



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ELÉCTRICA DE
ESTRUCTURAS ELECTROLUMINISCENTES EN
PELÍCULA DELGADA CON NANOCÚMULOS DE
SILICIO**

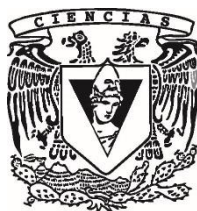
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

P R E S E N T A:

SERGIO REZA MEJIA



DIRECTOR DE TESIS:

Dr. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN

2016

Ciudad Universitaria, CDMX



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Hoja de datos del Jurado

1. Datos del alumno

Reza

Mejia

Sergio

713 137 4820

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

410006788

2. Datos del tutor

Dr.

Juan Carlos

Alonso

Huitrón

3. Datos del sinodal 1

Dr.

Francisco

Morales

Leal

4. Datos del sinodal 2

Dr.

Augusto

García

Valenzuela

5. Datos del sinodal 3

Dra.

Rosalba

Castañeda

Guzmán

6. Datos del sinodal 4

Dra.

Mirna

Villavicencio

Torres

7. Datos del trabajo escrito

Caracterización óptica y eléctrica de estructuras
electroluminiscentes en película delgada con
nanocúmulos de silicio

72 p

2016

*A mis familiares
y amigos*

Agradecimientos

En primer lugar mi mayor gratitud a la Universidad Nacional Autónoma de México por la educación que he obtenido en esta máxima casa de estudios.

Al doctor Juan Carlos Alonso Huitrón, mi tutor, por todo su apoyo invaluable que me brindó durante la realización de esta tesis.

A mis sinodales Dr. Francisco Morales Leal, Dr. Augusto García Valenzuela, Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, Dra. Rosalba Castañeda Guