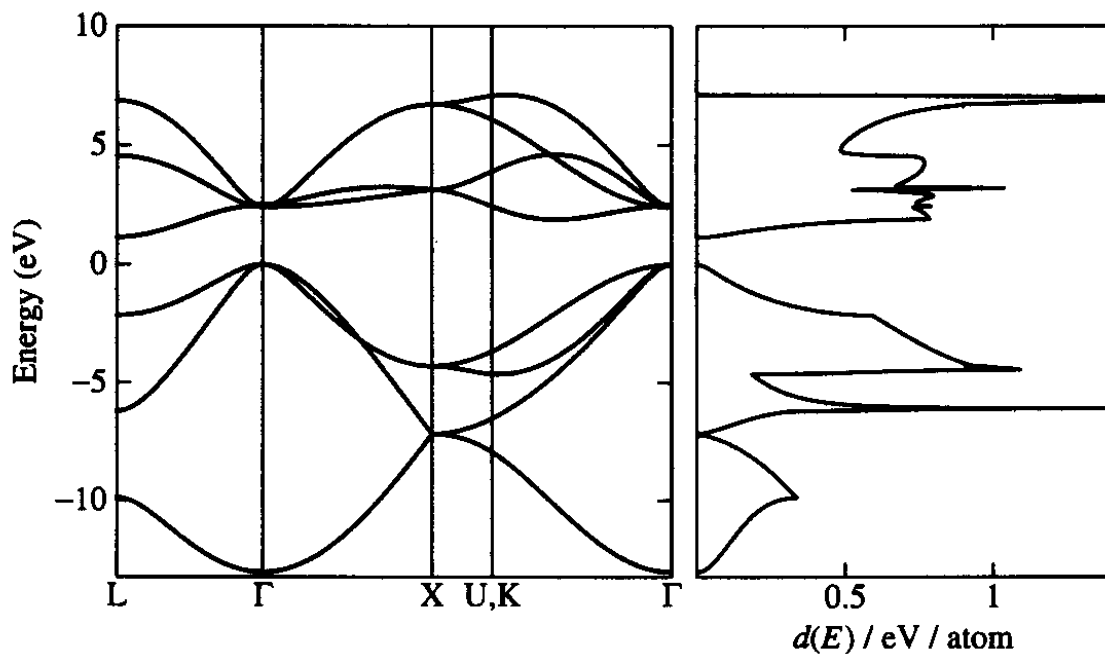


Figura 3.1. Estructura de bandas (izquierda) en la dirección X(1 0 0) y L(1 1 1) y densidad de estados (derecha) de la celda tipo diamante de silicio, calculada por Dr. A. T Paxton [3]

III. II. TÉCNICAS DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE ÓXIDO Y NITRURO DE SILICIO Y COMPARACIÓN ENTRE ELLAS

De los materiales basados en silicio que presentan luminiscencia el silicio poroso es el peor candidato debido a su baja resistencia mecánica y la degradación que se presenta cuando es sometido a los tratamientos químicos involucrados en la integración a los dispositivos electrónicos[4]. Materiales con nanocúmulos de silicio (nc-Si) embebidos dentro de una matriz amorfa de óxido(SiO_x)[5][6] o nitruro de silicio (SiN_x)[7][8]–[11] han presentado luminiscencia y son estudiados como una alternativa para la fabricación de dispositivos electroluminiscentes compatibles con la tecnología del silicio. Estos materiales (y en especial el nitruro de silicio) son crecidos en cámaras de vacío mediante precursores químicos en fase gaseosa. La técnica más común en la industria es el depósito químico en fase de vapor o CVD por sus siglas en inglés. Se han desarrollado variantes de la misma como el depósito químico en fase de vapor asistido por plasma o PECVD[12][13][14], el depósito químico en fase de vapor a baja presión o LP-CVD[15][14], el depósito químico en fase de vapor con plasma de acople inductivo o ICP- CVD[14][16], el depósito químico en fase de vapor con plasma por resonancia de ciclotrón o ERC-CVD[17] o el depósito químico en fase de vapor con plasma asistido por filamento caliente o HW-CVD. De estas técnicas de crecimiento la más usada es la de PECVD debido a que con ella es posible hacer depósitos a bajas temperaturas (menores a 400 °C) y con costos relativamente bajos.

De los dos materiales SiO_x o SiN_x , el más prometedor en cuanto a la fabricación de dispositivos electrónicos es el SiN_x ya que la barrera de potencial que presenta a los portadores generados en los nc-Si es de 1.5- 2 eV en comparación con la del SiO_x que es de 3.1-a 3.8 eV[18] lo que permite una inyección de cargas con mayor facilidad. Además, el cambiar la matriz a nitruro evita el doble enlace de silicio oxígeno lo que permite una sintonización controlable de la longitud de onda de emisión[19], como se explicará más adelante.

El SiN_x es formado comúnmente a partir de silano (SiH_4) y de N_2 o NH_3 lo que lleva a una gran incorporación de enlaces de hidrógeno a la matriz[20]. Para fines de crear emisores de luz, la incorporación de hidrógeno en la matriz aumenta el desorden de la red, por lo que no es recomendable en exceso. Otro precursor usado en la formación de SiN_x es el diclorosilano SiH_2Cl_2 . La ventaja de éste es que permite la autogeneración de nc-Si dentro de la matriz sin necesidad de tratamientos térmicos posteriores[21] lo cual amplía su uso para aplicaciones en dispositivos que requieran bajas temperaturas. En este trabajo se

utilizó SiH_2Cl_2 como precursor de silicio para obtener nc-Si dentro de una película delgada de SiN_x , como se ha observado en trabajos previos del grupo [22],[23].

III. III. MODELOS DE EMISIÓN DE FOTOLUMINISCENCIA.

Aunque se ha obtenido luminiscencia de materiales basados en silicio, el origen físico de su emisión aún no ha sido completamente entendido. Diferentes mecanismos de emisión luminiscente han sido propuestos. El primero de ellos fue propuesto por Canham cuando observó pequeños cúmulos de silicio de escalas nanométricas en el silicio poroso. La explicación a dicho fenómeno fue que las reglas de selección se relajan cuando el silicio pasa del bulto a las nanoestructuras. Otro modelo se aplica cuando predominan los efectos de superficie. Finalmente, otra de estas explicaciones se debe a la teoría de colas de banda en donde se introducen estados localizados dentro del band gap.

III. III. I. MODELO DE CONFINAMIENTO CUÁNTICO.

La óptica y la electrónica de los sólidos que usamos usualmente no dependen de su tamaño, puesto que generalmente los usamos en bulto. Por ejemplo la conductividad y el índice de refracción son siempre los mismos, sin importar cuál es su tamaño. En tales casos el camino libre medio del electrón o la longitud de onda de De Broglie ($\sim 200\text{-}400 \text{ \AA}$) asociada es mucho más pequeña que las dimensiones de las muestras. Sin embargo, cuando las dimensiones son reducidas y son comparables al camino libre medio de los portadores, los efectos de confinamiento cuántico dominan las propiedades optoelectrónicas de los materiales. El principio básico está explicado por el principio de incertidumbre de Heisenberg el cual nos dice que una partícula confinada en una región a lo largo del eje x definido por Δx tendrá una incertidumbre en su momento (Δp_x) dada por:

$$\Delta p_x \sim \frac{\hbar}{\Delta x} \quad (3.1)$$

con \hbar la constante de Planck reducida. Por otro lado si la partícula es libre y tiene masa m , podemos expresar la energía de confinamiento (E_{conf}) como una energía cinética:

$$E_{\text{conf}} = \frac{(\Delta p_x)^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2} \quad (3.2)$$

El efecto de confinamiento es significativo cuando el valor de E_{conf} es comparable a la energía cinética de la partícula debida al movimiento térmico en la dirección de x. En otras palabras, debe ser:

$$E_{conf} \sim \frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2} > \frac{1}{2} K_B T \quad (3.3)$$

Donde K_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. La relación (3.3) nos dice que los efectos de confinamiento cuántico son importantes cuando:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\hbar^2}{mK_B T}} \quad (3.4)$$

En conclusión, para tener efectos de confinamiento cuántico Δx debe de ser del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de De Broglie para el movimiento térmico ($\lambda_{Broglie} = \Delta p_x / \hbar$).

En general, los efectos de confinamiento cuántico ofrecen ventajas sobre las propiedades equivalentes a los materiales en bulto. En el caso particular de los nc-Si para aplicación como emisores de luz:

- a) El cambio de la luminiscencia por efectos de confinamiento cuántico permite que la longitud de onda de los dispositivos emisores sea controlada por el tamaño de las nanoestructuras.
- b) El incremento en el traslape en las funciones de onda del hueco y del electrón en la estructura confinada mejora la probabilidad de la emisión radiativa.

El modelado de un sistema de confinamiento cuántico de una nanoestructura embebida en una matriz cuyo ancho de banda sea mayor que el de la nanoestructura es el equivalente a una partícula confinada en un pozo de potencial finito. Los electrones y huecos generados al interior de la nanoestructura estarán confinados. En este trabajo los nanocúmulos de Si (con brecha de 1.1 eV en estado cristalino) se encuentran embebidos en una matriz amorfa de nitruro de silicio (con brecha de 4.8 eV en estado estequiométrico).

El modelado más usado en la literatura para describir el confinamiento cuántico es la aproximación de la masa efectiva (EMA - *Effective Mass Aproximation*)[24] que supone barreras de potencial infinitas en las fronteras de las nanoestructuras y bandas de energía parabólicas. Una extensión de esta aproximación permite incluir de manera sencilla la interacción coulombiana entre el electrón y el hueco.

En un sistema confinado las energías posibles del sistema están dadas por:

$$\Delta E \approx \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2M_{conf} R^2} \quad (3.5)$$

Donde M_{conf} es la masa de la partícula confinada (que depende del tipo de confinamiento) y R es el radio del nanocúmulo.

Si las nanoestructuras tienen forma esférica de radio R el confinamiento cuántico puede hacer distinción de tres categorías dependiendo del radio de Bohr (a_B) del material en bulto (4.9 nm para silicio) [25] y de los radios del electrón (a_e) y el hueco (a_h) en el material, respectivamente.

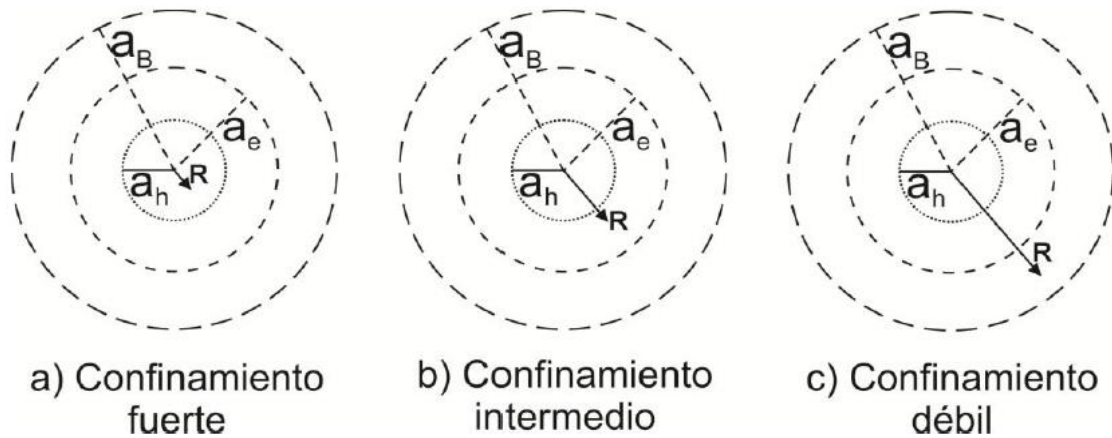


Figura 3.2. Esquema del confinamiento cuántico representando el radio del nanocúmulo R , el radio del excitón a_B , el radio del electrón a_e y el radio del hueco a_h .

- Confinamiento fuerte: en el cual el radio R del nanocúmulo (nc) es menor que el del excitón y que los radios del electrón y el hueco: $R < a_B < a_h < a_e$ con a_h el radio del hueco y a_e el radio del electrón. Este tipo de confinamiento considera que la E_{conf} es superior a la energía de “enlace” del electrón y el hueco. Por lo tanto, se considera al electrón y al hueco como partículas independientes, ambas confinadas. La masa M_{conf} es la masa reducida del electrón y el hueco: $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$ en este caso.
- Confinamiento medio: ocurre cuando el radio del nanocúmulo es mayor que el del hueco, pero menor que el del electrón, $a_h < R < a_e$. Esto significa que la única partícula confinada es el electrón en este caso por lo que $M_{conf} = m_e^*$.
- Confinamiento débil: ocurre cuando el radio del nc es mayor que el radio de ambos electrón y hueco: $a_B < R$. Por lo tanto, es el excitón como “cuasipartícula” la que se encuentra confinada. En este caso $M_{conf} = m_e^* + m_h^*$.

III. III. II. INFLUENCIA DE LA SUPERFICIE DE LOS NC-SI

Aunque el modelo de confinamiento cuántico es el más aceptado para explicar las propiedades luminiscentes de los nc-Si, este no considera la superficie de los mismos. En un

nc de Si cristalino el modelo EMA supone que las fronteras no sufren de los efectos de reconstrucción superficial puesto que se encuentran pasivados por átomos de hidrógeno y, por lo tanto, el band gap se mantendría de la misma forma que si estuviera en bulto. Sin embargo, esto no es del todo cierto, puesto que por el método de crecimiento (que en este caso se tiene formación de los nc dentro de la matriz de SiN_x) el enlace con el hidrógeno no es único. De hecho, existe una cantidad bastante notable de enlaces de Si-N los cuales también son parte de las fronteras de los nc. También pudieran encontrarse enlaces libres o de Si-Cl. Estos enlaces provocan un desorden que afecta la estructura de los nc en su superficie, ocasionando que se produzcan nuevos estados dentro del band gap.

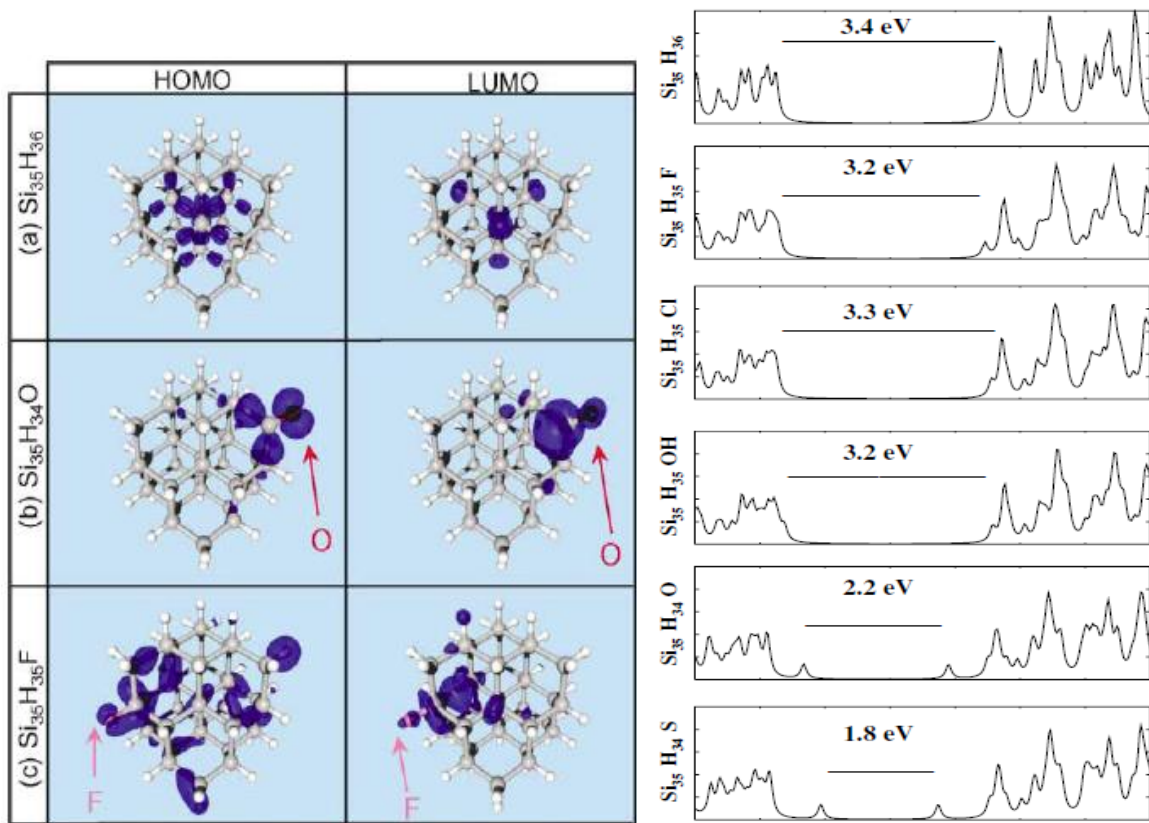


Figura 3.3. Densidad de probabilidad electrónica de los orbitales HOMO y LUMO para H, O y F (izquierda) y densidad de estados (derecha) calculada para pasivantes de H, F, Cl, OH, O y un doble enlace en Si-O [26].

Para hacer una comparación más exacta de cómo afectan los diferentes tipos de enlaces al band gap de los nc -Si se han realizado simulaciones que consideran las transiciones entre el HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y el LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)[26]. Estos estudios muestran que la presencia de un enlace simple reduce muy poco el ancho de banda, mientras que la presencia de un doble enlace la disminuyen

considerablemente. En estos cálculos se realiza la simulación con un nc-Si conteniendo 35 átomos de silicio y 36 enlaces terminales inicialmente pasivados con H. Como es posible ver en la figura 3.3, los enlaces debido al Cl, OH o F mantienen un band gap similar al que si todos los enlaces estuvieran pasivados con H. Sin embargo, los dobles enlaces debidos al oxígeno o a un enlace doble en el silicio provocan una reducción notable.

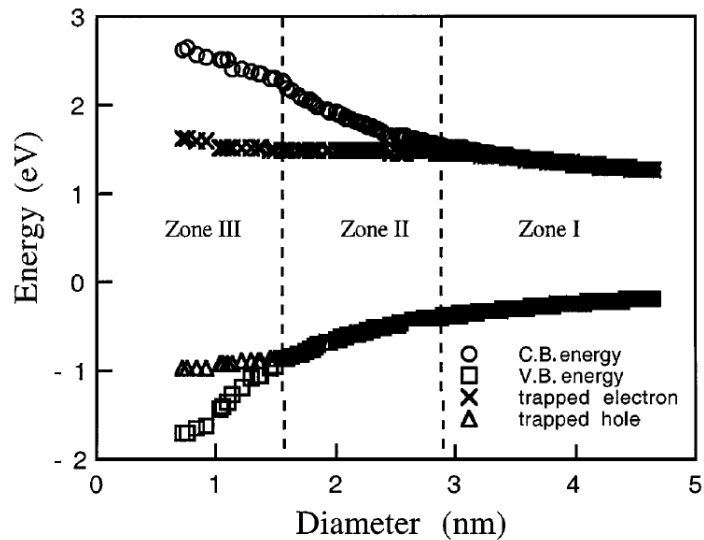


Figura 3.4. Diagrama de bandas de energía en función del tamaño de nc-Si embebidos en SiO_x. Se presentan las bandas de conducción y valencia de los nc-Si, así como los estados de defectos introducidos por la pasivación superficial con oxígeno [19].

Este efecto de reducción del gap es particularmente notable en materiales luminiscentes donde los nc-Si están rodeados de SiO_x. La localización de la densidad electrónica del HOMO y LUMO observadas en la figura 3.3 da lugar a estados conocidos como trampas de electrones y huecos. Si el gap del nc-Si es mayor a estos estados, la recombinación ya no será entre las bandas de conducción y valencia del nc-Si. La figura 3.4 distingue tres zonas dependiendo del tamaño (y por lo tanto del gap) de los nc-Si. Para la zona I, la recombinación es entre las bandas y se puede sintonizar la longitud de onda de emisión a través del control del tamaño de los nc-Si. En la zona II la recombinación es entre un estado de defecto (trampa de electrones) y la banda de valencia. La zona III presenta recombinación entre los dos estados de defectos. Las recombinaciones radiativas que ocurran en casos como los presentados en las zonas II y III, serán insensibles al tamaño de los nanocúmulos y, por lo tanto, no se observará el fenómeno del confinamiento cuántico.

III. III. III. TEORÍA DE COLAS DE BANDAS

Otra teoría aceptada fuertemente para la luminiscencia en materiales amorfos es la de la recombinación radiativa producto de los estados existentes en medio del band gap llamada teoría de colas de bandas [27].

En un material cristalino se distinguen claramente los estados energéticos pertenecientes a la banda de valencia y la banda de conducción por la separación existente conocida como la brecha prohibida (band gap). Sin embargo, en un material amorfo la distinción entre estos estados no es clara debido a la existencia de estados energéticos localizados dentro de lo que sería su brecha prohibida si estuviera en estado cristalino. Estos estados conocidos como estados localizados son producto del desorden del material e inducen una densidad de estados (estados localizados) que van desde los límites de las bandas (límites de movilidad) hacia el centro de la brecha prohibida. Una representación esquemática de la estructura de bandas de un material amorfo se muestra a continuación.

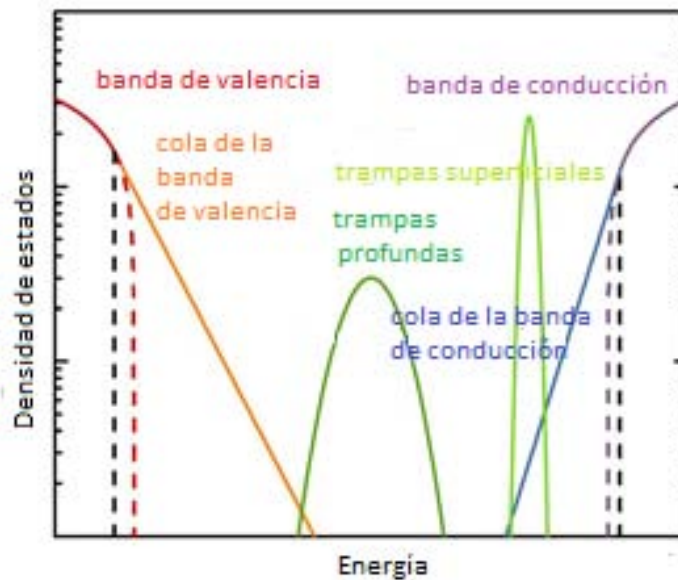


Figura 3.5. Esquema de colas de banda mostrando estados de atrapamiento o trampas tanto superficiales como profundas. Tomado de <http://www.research.ibm.com/labs/zurich/sto/pcm/materials.html>

El modelo de colas de bandas considera que:

- a) Los electrones y los huecos fotogenerados son atrapados por separado en las colas de bandas.

- b) Los portadores de carga están atrapados aleatoriamente tanto espacialmente como en energía en las colas de banda. Sin embargo, después de quedar atrapados, los estados inferiores de las colas de banda son los que tendrán mayor ocupación.
- c) La recombinación ocurre entre pares distantes, es decir, un electrón no necesariamente se recombina con el hueco con que se generó.

Y que la recombinación ocurre en tres etapas:

- a) Tuneo no radiativo entre estados de colas de banda superficiales
- b) Termalización de los portadores a estados de colas de banda cada vez más profundos.
- c) Recombinación radiativa entre portadores localizados en las bandas (con signos opuestos) o recombinación no radiativa en trampas (defectos).

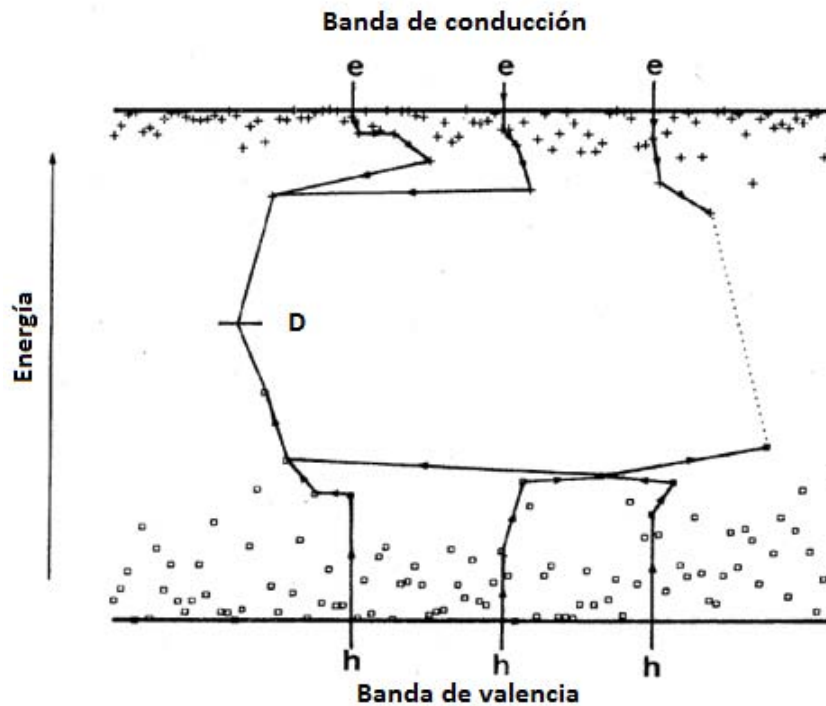


Figura 3.6. Modelo unidimensional usado para describir la fotoluminiscencia. Los estados de las colas de bandas están representados con + para la banda de conducción y con cuadros para la banda de valencia. Tres parejas de $e^- - h$ muestran las transiciones posibles. Las líneas sólidas representan las recombinaciones no radiativas y las punteadas las recombinaciones radiativas. Se muestran dos recombinaciones no radiativas a través de un defecto (D) [27].

III. III. IV. RECOMBINACIÓN POR DEFECTOS EN SiN_x

Muchos materiales amorfos presentan recombinación radiativa por transiciones entre las bandas y trampas superficiales o profundas ocasionadas por defectos en el material. En particular para películas de nitruro de silicio amorfo se han reportado tres bandas de emisión luminiscente propuestas por Deshpande y Gulari [28]: (i) en 1.8 eV (689nm) [29] debidas a estados cercanos a la banda de conducción (N_4^+) y a la banda de valencia (N_2^0) introducidos por enlaces sueltos de N; (ii) en 2.3 eV (539nm) debido al enlace suelto de silicio llamado K_0 o Si^0 [30] localizado en el centro de la brecha y (iii) en 3.0 eV (413 nm) [30] producida por la recombinación entre uno de los estados (N_4^+ o N_2^0) y una de las bandas. La primera banda corresponde a recombinación entre trampas superficiales, la segunda es una transición entre las bandas y una trampa profunda y la tercera es una recombinación entre bandas y una trampa superficial. Estas transiciones se muestran esquemáticamente en la Figura 3.7.

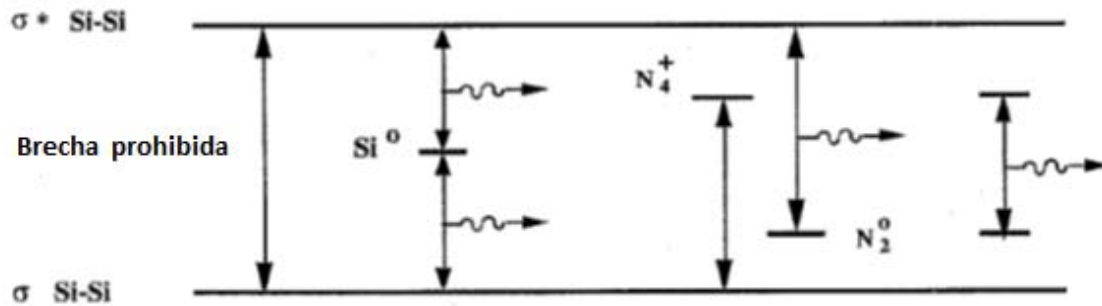


Figura 3.7. Modelo de recombinación radiativa a través de defectos en el SiN_x (reproducido de [28]). Dentro del band gap se muestran los estados localizados debido a los enlaces sueltos de Si y N.

IV. MÉTODOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se tratará acerca de las condiciones de depósito, técnica de crecimiento y los fundamentos de las técnicas que se usaron para caracterizar el SiN_x .

IV. I. PROCESO DE FABRICACIÓN DE SiN_x

IV. I. I. SISTEMA DE DEPÓSITO

El crecimiento de las películas de SiN_x fue llevado a cabo en un sistema de depósito de PECVD. El sistema consiste de una cámara de vacío de acero 304 con dos electrodos paralelos de acero 316. En medio de ellos se forma el plasma mediante una señal de radiofrecuencia de 13.6 MHz. En el electrodo superior también llamado electrodo de regadera (por su similitud con las regaderas) se inyectan los gases precursores, mientras que el electrodo inferior tiene una resistencia eléctrica que sirve para calentar los sustratos a la temperatura deseada. En la figura 4.1 se muestra un esquema de un reactor de PECVD de acople capacitivo como el que se usó en este trabajo.

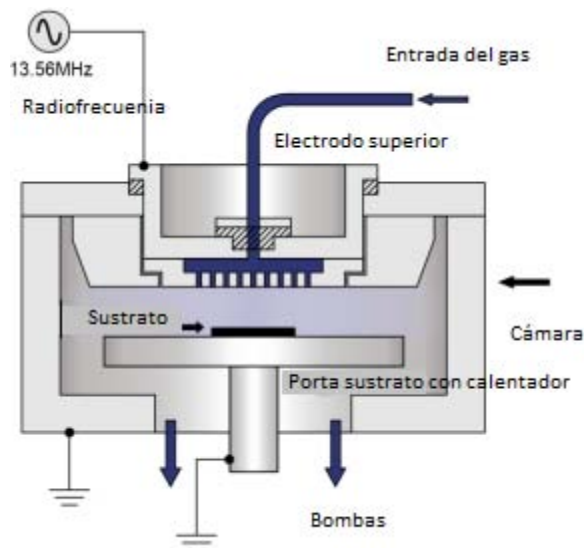


Figura 4.1. Diagrama de un sistema de PECVD de placas paralelas de acople capacitivo. Tomado de <http://www.oxford-instruments.com/products/etching-deposition-and-growth/plasma-etch-deposition/pecvd>.

El vacío dentro de la cámara es logrado por tres bombas, una mecánica, otra turbomolecular y por último una roots. El uso de la bomba turbomolecular es para asegurar que no halla contaminantes al momento de inyectar los gases con los que se formará la película y el uso de la bomba roots es para mantener una presión de trabajo cuando se esté creciendo la película. La inyección de los gases se realizó mediante cuatro controladores de flujo másico MKS. La limpieza de la cámara previa al depósito fue realizada con gasa de algodón mojada con agua desionizada posteriormente gasa con acetona y por último gasa con alcohol isopropílico.

IV. I. II. SUSTRATOS Y PROCESO DE LIMPIEZA

El depósito de nitruro de silicio fue realizado sobre sustratos de silicio cristalino (1 0 0) tipo n de alta resistividad para su caracterización química en FTIR y RBS y para su caracterización óptica en elipsometría de nulidad y fotoluminiscencia. También se creció en cuarzo para su caracterización óptica por transmitancia UV-visible.

La limpieza de los sustratos de silicio y cuarzo se realizó a través de cinco fases. La primera consistió en una limpieza con agua jabonosa y enjuague con abundante agua. Esto se realizó con el fin de limpiar los sustratos de partículas de polvo y contaminantes no deseados. La segunda fase consistió en sumergir a los sustratos en un baño ultrasónico de tricloroetileno con un posterior secado en nitrógeno gaseoso de alta pureza. La tercera fase consistió en un baño ultrasónico de acetona seguido de un secado en nitrógeno gaseoso de alta pureza. La cuarta fase sólo se aplicó al sustrato de silicio con el fin de remover el óxido nativo. En este caso se sumergió al sustrato en un baño ultrasónico de solución P cuya composición es de 100 ml de H₂O por 10 ml de HNO₃ por 1 ml de HF y su posterior enjuague con agua desionizada para luego ser secado con nitrógeno de alta pureza. Por último, se colocaron ambos sustratos en alcohol isopropílico con el fin de eliminar la mayor cantidad de moléculas de agua. Una vez limpios, los sustratos se introducen a la cámara de depósito donde se realiza el crecimiento.

IV. I. III. CONDICIONES DE CRECIMIENTO

El crecimiento de las películas delgadas de nitruro de silicio no estequiométrico se fundamentó un trabajo previo del grupo[22], donde las condiciones óptimas del crecimiento de los nc-Si fueron realizadas por la inyección de cuatro gases precursores: el SiH₂Cl₂ como fuente de silicio, el amoníaco (NH₃) como fuente de nitrógeno, el hidrógeno

como diluyente y como gas de arrastre el argón. Los flujos de los gases se muestran en la tabla 4.1. Las otras condiciones de crecimiento fueron una presión de trabajo de 250 mTorr, 30 Watts de potencia de RF y 300 °C de temperatura en el sustrato, con un tiempo de crecimiento de 30 minutos.

Flujo NH ₃ [sccm]	Flujo SiH ₂ Cl ₂ [sccm]	Flujo Ar [sccm]	Flujo H ₂ [sccm]
6	7.5	50	80
7	7.5	50	80
8	7.5	50	80
9	7.5	50	80
10	7.5	50	80
11	7.5	50	80
12	7.5	50	80
13	7.5	50	80
14	7.5	50	80
15	7.5	50	80

Tabla 4.1. Flujos utilizados en los crecimientos de las películas de SiN_x.

IV. II. MEDIDAS DE COMPOSICIÓN

La composición química de las películas crecidas se determinó mediante espectroscopia de iones retrodispersados (Rutherford Backscattering Spectroscopy) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). A continuación se describen los fundamentos de estas técnicas.

IV. II. I. ESPECTROMETRÍA RETRODISPERSIÓN DE RUTHERFORD (RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROMETRY, RBS)

El uso de la técnica de RBS tiene la finalidad de conocer el porcentaje atómico de los elementos químicos que componen a una muestra. El fundamento de la técnica se basa en hacer incidir un haz de iones ligeros monoenergéticos contra un blanco para que estos sean retrodispersados. La energía con la que se retrodispersan es luego analizada por detectores

de partículas. La figura 4.2 muestra un esquema del sistema experimental que se utiliza en esta técnica.

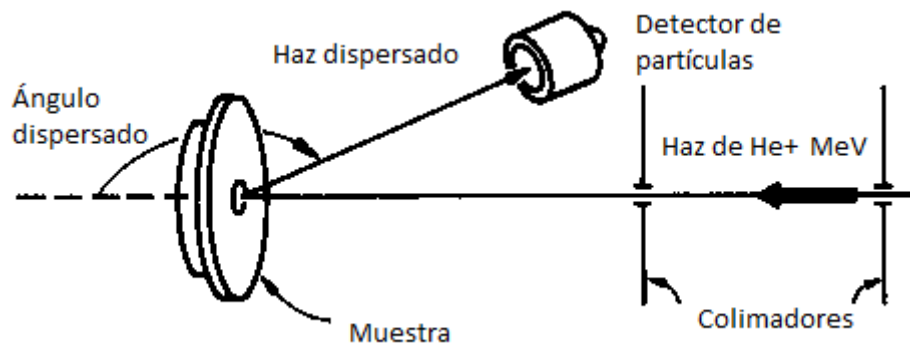


Figura 4.2. Esquema de un sistema de RBS. Tomada de <https://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/experimental-facilities/rutherford-backscattering-spectrometry-and-ion-channeling>.

Mediante el análisis que se describe a continuación se puede determinar a qué tipo de elemento corresponde cada ion retrodispersado. Cuando un ion con energía incidente E_0 choca contra un átomo localizado en la superficie del blanco cederá cierta energía. La energía cedida al átomo blanco dependerá de las masas de los átomos involucrados en la colisión y el ion incidente saldrá con una energía $E(0)$.

$$E(0) = KE_0 \quad (4.1)$$

$$K = \left(\frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (4.2)$$

Donde K es llamado el factor cinemático de dispersión. Este coeficiente puede ser calculado si se considera la conservación de la energía y el momento lineal de la colisión elástica entre el ión incidente y el átomo del blanco. En la expresión (4.2) m_1 y m_2 son las masas del ion incidente y el átomo del blanco, respectivamente, y θ es el ángulo de retrodispersión (que experimentalmente corresponde al ángulo de detección). Para cada tipo de átomo de la muestra se tiene un factor cinemático que depende de su masa.

Sin embargo, no todos los iones incidentes chocan en la superficie de la muestra, sino que también penetran dentro de la muestra y son dispersados por átomos del interior. Los átomos que son retrodispersados por átomos del interior salen con una energía $E(x)$ menor que $E(0)$ que depende de la profundidad a la que hayan colisionado, pues cuanto mayor

recorrido hagan por el interior de la muestra, serán más frenados por colisiones con otros átomos. Por lo tanto, cada especie atómica de la muestra producirá una señal $E(0)$ característica de su concentración superficial y que se prolongará de manera continua hacia energías menores en proporción a la concentración de dicha especie atómica hacia el interior. El cálculo de la energía que pierde cada ion en el interior se puede realizar usando las siguientes expresiones:

$$E(x) = KE_0 - \Delta E_{int,out} \quad (4.3)$$

Donde $\Delta E_{in,out}$ es la pérdida de energía que tiene el ion en su camino de entrada y salida por el interior de la muestra desde la superficie hasta el punto donde fue retrodispersado. La expresión 4.3 se reduce a:

$$E(x) = KE_0 - \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{in} + \frac{K}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{out} \right] x \quad (4.4)$$

Donde θ_1 y θ_2 son los ángulos de los iones incidente y retrodispersado con la horizontal, respectivamente. Los términos $\left(\frac{dE}{dx} \right)_{in}$ y $\left(\frac{dE}{dx} \right)_{out}$ expresan la pérdida de energía del ion en su camino de entrada antes de ser retrodispersado y la pérdida de energía en el camino de salida después de ser retrodispersado.

Por lo tanto, la medida de un espectro de RBS consiste en registrar el número de cuentas o impactos que se recibe en el detector para cada valor de la energía. Desafortunadamente para elementos más ligeros que el ion incidente (en este caso partículas α) no se pueden obtener iones retrodispersados, por lo que no se puede obtener en el espectro la señal que se debería producir por el H.

Las medidas de RBS fueron realizadas en el Instituto de Física de la UNAM. La energía de las partículas α fue de 2 MeV y el ángulo de detección fue de 167° . El espectro fue calibrado usando una muestra de dióxido de silicio. Los espectros fueron analizados usando el programa SIMNRA. Este programa toma en cuenta todos los fundamentos esbozados previamente y hace una simulación del espectro experimental con lo cual se puede calcular el porcentaje atómico de los elementos presentes en la muestra.

IV. II. II. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY, FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica que permite identificar el modo de vibración de los átomos en una molécula. Un espectro infrarrojo es obtenido pasando radiación infrarroja a través de una muestra y determinando qué fracción de la radiación incidente es absorbida en una energía en particular. La energía en la cual un pico de absorción aparece en el espectro corresponde a la frecuencia de vibración de un enlace en la molécula. A continuación se muestran los distintos tipos de modos de vibración que se pueden identificar por FTIR.

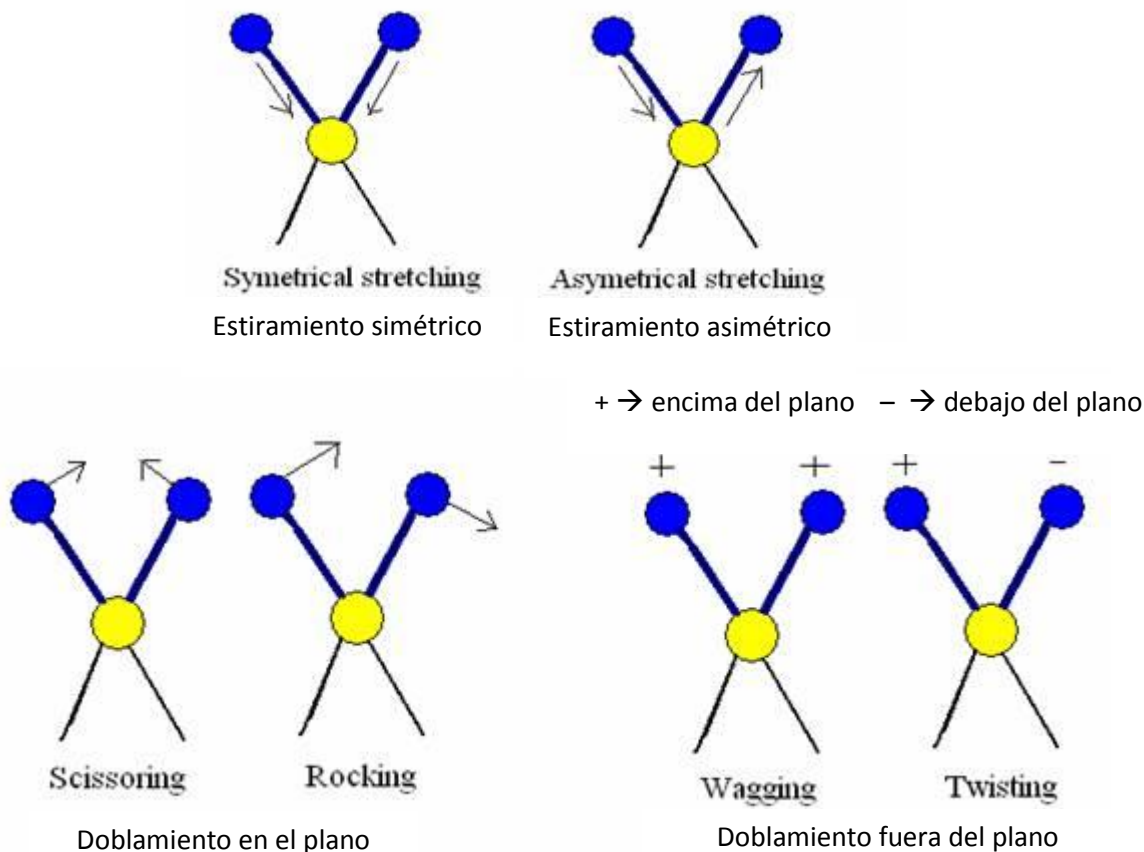


Figura 4.3. Modos de vibración más comunes que se presentan en la espectroscopia FTIR. Se dejan los términos en inglés para facilitar su identificación. Tomado de <http://www.pharmatutor.org/pharma-analysis/analytical-aspects-of-infra-red-spectroscopy-ir/types-of-vibrations>.

La técnica FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) utiliza un interferómetro de Michelson para sustituir la dispersión en frecuencias, característica de la espectroscopia clásica, por la obtención de un interferograma en función de una coordenada espacial o temporal que describe la variación de un camino óptico. El proceso de la transformada de Fourier sirve entonces para pasar del dominio del tiempo al de la frecuencia y reconstruir el espectro a partir del interferograma.

La figura 4.4 ilustra el fundamento de la espectroscopia de transformada de Fourier. El componente esencial de un interferómetro es un sistema para dividir un haz de radiación en dos mitades y luego recombinar los dos rayos después de introducir una diferencia de camino óptico entre ellos. Tras recombinarse el rayo continúa su recorrido pasando a través de la muestra hacia el detector. La división del rayo se realiza con un divisor de haz que transmite y refleja aproximadamente el 50 % de la luz que le llega. Una de las mitades del haz se refleja a continuación en un espejo fijo mientras que la otra mitad se dirige a un espejo que puede moverse para introducir una diferencia de camino óptico. Cuando los rayos se recombinan se obtiene un patrón de interferencia a medida que la diferencia de camino óptico varía.

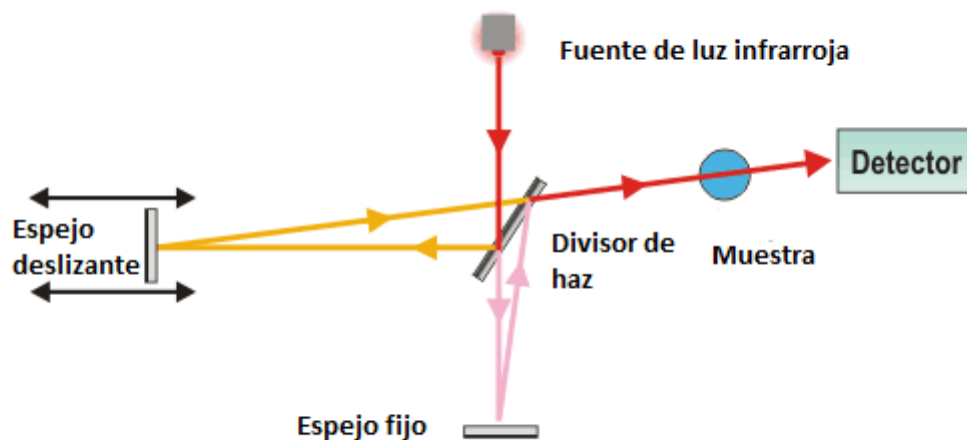


Figura 4.4. Diagrama de un sistema de FTIR. Tomado de <http://www.etslabs.com/analysis.aspx?id=%23JJUICPRF>.

Enlace	Modo	Número de onda [cm^{-1}]	Referencia
Si-Si	Respiración	470	[31]
Si-Cl	Doblamiento	527	[32]
Si-Cl	Estiramiento	584	[32]
Si-N	Respiración	480	[33]
Si-N	Estiramiento	850 y 972	[33] [31]
Si-O	Doblamiento	810	[33] [31]
Si-O	Estiramiento	1040 y 1070	[33] [31]
Si-H	Estiramiento	2100-2200	[31] [33]
N-H	Doblamiento	1175-1200	[31], [33]
N-H	Estiramiento	3300-3350	[31], [33]

Tabla 4.2. Modos vibracionales de los enlaces que pueden presentarse en películas de SiN_x .

Debido a que las películas son de SiN_x es conveniente tener una tabla de los modos de vibración molecular que pueden estar presentes (Tabla 4.2). La caracterización de las muestras fue realizada con un espectrómetro marca Nicolet 560. Los espectros fueron realizados en transmitancia en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} .

IV. III. MEDIDAS ÓPTICAS

Puesto que el objetivo fundamental de este trabajo es analizar los mecanismos de recombinación radiativa en películas delgadas de SiN_x , las caracterizaciones ópticas del material son muy importantes. A continuación se describen las técnicas de elipsometría de nulidad, espectroscopia UV-visible y fotoluminiscencia.

IV. III. I. ELIPSOMETRÍA DE NULIDAD

La elipsometría de nulidad es una técnica no destructiva que permite obtener el espesor de películas delgadas (d), así como su índice de refracción (n). La técnica basa su funcionamiento en la determinación del estado de polarización de la luz. Cuando un haz de luz monocromático linealmente polarizado es reflejado por un material isotrópico, el estado

de polarización de la luz cambia de lineal a elíptico. En el caso de una película delgada, se tienen múltiples reflexiones ya que se tiene más de una interfaz (Figura 4.5).

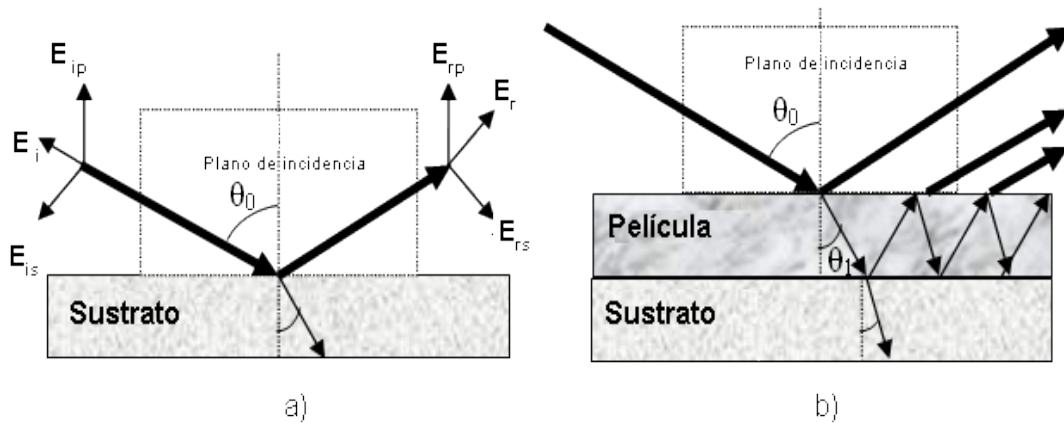


Figura 4.5. Representación esquemática de los rayos de luz incidentes y reflejados para (a) una sola interfaz y (b) una película delgada (más de una interfaz). Tomada de <http://www.cubasolar.cu/biblioteca/Ecosolar/Ecosolar15/HTML/articulo01.htm>.

Realizando el cociente entre la reflectancia perpendicular (R_π) y paralela (R_σ) al plano de incidencia se puede obtener la relación:

$$\rho = \frac{R_\pi}{R_\sigma} = \tan\Psi e^{i\Delta} \quad (4.5)$$

que es una función de los ángulos elipsométricos Ψ y Δ .

Un elipsómetro de nulidad consta de una fuente de luz monocromática la cual se hace pasar a través de un polarizador para inducir un estado linealmente polarizado. Posteriormente el haz atraviesa un compensador que cambia el estado de polarización. El usuario puede controlar el estado de polarización del rayo incidente a través de estos elementos registrando el ángulo entre el polarizador y el compensador (P). El rayo después de incidir en la muestra es reflejado y pasa por otro polarizador (llamado analizador - A). Se debe encontrar la combinación entre los ángulos P_1 y A_1 que dé lugar a un mínimo en el fotodetector. Después se encuentra otra combinación de ángulos (P_2 y A_2) que vuelva a dar un mínimo. Los ángulos del polarizador y el analizador se relacionan con los ángulos elipsométricos a través de [34].

$$\Psi = \frac{180^\circ - (A_2 - A_1)}{2} \quad (4.6)$$

$$\Delta = 360^\circ - (P_1 + P_2) \quad (4.7)$$

Por lo tanto, la determinación experimental de Ψ y Δ permite calcular las diferencias en el camino óptico ($n \cdot d$) de la luz dentro de la película que dan lugar a la condición de nulidad. La determinación del espesor no es unívoca en esta técnica ya que hay condiciones periódicas de interferencia por lo que hay una serie de espesores que dan lugar a la condición de nulidad.

En este caso se usó un elipsómetro Gaertner modelo L117F adicionado con un láser de He-Ne de 632 nm de longitud de onda. El índice de refracción y el espesor se calculan mediante el programa LGEMP[®] incluido con el equipo.

IV. III. II. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

La espectroscopia UV-visible consiste en la medida del espectro de transmitancia y reflectancia de una película en la región espectral correspondiente al ultravioleta visible (200-900 nm). Las propiedades de absorción óptica de un material están directamente determinadas por su estructura electrónica, al constituir éstas transiciones entre los distintos niveles de energía presentes en su estructura de bandas. El conocimiento del borde de absorción óptica de un material permite obtener una magnitud fundamental para determinar su carácter aislante como es el gap óptico.

El borde de absorción óptica de un material amorfo consta de tres regiones, que corresponden a tres tipos distintos de transiciones entre estados comprendidas en energías desde 1 eV hasta 7 eV, aproximadamente. La Figura 4.6 esquematiza estas transiciones, que se pueden clasificar en tres tipos: (1) transiciones banda-banda entre estados extendidos dentro de las bandas, (2) transiciones entre estados localizados de las colas de las bandas y estados extendidos dentro de las bandas, y (3) transiciones entre estados localizados correspondientes a defectos situados dentro del gap (trampas) y las bandas.

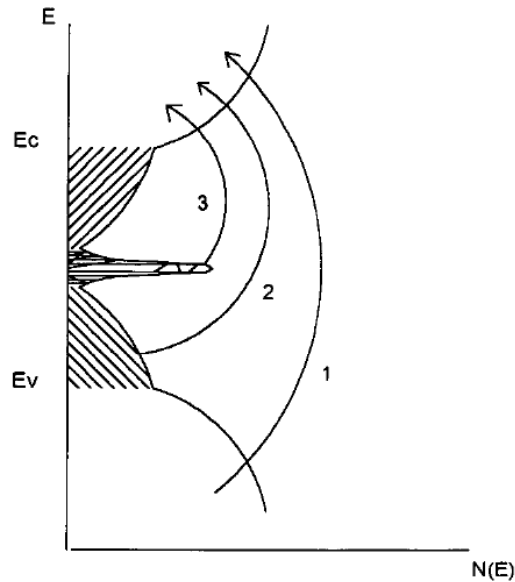


Figura 4.6. Representación esquemática de las transiciones entre estados provocadas por la incidencia de un haz luminoso sobre un material amorfo: (1) transiciones banda-banda, (2) transiciones colas de banda-banda, (3) transiciones trampa-banda.

Las transiciones banda-banda dan lugar a valores del coeficiente de absorción (α) por encima de 10^4 cm^{-1} y, aunque hay dos formas habituales de ajustar en esta zona la dependencia con la energía del fotón ($h\nu$), la más usada por los experimentales es la denominada ley de Tauc, que corresponde a la siguiente expresión:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2 \quad (4.8)$$

donde E_g es denominado gap de Tauc y se toma normalmente como una medida del gap óptico del aislante. La ley de Tauc supone que las transiciones se producen con un elemento de matriz constante, y que la distribución de estados energéticos en el borde de las bandas es parabólica, es decir, que las transiciones son banda-banda. El parámetro B que aparece en la ley de Tauc está relacionado con la extensión del desorden en las películas y es una magnitud inversamente proporcional al grado de incursión de las colas de las bandas dentro del gap cuando x se aleja del valor estequiométrico. Físicamente representa el punto de encuentro entre la distribución de estados en las colas introducidas en el gap y el borde de las bandas, en particular de la banda de valencia, que es la que posee una distribución más ancha de estos estados, por lo que disminuye a medida que las colas se introducen en el gap. En este trabajo se determinó el valor de E_g a través de la relación 4.8 calculando el coeficiente de absorción a partir de espectros de transmitancia UV-Visible en un intervalo entre 200-900 nm. Se utilizó un espectrofotómetro marca Jasco modelo 630.

Cabe mencionar que también se usó el espectro de transmitancia para corroborar el espesor de las películas. Cuando el espesor es superior a 100 nm se presentan franjas de interferencia en el espectro como se muestra en la siguiente figura.

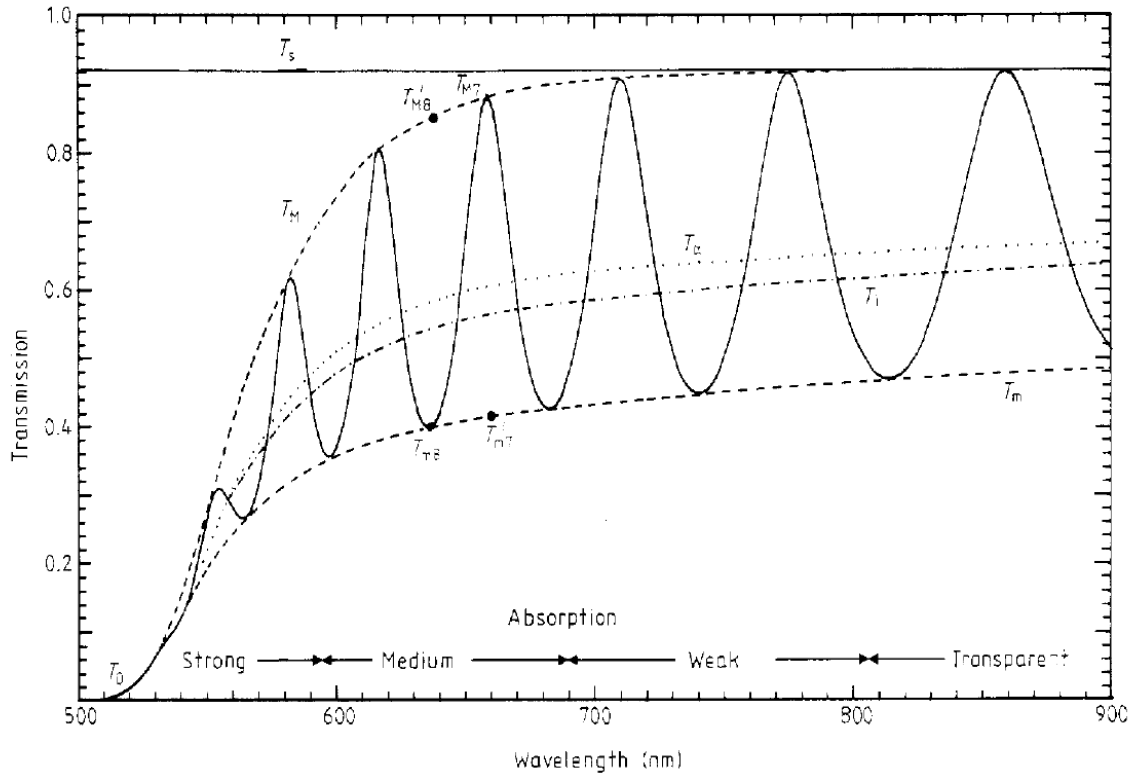


Figura 4.7. Franjas de interferencia que aparecen en el espectro de transmitancia para películas delgadas con espesores superiores a los 100 nm [35].

Si se toman dos máximos o mínimos consecutivos (λ_1 y λ_2), y se conoce el índice de refracción de la película n , el espesor d se puede determinar por la siguiente relación [35]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (4.9)$$

En nuestro caso se usó el programa Spectra Manager[®] que viene con el equipo Jasco 630 para determinar el espesor. El programa pide como dato el índice de refracción, por lo que se utilizó el calculado por elipsometría. El programa usa la relación 4.9 para calcular el espesor de la película tomando un intervalo de longitudes de onda. Estos valores se compararon con el valor más cercano obtenido por elipsometría.

V.VII. FOTOLUMINISCENCIA

La luminiscencia es el proceso mediante el cual un sistema que se encuentra en un estado excitado regresa a su estado basal mediante la liberación de un fotón. Existen diferentes procesos de emisión luminiscente dependiendo del proceso que active al sistema: termoluminiscencia, activado térmicamente, quimioluminiscencia, activado químicamente, electroluminiscencia, activado eléctricamente, catodoluminiscencia, activado por bombardeo de electrones y fotoluminiscencia el cual es activado por radiación ultravioleta. En teoría de bandas y en particular en los semiconductores se dice que un sistema se encuentra en su estado base cuando todos los electrones se encuentran en la banda de valencia y se encuentra excitado cuando uno o más electrones se encuentran en la banda de conducción. La desexcitación del sistema se logra mediante dos tipos de mecanismos: por recombinación radiativa y recombinación no radiativa.

La recombinación radiativa se da cuando un electrón pasa de la banda de conducción a la banda de valencia liberando un fotón. Esto sólo es posible cuando el mínimo de la banda de conducción coincide con el máximo de la banda de valencia en el espacio de momentos hk . Si el mínimo de la banda de conducción no coincide con el máximo de la banda de valencia en el espacio de momentos entonces se tiene un semiconductor de brecha indirecta y en este tipo de material sólo puede haber recombinación radiativa cuando interviene un fonón del cristal para mantener la conservación del momento. Esto hace que el proceso sea mucho menos probable que la recombinación no radiativa en este tipo de materiales.

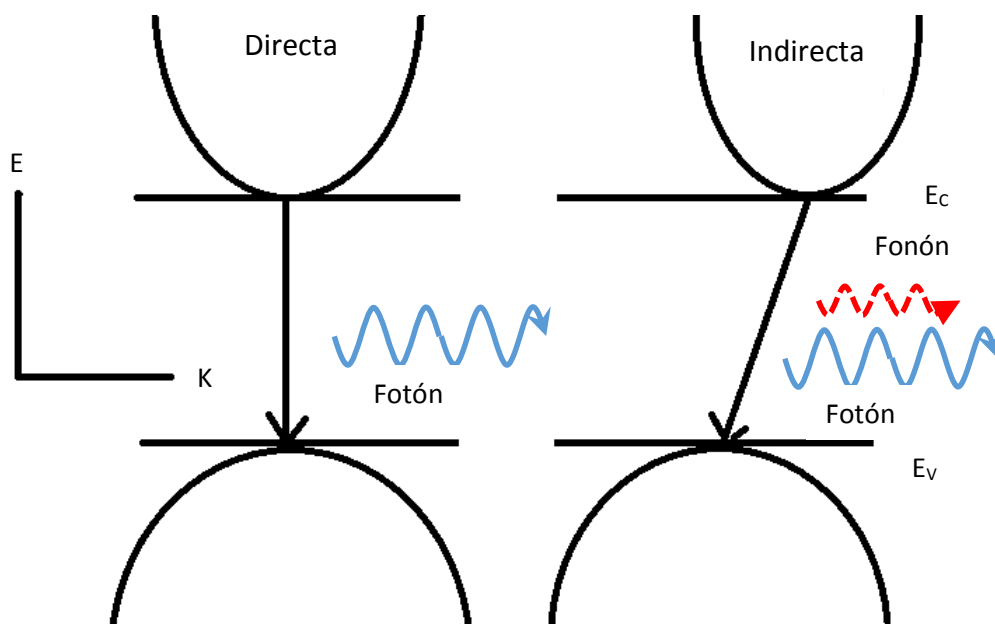


Figura 4.8. Modelos de recombinación radiativa en un material de brecha directa (izquierda) y en un material de brecha indirecta (derecha).

Los estudios de fotoluminiscencia se realizaron con una fuente de excitación láser de helio-cadmio con longitud de onda de 325 nm bajo excitación continua y con una potencia de alrededor de 10 mW. Las medidas del espectro de emisión de las muestras se hicieron de 390 a 780 nm y se usaron dos filtros para eliminar las resonancias del láser. La emisión se analizó con un espectrómetro SpectraPro 2500i de Princeton Instruments. También se realizaron medidas enfriando la muestra desde una temperatura de 290 a 12 K en un criostato enfriado por helio. A continuación se muestra una representación esquemática del sistema experimental que se usó para las medidas.

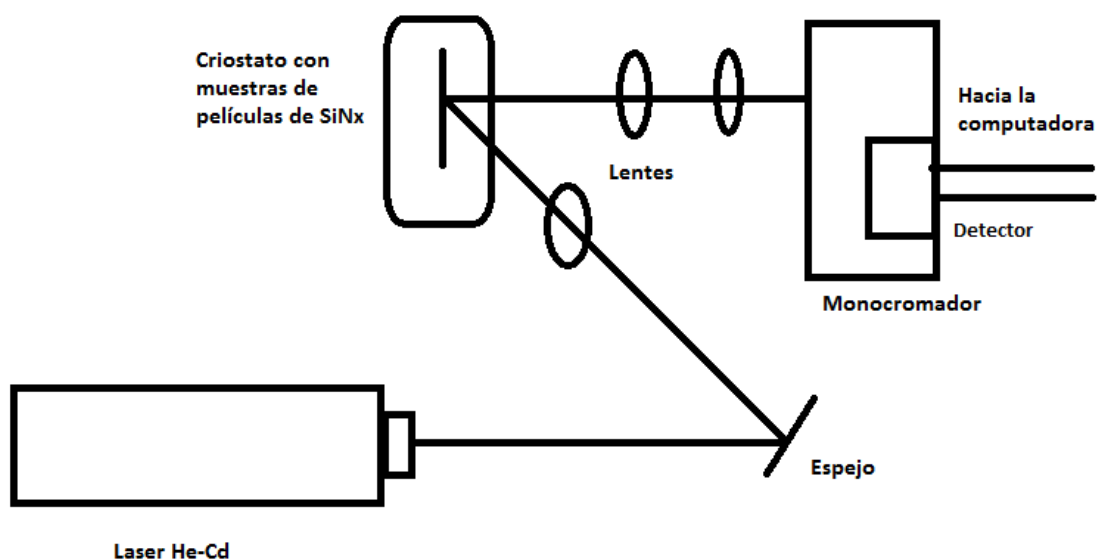


Figura 4.9. Esquema del sistema de fotoluminiscencia que se usó en este trabajo.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.I. TASA DE DEPÓSITO

El primer parámetro importante a medir es el espesor de las películas crecidas. Esto se determinó a través de elipsometría y transmitancia UV-visible, como se explicó en el capítulo anterior. A continuación se muestra una tabla con los espesores para cada flujo de amoníaco particular. El espesor se determinó por elipsometría, junto con el índice de refracción. El error asociado corresponde a la desviación estándar de mediciones en diferentes puntos.

Flujo de NH ₃ (sccm)	Espesor (nm)	Error (nm)
6	201	2
7	209	6
8	272	12
9	294	7
10	298	19
11	322	12
12	323	5
13	338	22
14	376	3
15	391	2

Tabla 5.1. Espesores de las películas depositadas con diferentes flujos de amoníaco.

Las condiciones de crecimiento de las películas a depositar se mostraron en la Tabla 4.1. Como es posible ver, en este estudio las condiciones de crecimiento son fijas para todos los flujos de los gases precursores, excepto para el flujo de amoníaco el cual se varía desde los 6 hasta los 15 sccm. También como se había mencionado anteriormente el tiempo de depósito para todas las películas fue de 30 min.

La tasa de depósito se define como la rapidez con la que crece una película. Para determinarla se mide el espesor de la película y se divide entre el tiempo que duró el depósito. Para cuantificar el crecimiento de la película usamos la tasa de depósito definida de la siguiente forma:

$$T_{dep} = \frac{\text{Espesor (nm)}}{\text{Tiempo de crecimiento (min)}} \quad (5.1)$$

La siguiente gráfica muestra la razón de crecimiento obtenida:

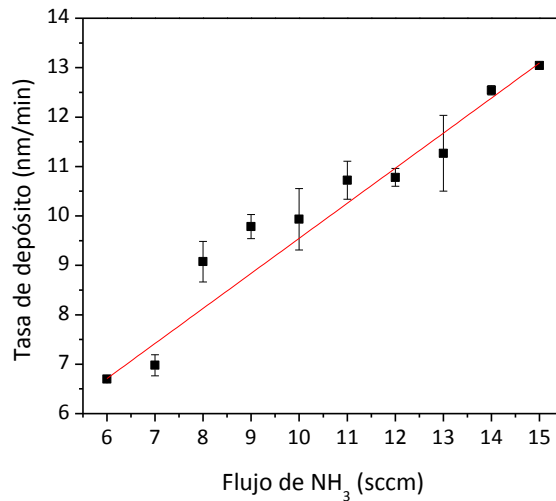


Figura 5.1. Tasa de depósito de las películas de SiN_x en función del flujo de amoníaco.

Como es posible notar, la tasa de depósito aumenta entre mayor sea el flujo de amoníaco. Las barras de error se derivan de la inhomogeneidad en el espesor para diferentes puntos de las películas obtenidas. Las tasas de depósito que se obtienen van entre 6.5 y 13 nm/min, lo cual es atractivo para aplicaciones industriales.

V. II. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La caracterización química de las películas fue realizada a través de dos técnicas experimentales que se complementan la una a la otra, estas técnicas son RBS y FTIR, dicha caracterización es conveniente para conocer la composición de las películas de manera que puedan ser reproducibles en futuras ocasiones.

V. II. I. CARACTERIZACIÓN POR RBS

La concentración de elementos fue obtenida por RBS. La siguiente figura muestra un espectro típico de RBS y su simulación con el programa SIMNRA. Las diferentes posiciones de los elementos constituyentes de la muestra (Si, N y Cl) se muestran con flechas en el espectro. La simulación permite calcular la concentración atómica de estos elementos.

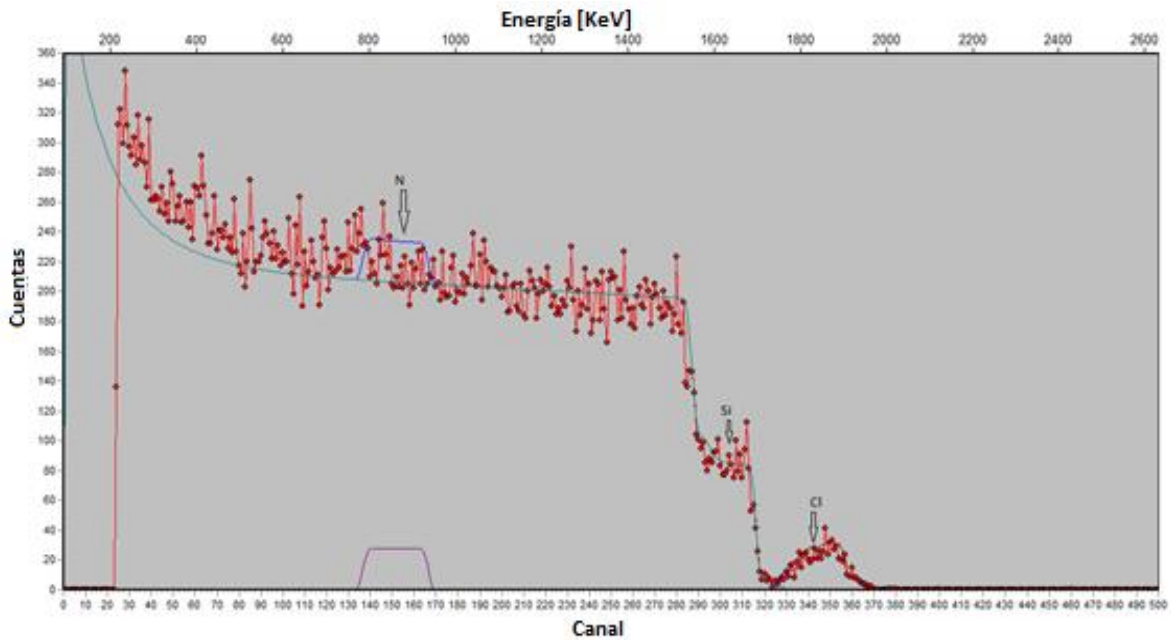


Figura 5.2. Espectro simulado de la película con 14 sccm de NH_3 por medio del programa SIMRA. Los diferentes escalones en el espectro muestran las posiciones correspondientes de los diferentes elementos en la muestra.

La Figura 5.3 muestra la composición de las películas en función del flujo de amoníaco. Las líneas punteadas representan la composición estequiométrica del Si_3N_4 . De esta gráfica se puede observar que a bajos flujos de amoníaco la composición se aleja de la relación estequiométrica y se acerca más a ella si el flujo de amoníaco aumenta. También cabe destacar que una gran cantidad de Cl forma parte de la composición de las películas y va de entre el 5 al 10 por ciento de la composición. Las películas se simularon en 2 y hasta 3 capas y se pudo observar que la capa superficial contiene una mayor cantidad de cloro.

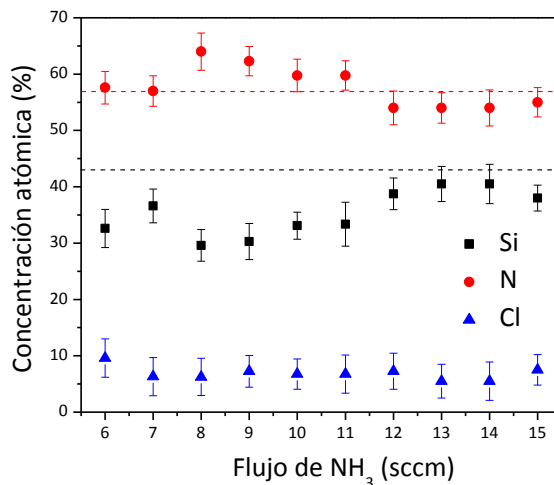


Figura 5.3. Composición porcentual de las películas de SiN_x variando el flujo de amoníaco.

Para verificar la estequiometría de las muestras, se calculó la razón x entre las concentraciones atómicas de N y Si. Los resultados se muestran en la Figura 5.4. La línea roja muestra la razón estequiométrica. Se puede observar que las muestras entre 6 y 11 sccm son más ricas en nitrógeno por lo que podemos decir que estas películas son del tipo SiN_x , mientras que para las muestras entre 12 y 15 sccm la composición es prácticamente estequiométrica.

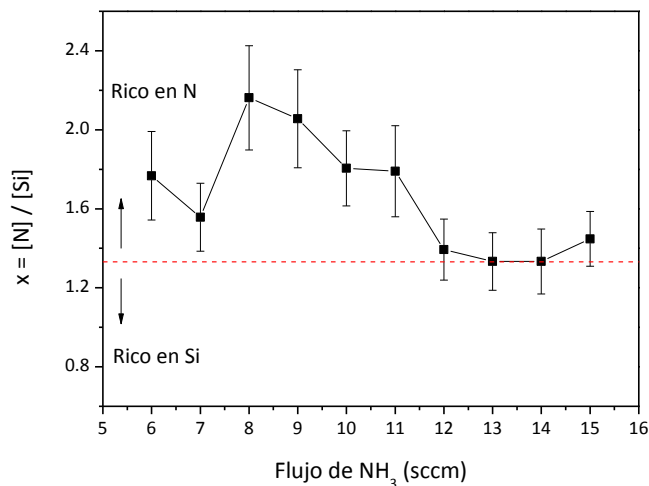


Figura 5.4. Relación de estequiometría de las películas en función del flujo de amoníaco.

V. II. II. CARACTERIZACIÓN POR FTIR

Los resultados obtenidos por medio de la espectroscopia infrarroja (FTIR) se muestran en la Figura 5.5. A partir de estas gráficas es posible notar que la composición de las películas es principalmente debida a los enlaces de Si-N (850 y 972 cm^{-1} estiramiento), como era de esperarse, N-H (1175 - 1200 cm^{-1} doblamiento), N-H (3330 - 3350 cm^{-1} estiramiento) y Si-H (2100 - 2200 cm^{-1} estiramiento). Estos espectros fueron tomados inmediatamente después de crecer las películas. Se puede observar un incremento en la cantidad de enlaces tipo N-H con el aumento del flujo de NH_3 . Particularmente en la región entre 3330 - 3350 cm^{-1} se puede apreciar mejor que el área del pico aumenta. Esto implica un mayor contenido de hidrógeno en la película.

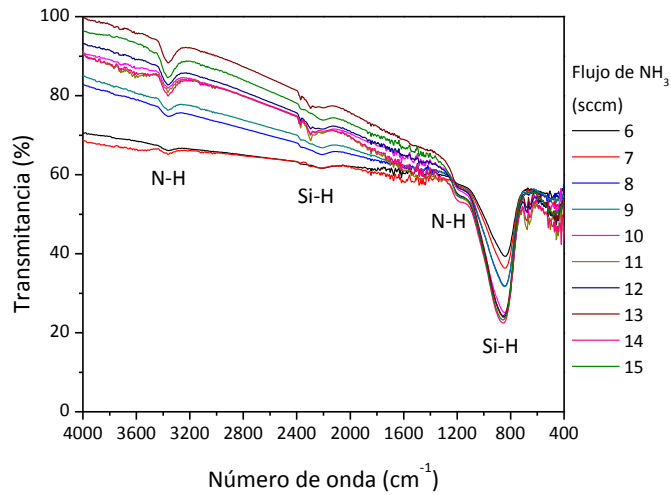


Figura 5.5. Espectro de FTIR de las muestras pos-depósito.

También se midieron los espectros de las mismas muestras seis meses después del crecimiento. Comparando ambas gráficas se observa que las películas tienen una buena estabilidad química ya que no se logran apreciar picos que se deban a enlaces Si-O (Tabla 4.2) o sales de NH_4Cl (que se pueden identificar a través de un pico muy estrecho en 1396 cm^{-1} y dos bandas en 3027 y 3115 cm^{-1}). Con esto se pudo corroborar que las películas son bastante estables químicamente. Esto es de gran importancia en la ingeniería de materiales ya que se busca materiales que no se degraden.

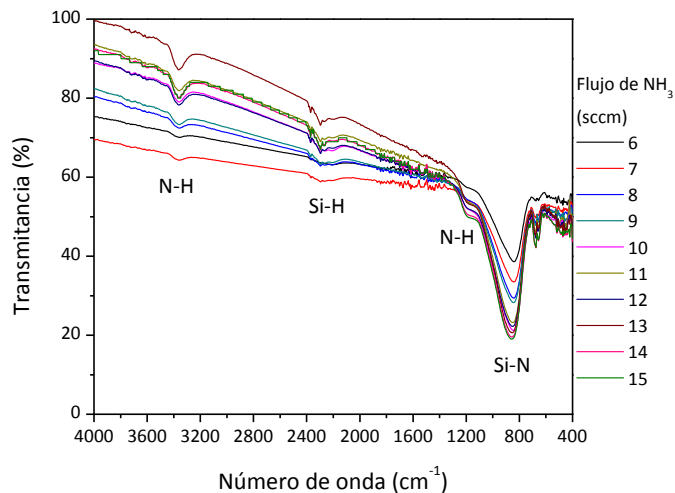


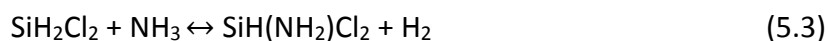
Figura 5.6. Espectro de las muestras 6 meses después de su depósito.

V. III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS PARA EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE SiN_x

El desarrollo de dispositivos emisores de luz en base a SiO_x y SiN_x con nc-Si embebidos dentro de las matrices amorfas generalmente requieren de tratamientos térmicos rápidos (Rapid Thermal Annealing o RTA por sus siglas en inglés) para formar los nc que se cree son responsables de la emisión luminiscente. En el caso de SiN_x los gases precursores más usados en el desarrollo de dichos dispositivos son el SiH₄ y el NH₃ o el N₂ [36]. Estos precursores introducen una gran cantidad de H en la película por lo que se conocen como películas de nitruro de silicio amorfo hidrogenado (SiN_x:H). La desventaja de estas películas es que el exceso de hidrógeno incorporado introduce burbujas por lo que resultan muy porosas y tienden a oxidarse con el tiempo al sustituir enlaces con hidrógeno por enlaces con oxígeno que son más estables. Como alternativa se han utilizado diferentes gases precursores de silicio como lo son el SiCl₄, SiF₄ o SiH₂Cl₂.

La sustitución de silano (SiH₄) por diclorosilano (SiH₂Cl₂) como fuente de silicio en nuestro grupo de trabajo obedece a varias razones: (i) el cloro podría jugar un papel importante en lograr una pasivación estable del silicio ya que el enlace Si-Cl es más energético (391 kJ/mol) que los enlaces Si-H (328 kJ/mol) (ii) la liberación de cloro en forma de HCl produce reacciones exotérmicas que podrían contribuir a la formación de nc-Si dentro de la matriz de SiN_x sin necesidad de los RTA, y (iii) existen reacciones a partir de precursores clorados en el sistema diclorosilano-amoniaco que podrían dar lugar a defectos no estequiométricos del tipo Si-Si. Estos defectos servirían de centros de nucleación para el crecimiento de nc-Si, **incluso en muestras ricas en nitrógeno** [22] [37][38].

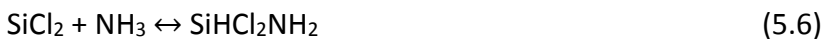
En la cámara de depósito por PECVD se forma el plasma con ayuda de una fuente de radiofrecuencia y los gases precursores sufren distintos caminos de reacción. En el caso del uso de diclorosilano y amoniaco se pueden llevar a cabo algunas de las siguientes reacciones que han sido estudiadas por Bagatur'yants et.al. [39]:



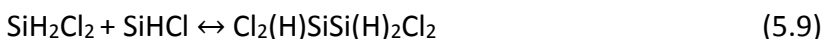
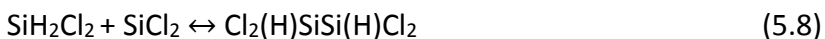
Estas son las llamadas reacciones de primer nivel. Dichos productos pueden reaccionar con grupos sililenos a través de los enlaces N-H, Si-H, Si-Cl que están presentes en la superficie

de las películas delgadas de SiN_x . Esto puede dar lugar al crecimiento de la matriz (reacciones 5.6 y 5.7) o a los nanocúmulos de silicio (reacciones 5.8-5.11):

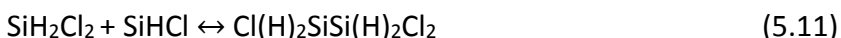
Inserción de un silileno en el enlace N-H



Inserción de un silileno en el enlace Si-H



Inserción de un silileno en el enlace Si-Cl



Las reacciones mostradas anteriormente no son únicas pero dan lugar al crecimiento de la película. Las reacciones de un silileno con amoníaco generan un enlace Si-N favoreciendo el crecimiento de la matriz (Figura 5.7), las reacciones producidas entre el diclorosilano y un silileno o entre un silileno y un enlace superficial Si-H o Si-Cl generan enlaces Si-Si que son centros de nucleación y/o crecimiento de los nc-Si (Figura 5.8).

El uso de H_2 favorece la creación de H atómico que al reaccionar con los enlaces terminados en Cl forman HCl (431 KJ/mol) que se libera de forma gaseosa y por ser una reacción altamente exotérmica puede favorecer la creación de nuevos enlaces sueltos y por ende el crecimiento de la película misma.

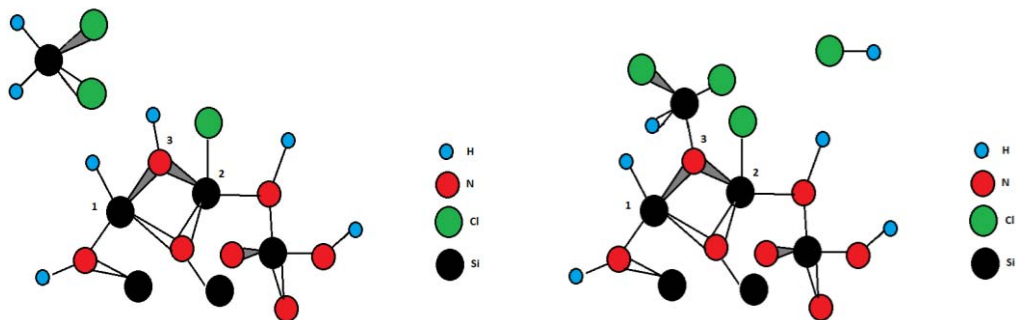


Figura 5.7. Inserción de una molécula de diclorosilano en un enlace terminal de N-H (sitio 3) favoreciendo el crecimiento de la matriz de SiN_x .

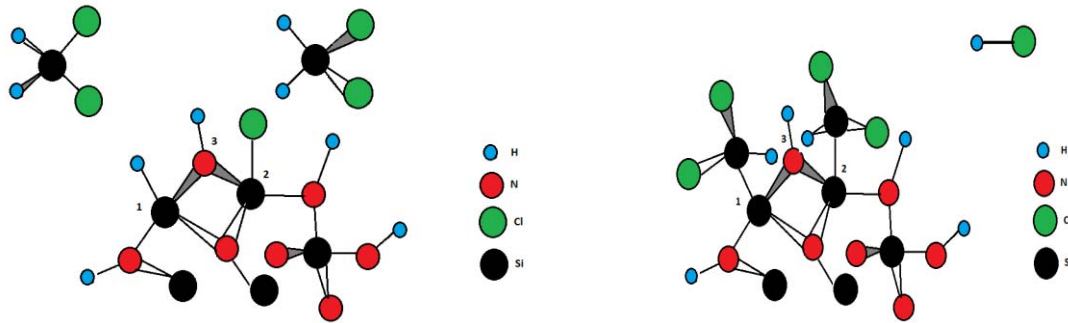


Figura 5.8. Inserción de dos moléculas de diclorosilano en enlaces terminales de Si-H (sitio 1) y de Si-Cl (sitio 2) creando centros de nucleación de nc-Si.

En la tesis de licenciatura de Jenifer Salazar [22] se observó por HRTEM la presencia de nanocúmulos de silicio en películas delgadas de SiN_x depositadas de manera equivalente a las muestras de este trabajo. Es por esto que se considera que hay nc-Si en las películas que se analizaron. A continuación se reproduce la micrografía de HRTEM donde se muestran los nc-Si.

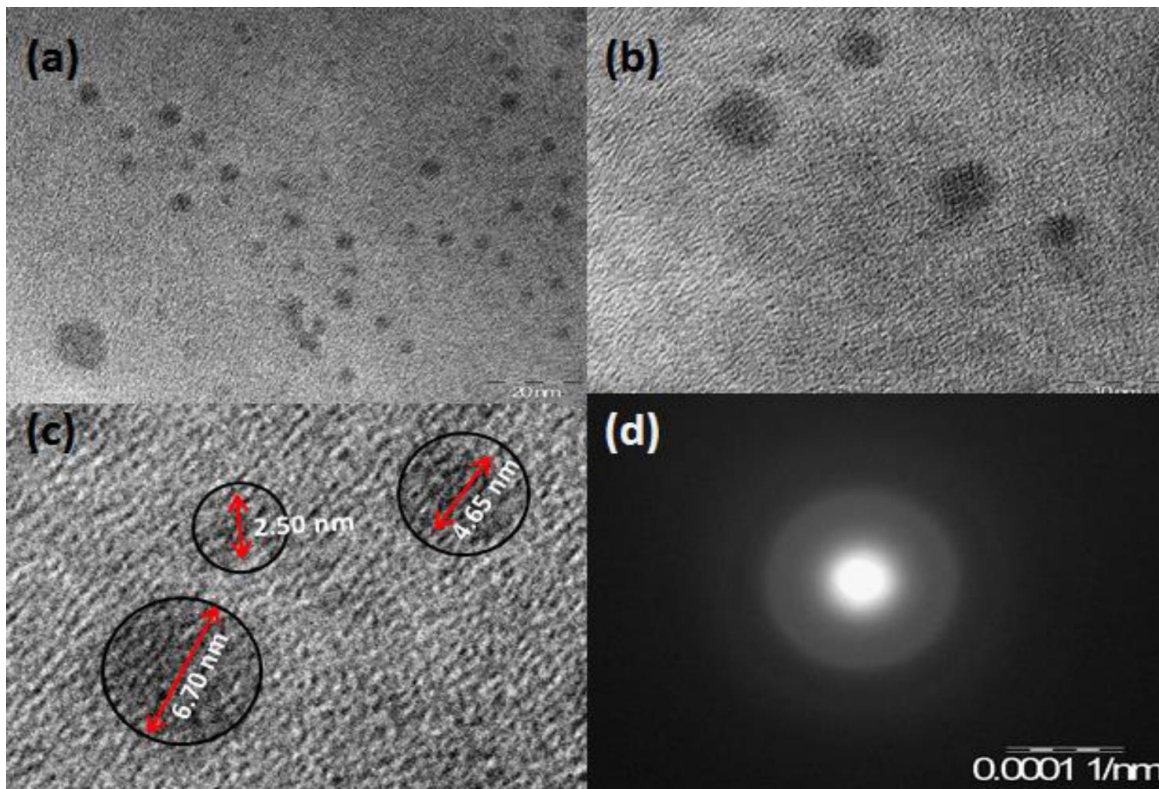


Figura 5.9. Micrografía de HRTEM donde se muestra la presencia de nc-Si en películas de SiN_x . a) nc-Si observados a una escala de 20 nm, b) nc-Si observados a una escala de 10 nm, c) Variación de tamaños de los nc-Si, d) Patrón de difracción obtenido de los nc-Si. Tomada de [22].

V. IV. CARACTERIZACION ÓPTICA

En este apartado se desarrollan los resultados de las caracterizaciones ópticas de las películas obtenidas como son el índice de refracción, la transmitancia y el borde de absorción, la fotoluminiscencia en función del flujo de gas NH_3 y para observar los posibles mecanismos que la producen se midió la fotoluminiscencia en función de la temperatura.

V. IV. I. ÍNDICE DE REFRACCIÓN

El índice de refracción de las películas se muestra a continuación.

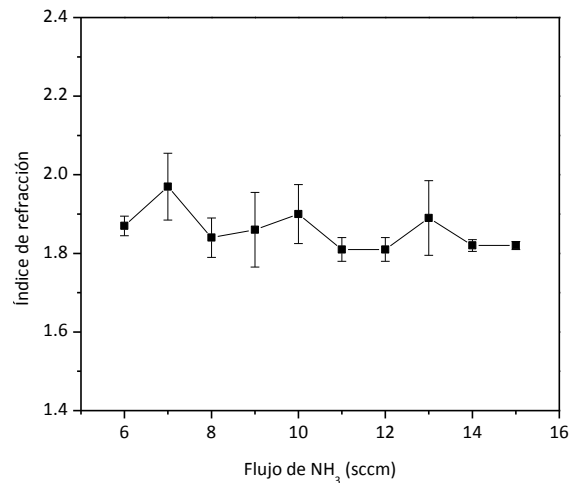


Figura 5.10. Índices de refracción de las películas en función del flujo de amoníaco.

Se puede observar que no hay una variación significativa entre muestras. Las barras de error muestran la inhomogeneidad en el índice de refracción obtenida a partir de mediciones de elipsometría en diferentes puntos de la película. Los índices se encuentran mayormente entre 1.8 y 1.9 lo cual es esperado de películas delgadas de SiN_x . Como se observó en el FTIR, las películas tienen un apreciable contenido de hidrógeno lo cual disminuye el índice de refracción con respecto al valor de 2.0106 correspondiente al Si_3N_4 [40].

V. IV. II. TRANSMITANCIA UV-VISIBLE

Las medidas de transmitancia UV-visible muestran que las películas tienen una buena transmitancia en el rango de los 260 nm hasta los 900 nm con valores alrededor del 90%.

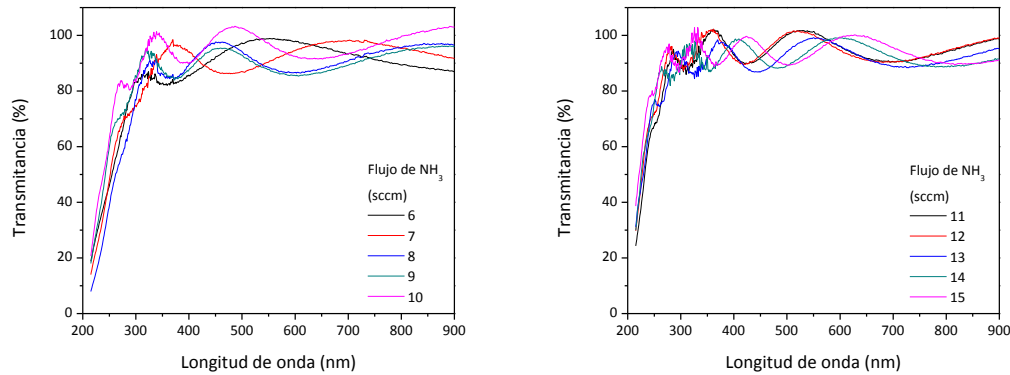


Figura 5.11. Espectros de transmitancia UV-visible para distintos flujos de amoníaco.

A partir de estos espectros se calculó el borde de absorción (gap) óptico por el método de Tauc [41]. Los datos obtenidos después de realizar los cálculos son mostrados en la Figura 5.12. El borde de absorción óptica va de un rango de 3.5 eV a 4.6 eV. Esto es de esperarse debido a que a bajos flujos de NH_3 la composición de las películas está alejada de la estequiometría, pero conforme se va aumentando el flujo la relación se vuelve cada vez más estequiométrica y tiende hacia el gap del Si_3N_4 que es de entre 4.5 eV a 5.0 eV aproximadamente.

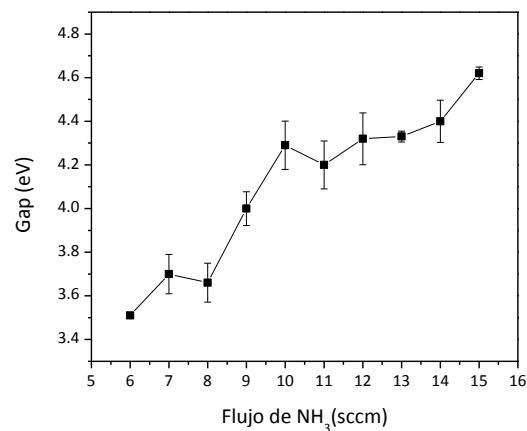


Figura 5.12. Borde de absorción para el SiN_x variando el flujo de amoníaco.

V. IV. III. FOTOLUMINISCENCIA EN FUNCIÓN DEL FLUJO DE NH₃

Como se hizo notar en secciones anteriores, la razón de crecimiento aumenta con el flujo de NH₃. Asimismo, varía la estequiometría de la película y el contenido de hidrógeno en la misma. Esto obviamente afectará las propiedades estructurales y ópticas, así como las propiedades de emisión de la misma. En la figura 5.13 se muestran los resultados de la emisión de las películas a temperatura ambiente. Todos los espectros de fotoluminiscencia (PL) fueron realizados en el rango de los 390 a 780 nm y la PL obtenida es visible en un cuarto bien iluminado. Cabe mencionar que se midió la PL de cada muestra en tres o 4 puntos para observar la homogeneidad. Los espectros presentados en la Figura 5.13 son representativos de la emisión de cada muestra.

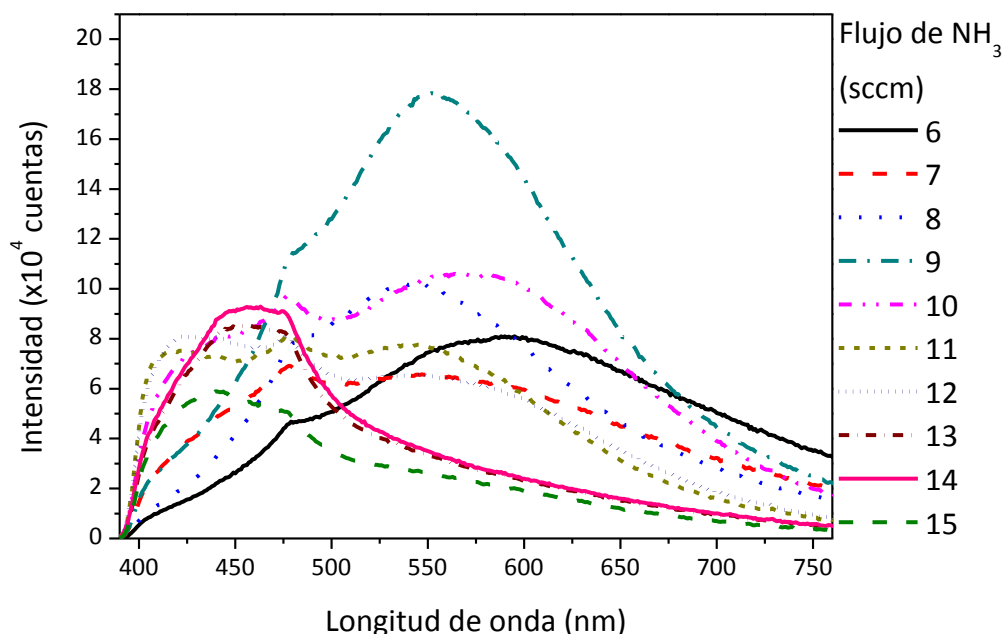


Figura 5.13. Espectros de fotoluminiscencia de películas de SiN_x variando el flujo de NH₃.

A simple vista es difícil hacer un análisis de las tendencias de este grupo de espectros de PL. La forma de los espectros va cambiando, así como el pico de PL y el semiancho del espectro. También se puede apreciar que se obtienen diferentes intensidades. En la Figura 5.14 se muestra la tendencia de la intensidad, la energía del pico de PL y el semiancho espectral en

función del flujo de NH_3 . Las barras de error en la figura corresponden a la desviación entre los distintos puntos en donde se midió PL en la misma muestra.

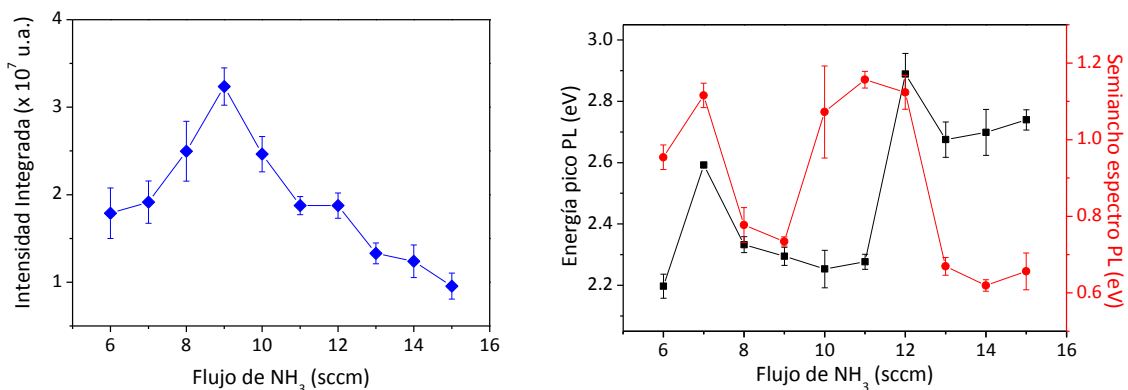


Figura 5.14. Intensidad (izquierda), energía del pico y semiancho (derecha) de la fotoluminiscencia en función del flujo de amoníaco.

Aunque la tendencia no es monótona, se puede apreciar que a mayor razón de NH_3 el pico tiende a correrse a mayores energías (menores longitudes de onda) y el semiancho es menor a mayores flujos de NH_3 . Para la intensidad se tiene un máximo en 9 sccm y luego disminuye apreciablemente. Con el fin de ver con mayor claridad los detalles asociados a la emisión de cada muestra el espectro normalizado se dividió en tres grupos con tendencias similares que se muestran en la Figura 5.15. El primero de ellos comprende los espectros que van de los 6 a los 9 sccm donde se puede notar una forma casi gaussiana del espectro que muestra corrimientos en el máximo de PL. En el segundo grupo (muestras entre 10 y 12 sccm) se observa claramente cómo la banda de menores longitudes de onda disminuye su intensidad relativa con respecto a la emisión a mayores longitudes de onda. Finalmente, las muestras crecidas entre 13 y 15 sccm de NH_3 presentan una emisión casi idéntica consistente en un pico pronunciado en la región azul del espectro (mayor energía) y una cola larga hacia el rojo.

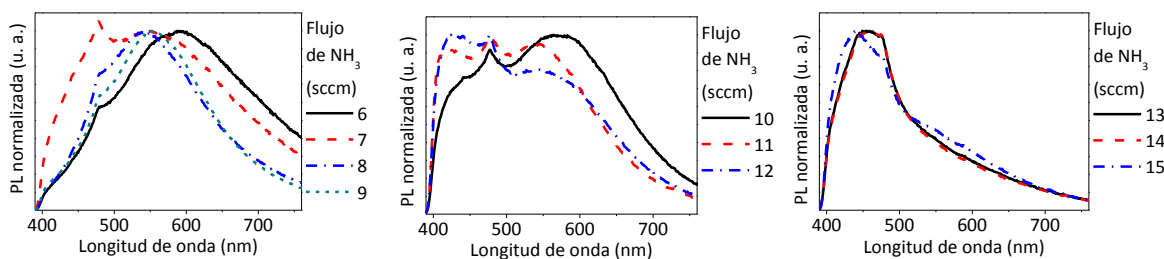


Figura 5.15. Espectros normalizados de fotoluminiscencia divididos en tres grupos para observar las diferentes tendencias.

Estos espectros parecen tener más de una contribución independiente. Por lo tanto, se realizó una deconvolución del espectro como la que se presenta en la Figura 5.16. Tentativamente se le asigna la mayor contribución al efecto de confinamiento cuántico (QCE) en nc-Si. Y se tienen dos contribuciones más: una banda azul y una banda roja. Por último, se aprecia una contribución muy pequeña, siempre alrededor de 477 nm que constituye un efecto espurio del sistema de PL ya que se ha observado sistemáticamente en la misma posición y en muestras muy diferentes, todas medidas en este sistema. Por lo tanto, no se toma en cuenta para los análisis subsecuentes. Las deconvoluciones de todos los espectros normalizados se muestran en el apéndice.

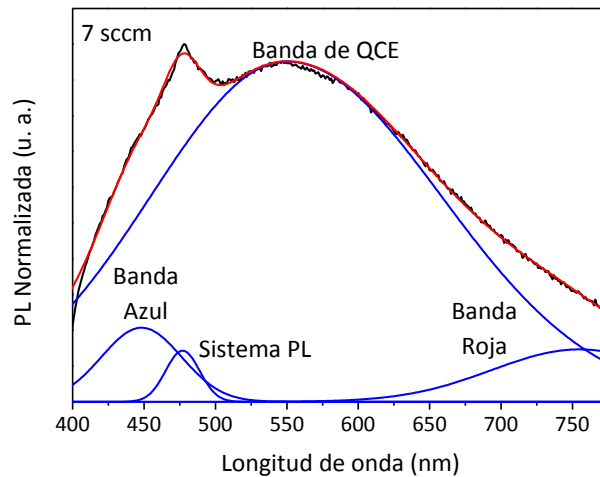


Figura 5.16. Deconvolución representativa de los espectros de PL a temperatura ambiente. Se distinguen tres bandas diferentes: azul, confinamiento cuántico (QCE) y roja. También hay una contribución espuria del sistema de PL.

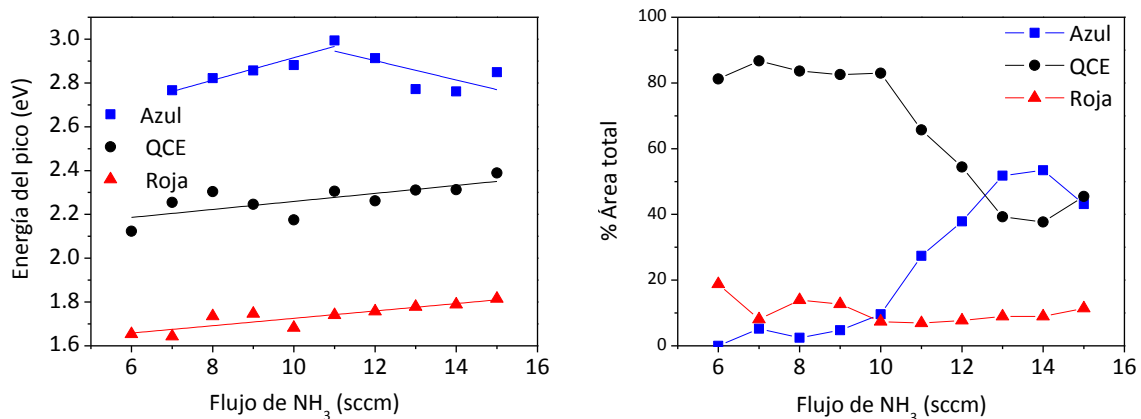


Figura 5.17. Resultados del análisis de deconvolución: corrimiento de la energía del pico de cada banda (izquierda) y porcentaje del área total que corresponde a cada banda (derecha).

Haciendo un análisis de estas deconvoluciones se observan resultados mucho más claros. El resumen de estos análisis se muestra en la Figura 5.17. En cuanto a la posición de las bandas, se puede observar que la banda azul se corre primero a mayores energías y luego se regresa. En cambio, la banda asociada a QCE y la banda roja se corren principalmente a mayores energías conforme se aumenta el flujo de amoniaco. Por otro lado, se realizó el cálculo de las áreas correspondientes a cada pico y se calculó el porcentaje del área total que corresponde a cada banda. Se puede observar que la banda azul aumenta su contribución espectral mientras que la banda de QCE disminuye. La banda roja permanece con un aporte similar independientemente del flujo de amoniaco. Para poder asignar un origen a cada una de estas bandas se realizó un análisis de PL en función de la temperatura de la muestra. Esto permite distinguir entre los mecanismos y su energía de activación. Estos resultados se presentan en la siguiente sección.

V. IV. IV. FOTOLUMINISCENCIA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.

Con el fin de entender mejor los posibles mecanismos de emisión se procedió a medir el espectro de PL en función de la temperatura dentro de un criostato. Se varió la temperatura de 10 en 10 grados desde 12 a 290 K. Cada uno de los espectros fue deconvolucionado considerando las contribuciones de la banda azul, roja y de QCE, además de la contribución espuria del sistema de PL, como ya se mostró en la Figura 5.16.

La Figura 5.18 muestra el tipo de análisis que se realizó para la muestra de 7 sccm de NH_3 . En la Figura 5.18 a) se puede observar que la emisión disminuye al variar la temperatura, pero la forma del espectro de PL no varió considerablemente. La Figura 5.18 b) muestra la tendencia de la intensidad integrada con la temperatura de manera más detallada. Para hacer un análisis de cada contribución espectral, la Figura 5.18 c) muestra el comportamiento de cada banda por separado como función de la temperatura. Se puede observar que la intensidad integrada sigue la tendencia de la banda de QCE con la temperatura.

La Figura 5.18 d) muestra la gráfica de Arrhenius correspondiente a cada banda. Las energías de activación para cada proceso de extinción de la PL en función de la temperatura se derivaron del ajuste de la siguiente ecuación, $I = I_0 \exp(\Delta E/k_B T)$, donde I es la intensidad de la PL, I_0 es una constante de proporcionalidad y k_B es la constante de Boltzmann. La gráfica

del recíproco de la temperatura vs el logaritmo natural (\ln) de la intensidad integrada correspondiente a cada banda da dos líneas rectas comprendidas entre la región de los 12-100 K y de los 150-290 K.

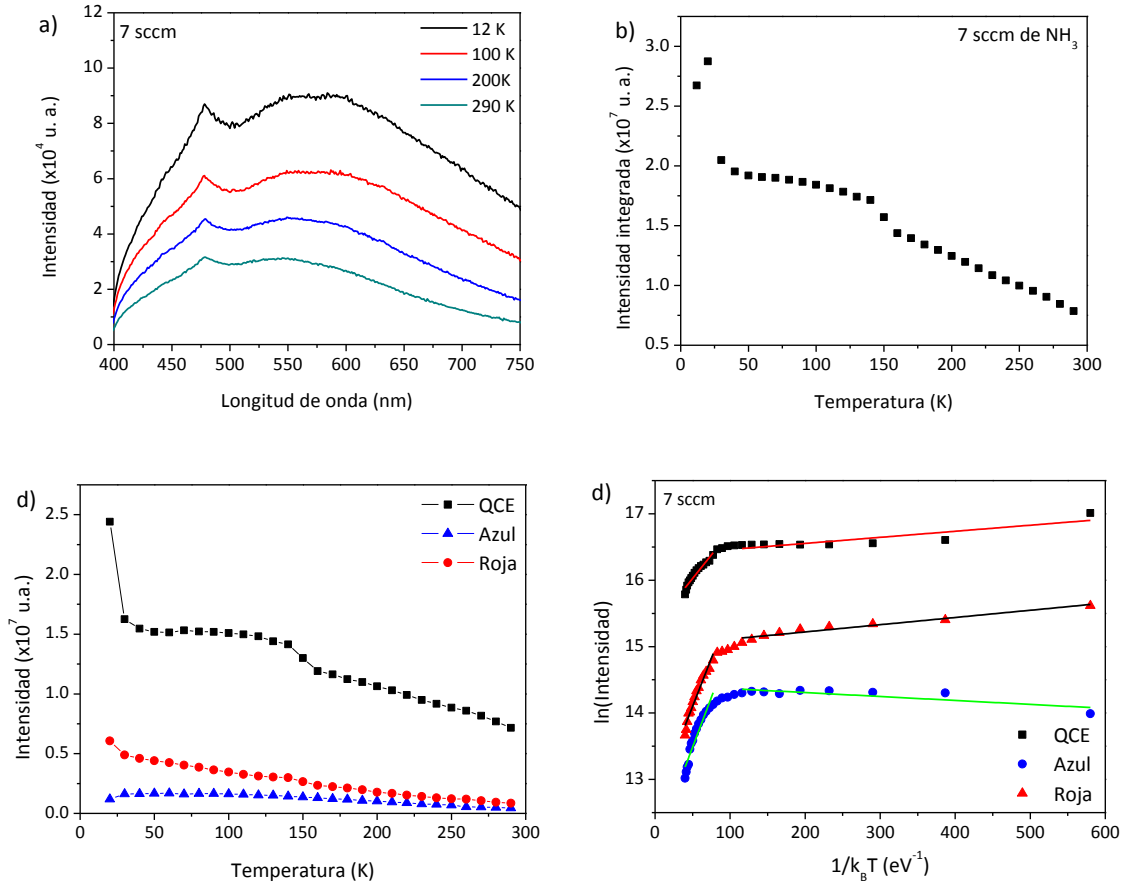


Figura 5.18. Análisis en función de la temperatura de la PL de la muestra depositada con 7 sccm de NH_3 . a) Espectros de PL a diferentes temperaturas. b) Variación de la intensidad integrada con la temperatura. c) Variación de la intensidad de cada banda espectral con la temperatura. d) Gráfica de Arrhenius para cada banda espectral.

Para realizar el análisis en función de la temperatura se eligieron como muestras representativas la de 7 sccm, 10 sccm, 12 sccm y 14 sccm. La Figura 5.19 muestra la información correspondiente a la muestra de 12 sccm. Los espectros medidos en función de la temperatura y la intensidad integrada se muestran en el apéndice para todas las muestras.

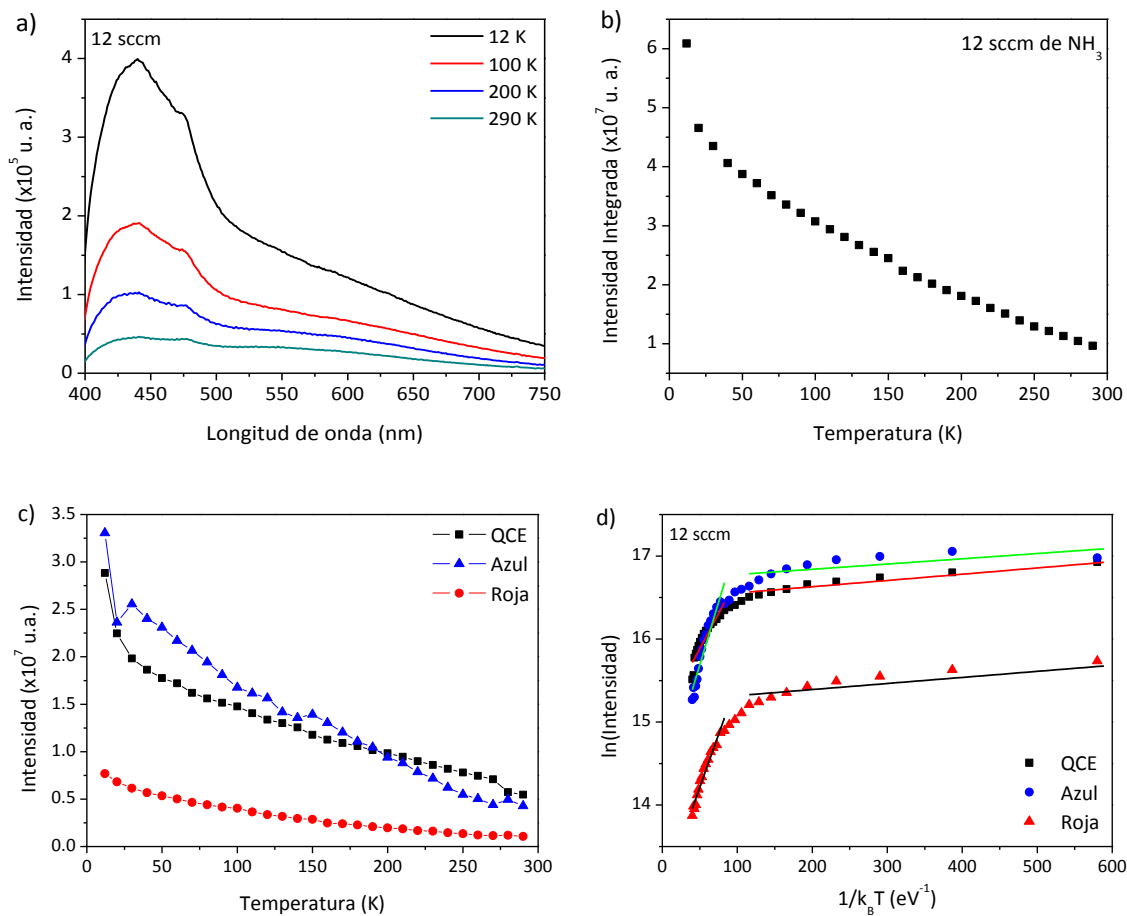


Figura 5.19. Análisis en función de la temperatura de la PL de la muestra depositada con 12 sccm de NH_3 . a) Espectros de PL a diferentes temperaturas. b) Variación de la intensidad integrada con la temperatura. c) Variación de la intensidad de cada banda espectral con la temperatura. d) Gráfica de Arrhenius para cada banda espectral.

En el caso de la muestra depositada con 12 sccm de NH_3 se puede observar que la forma del espectro de PL sí varió considerablemente con la temperatura. Cuando se analiza cada banda por separado se ve que la contribución de la banda azul es mayor en este caso en comparación de la muestra depositada con 7 sccm. La intensidad de la banda de QCE vuelve a seguir la misma tendencia que la intensidad total integrada y la banda roja tiene la menor contribución.

La Tabla 5.2 presenta las energías de activación calculadas para las muestras seleccionadas en la región de 150-290K. Se puede observar que la banda de QCE tiene la menor energía de activación en todos los casos, mientras que las bandas azul y roja presentan energías de activación mayores. También se calculó la energía de activación de procesos a temperaturas

entre 12 y 100K, pero esta varió entre 0.2 y 1.0 meV en todos los casos sin mostrar una tendencia.

Energía de activación entre 150-290 K (meV)			
Flujo de NH ₃ (sccm)	Banda Azul	Banda QCE	Banda Roja
7	30.0 ± 2.7	14.2 ± 1.0	29.0 ± 1.7
10	30.5 ± 2.7	14.7 ± 1.2	25.8 ± 3.1
12	30.1 ± 2.4	16.8 ± 1.9	25.5 ± 1.3
14	27.7 ± 2.6	13.4 ± 2.0	23.6 ± 2.1

Tabla 5.2. Energías de activación calculadas para cada banda en la región de 150-290 K en milielectronvolts (meV).

V. V. DISCUSIÓN SOBRE POSIBLES MECANISMOS DE EMISIÓN EN PELÍCULAS DE SiN_x

Si se observan los espectros de PL de la figura 5.13 no es posible asignarles un mecanismo debido a que no se nota una tendencia que pudiera explicarlos. Por lo tanto, se deconvolucionaron los espectros en las contribuciones mostradas en la figura 5.16 a temperatura ambiente y también a bajas temperaturas.

Los modelos que explican la PL en compuestos de silicio como el nitruro de silicio no estequiométrico se explicaron en el capítulo III.III. Estos modelos son: Confinamiento cuántico en nanocúmulos de silicio (nc-Si), estados de colas de banda en SiN_x amorfo, efectos de superficie de los nc-Si y defectos en el mismo SiN_x. Varios de estos modelos podrían explicar la PL de los espectros mostrados, sin embargo, algunos de ellos no son aplicables a nuestro análisis debido a que no ajustan con las observaciones realizadas.

El modelo de recombinación en la superficie de los nc considera que el espectro cambia debido a la pasivación superficial de los mismos. Cálculos teóricos predicen que si el nc-Si está completamente pasivado con H su gap será de 3.4 eV y si en su superficie se encuentra un enlace de Cl el gap es de 3.3 eV [26]. Esto significa que la presencia de Cl en las muestras no afectaría significativamente los efectos de confinamiento cuántico en nc-Si (QCE). Por RBS se observó que se tiene un poco menos del 10% atómico de Cl, por lo que consideramos que este tipo de enlaces Si-Cl que se encuentran preferencialmente en la superficie de los nc-Si [23] no afectarían la emisión por QCE. Otro tipo de enlace que sí afecta

significativamente la emisión, sobre todo a bajas energías es el enlace terminal de oxígeno que introduce estados localizados y da lugar a una emisión alrededor de 1.8 eV. De ser como supone el modelo habría una cantidad elevada de oxígeno que formaría enlaces con el Si que son más estables y, por ende, habría una apreciable oxidación de las películas. Sin embargo, esto no ha sido observado ni por RBS (donde no se aprecia la presencia de oxígeno ni siquiera en condiciones de resonancia) ni por FTIR. Es más, se ha observado una estabilidad química durante más de seis meses por lo que consideramos que se puede descartar la pasivación superficial de los nc-Si como explicación de la emisión PL que observamos en las películas.

Existe una discusión persistente en la literatura en cuanto al origen de la emisión PL en películas de SiN_x : algunos sostienen que se debe al modelo de confinamiento cuántico [21] y otros sostienen que se puede explicar con el modelo de colas de bandas [42]. Ambos modelos suponen una emisión sintonizable de la PL en función del flujo de NH_3 . No obstante, las predicciones en cuanto al semiancho del espectro son opuestas. El modelo de confinamiento cuántico supone que el semiancho del espectro es una función del diámetro promedio de los nc-Si: entre mayor dispersión de tamaños, más grande es el semiancho. Por lo tanto, a altos flujos de NH_3 se espera que los nc-Si que se generen durante el proceso sean más pequeños y con una dispersión de tamaños estrecha (por estar las películas más cercanas a la estequiometría). Esto supondría que a altos flujos de NH_3 el semiancho espectral sería menor.

El modelo de colas de bandas [27] supone que la emisión PL es el producto de los estados electrónicos disponibles en la cola de banda y la probabilidad de emisión. Kistner y col. calcularon los espectros teóricos con base en el modelo de Dunstan y obtienen los espectros presentados en la Figura 5.20 [42]. Ellos observan que conforme aumentan el flujo de NH_3 sus espectros muestran un corrimiento del pico hacia el azul, pero el semiancho del espectro de PL aumenta. Esto es contrario a lo que predice el modelo de QCE. Por otro lado, también es contrario a lo que se obtuvo experimentalmente en este trabajo. Las muestras depositadas con el mayor flujo de amoníaco (13, 14 y 15 sccm) presentan un semiancho más estrecho que las muestras depositadas con flujos menores como lo muestran las Figuras 5.14 y 5.15. Por lo tanto, concluimos que el modelo de colas de banda no describe adecuadamente nuestros resultados.

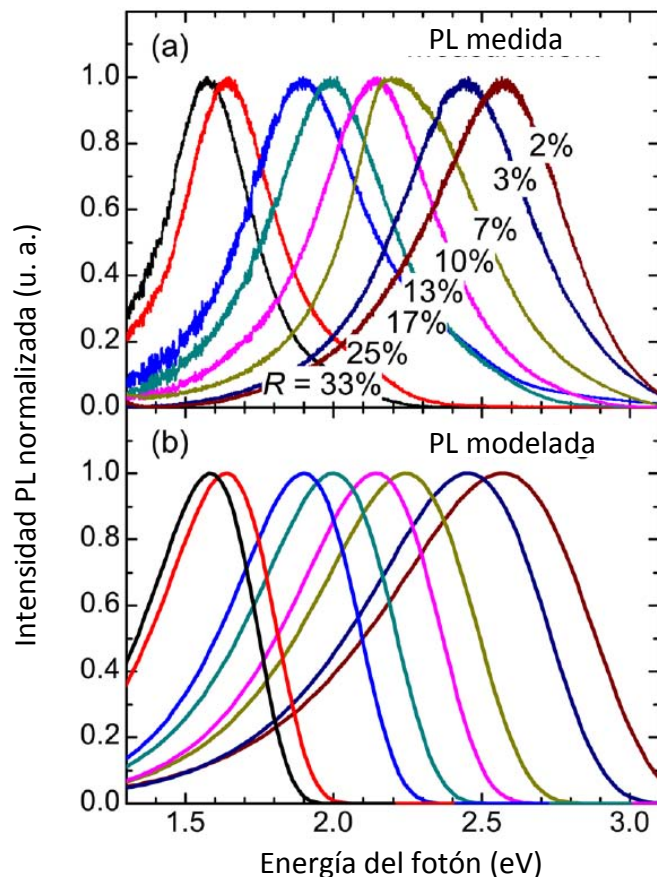


Figura 5.20. Fotoluminiscencia de muestras de nitruro de silicio no estequiométrico (SiN_x) medidas experimentalmente (arriba) y modeladas a través de la teoría de Dunstan (abajo). $R = [\text{SiH}_4]/[\text{NH}_3]$ por lo que las muestras depositadas con mayores flujos de NH_3 tienen R menor. Tomada de [42].

Habiendo descartado los mecanismos de recombinación en la superficie y el modelo de colas de banda, suponemos que la emisión es debida a confinamiento cuántico en nc-Si o a defectos en el nitruro de silicio mismo. Para aclarar el posible mecanismo se encontró la energía de activación de cada contribución mostrada en la Figura 5.16: banda azul, banda roja y QCE. De los resultados obtenidos que se muestran en la Tabla 5.2 se observa que la energía de activación atribuida a la contribución de QCE es de la mitad de las energías de activación de las contribuciones azul y roja. Dichas contribuciones (azul y roja) tienen energías de activación en el orden de los 30 meV que están de acuerdo con lo reportado en la literatura para defectos [28].

En resumen, cuando las muestras se crecen con bajos flujos de NH_3 la abundancia relativa de precursores de silicio es mayor lo cual facilita la formación de nc-Si como se describió en

la sección V.III. Por lo tanto, consideramos que la forma del espectro va a estar dominada por el confinamiento cuántico en estos nc-Si. Esto es consistente para la PL observada en las muestras depositadas con menos de 10 sccm de NH_3 . Conforme se aumenta el flujo de NH_3 el plasma contiene mayores precursores de nitrógeno con lo cual las películas comienzan a ser más ricas en nitrógeno y tienden a una relación estequiométrica (Figura 5.4). No obstante, también se espera que pueda quedar mayor cantidad de enlaces sueltos de N lo que provocaría una gran cantidad de defectos en las películas. Por lo tanto, se asigna el origen de la banda azul a los estados de defecto N_4^+ y N_2^0 generados por enlaces sueltos de nitrógeno y la banda roja al centro K_0 ocasionado por enlaces sueltos de silicio [28]. Con esto se tiene una explicación congruente con las observaciones experimentales. A mayor flujo de NH_3 se espera que aumente la probabilidad de generar enlaces sueltos de N. Esto es consistente con la observación de que la PL es dominada por esta banda en los espectros de las muestras depositadas con 13 a 15 sccm. Por otro lado, como no se varió el flujo de diclorosilano, la cantidad de enlaces sueltos de silicio podría considerarse constante. Esto es consistente con los espectros de PL pues la banda roja siempre tuvo la menor contribución en la emisión. Para el caso de las estructuras intermedias que son las de 10 a 12 sccm los espectros serían una combinación entre ambos mecanismos (QCE y defectos).

VI. CONCLUSIONES

Las muestras obtenidas son ricas en nitrógeno y, conforme se aumenta el flujo de NH_3 , las películas se hacen cada vez más estequiométricas. A pesar de contener cloro las películas se muestran estables químicamente durante más de 6 meses.

El borde de absorción óptica de las muestras va de los 3.6 a los 4.5 eV, lo que está de acuerdo con la caracterización química debido a que conforme se aumenta el flujo de NH_3 la película se vuelve cada vez más estequiométrica y se acerca al borde de absorción óptica del Si_3N_4 que es de 4.5 a 5.0 eV.

La fotoluminiscencia de las muestras disminuye al aumentar la temperatura. La deconvolución de los espectros en las tres contribuciones propuestas: banda roja, QCE y azul, muestra que la PL sigue la tendencia de la banda de QCE. Las energías de activación de las bandas roja y azul comprendidas entre los 150-290K muestran ser del orden de 30 meV que está de acuerdo con lo reportado en la literatura para defectos, mientras que la banda de QCE es de la mitad.

El cambio en el flujo de NH_3 en el crecimiento de las muestras trae por consecuencia un cambio en la abundancia relativa en los precursores de silicio; bajos flujos de NH_3 facilitan la formación de nc-Si y la forma del espectro de PL está dominada por efectos de confinamiento cuántico (6 a 9 sccm de NH_3). A mayor flujo de NH_3 las muestras crecidas son más ricas en nitrógeno lo que disminuye la probabilidad de crecimiento de nc-Si pero aumenta la probabilidad de formación de enlaces sueltos de N lo que provocara una gran cantidad de defectos y su espectro de PL se encuentra dominado por dichos defectos (13 a 15 sccm de NH_3), lo cual está de acuerdo con las observaciones experimentales. Para las muestras intermedias el espectro de PL es una combinación de ambos mecanismos (QCE y defectos).

La PL de las muestras concuerda experimentalmente con los mecanismos de confinamiento cuántico y defectos ya que los modelos de recombinación en la superficie de nc-Si y colas de banda en SiN_x no explican totalmente los espectros de PL obtenidos.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 1990, pp. 1046–1048, 1990.
- [2] L. Pavesi, "Will silicon be the photonic material of the third millenium? *," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, no. 26, pp. R1169–R1196, 2003.
- [3] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Materials - Sutton.pdf*. Oxford University Press, 2004.
- [4] Z. H. Xiong, L. S. Liao, S. Yuan, Z. R. Yang, X. M. Ding, and X. Y. Hou, "Effects of O, H and N passivation on photoluminescence from porous silicon," *Thin Solid Films*, vol. 388, no. 1–2, pp. 271–276, Jun. 2001.
- [5] U. S. Sias, L. Amaral, M. Behar, H. Boudinov, and E. C. Moreira, "The excitation power density effect on the Si nanocrystals photoluminescence," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 250, no. 1–2, pp. 178–182, Sep. 2006.
- [6] F. Iacona, G. Franzò, and C. Spinella, "Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 3, p. 1295, 2000.
- [7] R. Huang, J. Song, X. Wang, Y. Q. Guo, C. Song, Z. H. Zheng, X. L. Wu, and P. K. Chu, "Origin of strong white electroluminescence from dense Si nanodots embedded in silicon nitride.," *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 4, pp. 692–4, Feb. 2012.
- [8] H. L. Hao, L. K. Wu, W. Z. Shen, and H. F. W. Dekkers, "Origin of visible luminescence in hydrogenated amorphous silicon nitride," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 20, p. 201922, 2007.
- [9] R. Guerra, S. Ossicini, M. Ippolito, and S. Meloni, "The Influence of Silicon Nanoclusters on the Optical Properties of a-SiN."
- [10] A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, C. W. Pitt, and G. Rehm, "The origin of photoluminescence from thin films of siliconrich silica The origin of photoluminescence from thin films of silicon-rich silica," vol. 9291, 1996.
- [11] O. Debieu, R. P. Nalini, J. Cardin, X. Portier, J. Perrière, and F. Gourbilleau, "Structural and optical characterization of pure Si-rich nitride thin films.," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 31, Jan. 2013.

- [12] B. Karunagaran, S. J. Chung, S. Velumani, and E.-K. Suh, "Effect of rapid thermal annealing on the properties of PECVD SiN_x thin films," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 106, no. 1, pp. 130–133, Nov. 2007.
- [13] M. Wang, D. Li, Z. Yuan, D. Yang, and D. Que, "Photoluminescence of Si-rich silicon nitride : Defect-related states and silicon nanoclusters Photoluminescence of Si-rich silicon nitride : Defect-related states and silicon nanoclusters," vol. 131903, no. 2007, pp. 2005–2008, 2014.
- [14] J. Yota, J. Hander, and a. a. Saleh, "A comparative study on inductively-coupled plasma high-density plasma, plasma-enhanced, and low pressure chemical vapor deposition silicon nitride films," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 18, no. 2, p. 372, 2000.
- [15] B. V. Kamenev and a. G. Nassiopoulou, "Self-trapped excitons in silicon nanocrystals with sizes below 1.5 nm in Si/SiO₂ multilayers," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 11, p. 5735, 2001.
- [16] A. Kshirsagar, P. Nyaupane, D. Bodas, S. P. Duttgupta, and S. a. Gangal, "Deposition and characterization of low temperature silicon nitride films deposited by inductively coupled plasma CVD," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 11, pp. 5052–5058, Mar. 2011.
- [17] S. A. Moshkalyov, J. A. Diniz, J. W. Swart, P. J. Tatsch, M. Machida, and I. Introduction, "Deposition of silicon nitride by low-pressure electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition in N₂ / Ar / SiH₄," pp. 2682–2687, 1997.
- [18] L. V. Mercaldo, P. D. Veneri, E. M. Esposito, and M. Tucci, "Annealing effects on aSiN_x grown by PECVD using different gas mixtures," *Phys. Status Solidi*, vol. 835, no. 3, p. NA–NA, Jan. 2010.
- [19] M. V Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, "Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 1, pp. 197–200, 1999.
- [20] Y. Xin, Y. Shi, H. Liu, Z. X. Huang, L. Pu, R. Zhang, and Y. D. Zheng, "Effect of NH₃ flow rate on growth, structure and luminescence of amorphous silicon nitride films by electron cyclotron resonance plasma," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 6, pp. 1130–1136, Jan. 2008.
- [21] A. Rodriguez, J. Arenas, and J. C. Alonso, "Photoluminescence mechanisms in silicon quantum dots embedded in nanometric chlorinated-silicon nitride films," *J. Lumin.*, vol. 132, pp. 2385–2389, 2012.

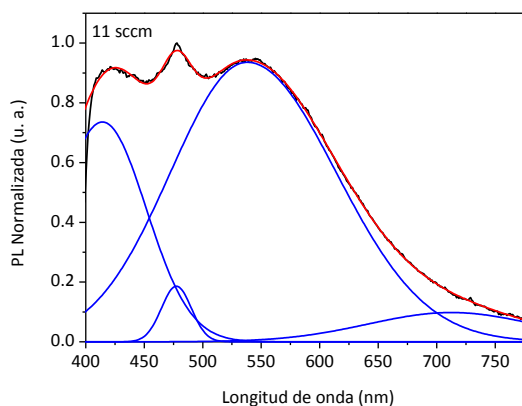
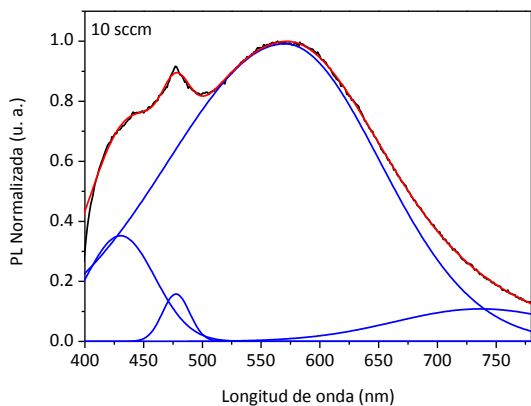
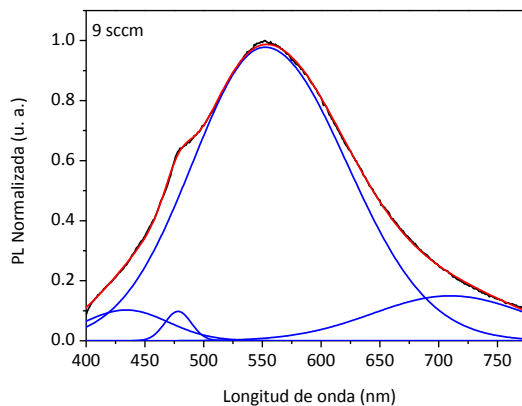
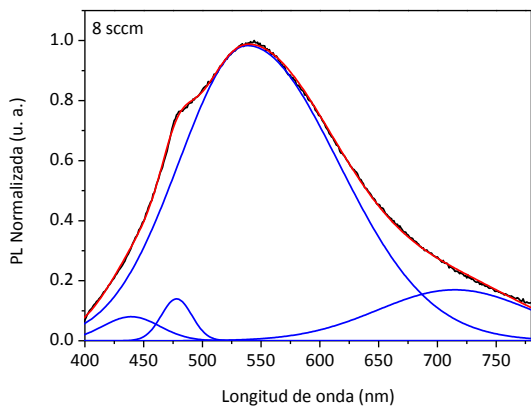
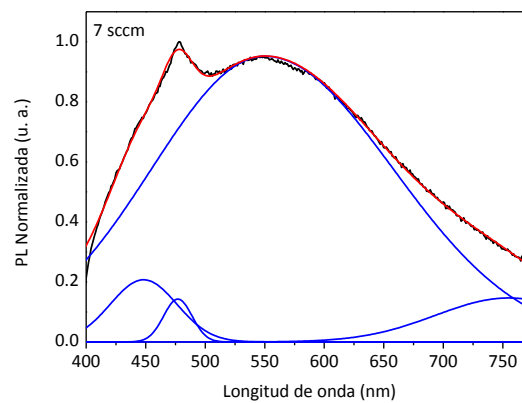
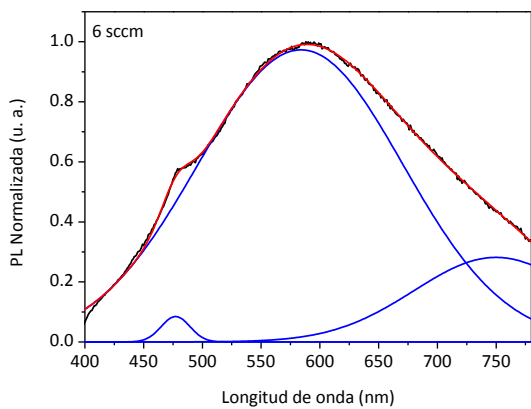
- [22] S. H. Jenifer, "Influencia en la variación estequiométrica sobre las propiedades ópticas de películas delgadas de SiN_x," 2014.
- [23] U. Monroy, B. M. (IIM, UNAM), G. Santana (IIM, UNAM), A. Ortiz (IIM, UNAM), J. C. Alonso (IIM, UNAM), J. FANDIÑO (UACM), F. Cruz-Gandarilla (ESFM, IPN), J. Aguilar-Hernández (ESFM, IPN), G. Contreras-Puentes (ESFM, IPN), A. López-Suárez (IF, UNAM), A. Oliver (, "Photoluminescence As-Grown Silicon Nanocrystals Embedded in Silicon Nitride: Influence of Atomic Hydrogen Abundance," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, pp. 2902–2909, 2009.
- [24] P. Trwoga, A. Kenyon, and C. Pitt, "Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters," vol. 83, no. 7, pp. 1–6, 1998.
- [25] I. Pelant and J. Valenta, *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*. 2012.
- [26] A. Puzder, a J. Williamson, J. C. Grossman, and G. Galli, "Surface chemistry of silicon nanoclusters.," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, p. 097401, 2002.
- [27] D. J. Dunstan, "Photoluminescence in hydrogenated amorphous silicon," vol. 30, no. 10, pp. 5945–5957, 1984.
- [28] S. V. Deshpande, E. Gulari, S. W. Brown, and S. C. Rand, "Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 12, p. 6534, 1995.
- [29] W. Zhu, B. McEntire, Y. Enomoto, M. Boffelli, and G. Pezzotti, "Point-Defect Populations As Induced by Cation/Anion Substitution in β -Si₃N₄ Lattice. A Cathodoluminescence Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, pp. 3279–3287, 2015.
- [30] J. Robertson, W. L. Warren, and J. Kanicki, "Nature of the Si and N dangling bonds in silicon nitride," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 187, pp. 297–300, 1995.
- [31] G. Lucovsky and D. V. Tsu, "Plasma enhanced chemical vapor deposition : Differences between direct and remote plasma excitation Plasma enhanced chemical vapor deposition : Differences between direct and remote plasma excitation," vol. 2231, no. 1987, 2003.
- [32] S. Rivillon, F. Amy, Y. J. Chabal, and M. M. Frank, "Gas phase chlorination of hydrogen-passivated silicon surfaces," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 13, p. 2583, 2004.

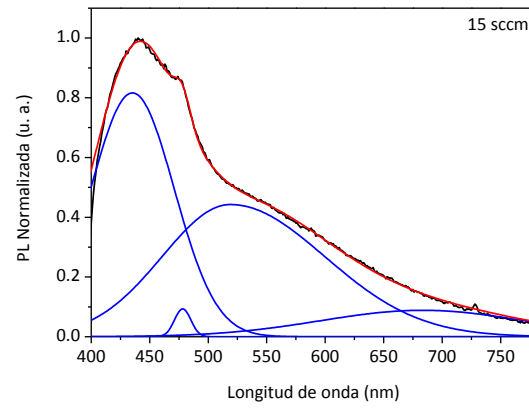
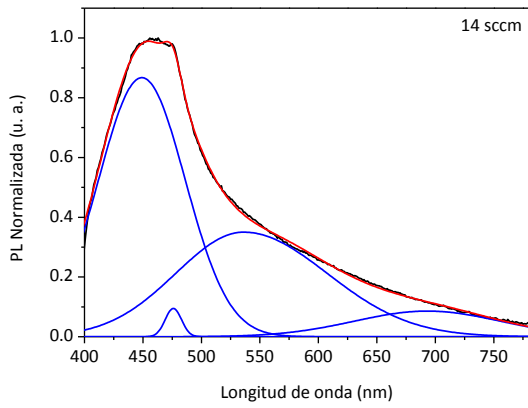
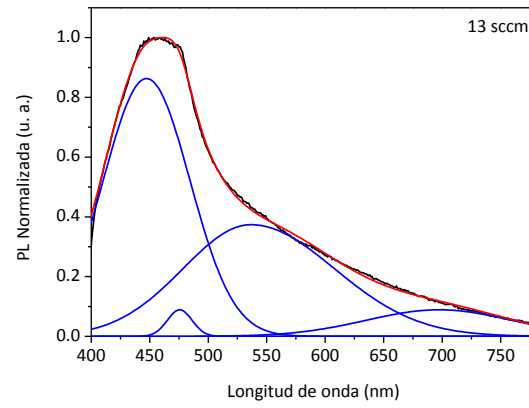
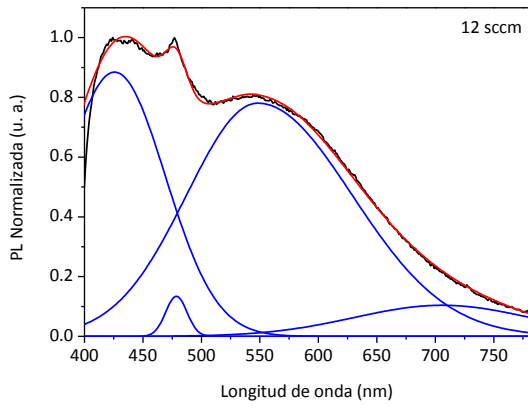
- [33] F. Ay and a. Aydinli, "Comparative investigation of hydrogen bonding in silicon based PECVD grown dielectrics for optical waveguides," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 26, pp. 33–46, 2004.
- [34] Bass Michael, *Handbook of Optics, Volume I - Fundamentals, Techniques, and Design*. 1995.
- [35] R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon," *J. Phys. E.*, vol. 16, no. 12, pp. 1214–1222, 2000.
- [36] B. Sain and D. Das, "Self-assembled nc-Si/a-SiNx: H quantum dots thin films: An alternative solid-state light emitting material," *J. Lumin.*, vol. 158, pp. 11–18, 2015.
- [37] 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, "Influence of the surrounding host in obtaining tunable and strong visible photoluminescence from silicon nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, pp. 1–3, 2006.
- [38] W. Liao, C. Lin, and S. Lee, "Oxidation of silicon nitride prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature," vol. 65, no. 17, pp. 2229–2231, 2001.
- [39] a. a. Bagatur'yants, K. P. Novoselov, a. a. Safonov, L. L. Savchenko, J. V. Cole, and a. a. Korkin, "Atomistic modeling of chemical vapor deposition: silicon nitride CVD from dichlorosilane and ammonia," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 3, pp. 23–29, 2000.
- [40] H. R. Philipp, "Optical Properties of Silicon Nitride," vol. 120, no. 2, pp. 0–5.
- [41] J. Tauc, *The Optical Properties of Solids*. Amsterdam, 1971.
- [42] J. Kistner, X. Chen, Y. Weng, H. P. Strunk, M. B. Schubert, J. H. Werner, J. Kistner, X. Chen, Y. Weng, H. P. Strunk, M. B. Schubert, and J. H. Werner, "Photoluminescence from silicon nitride — no quantum effect Photoluminescence from silicon nitride — no quantum effect," vol. 023520, no. 2011, pp. 0–5, 2014.

VIII. APÉNDICE

En esta sección se incluyen los espectros que no se presentaron en el cuerpo de la tesis.

Deconvolución de espectros a temperatura ambiente:





Espectros medidos a bajas temperaturas:

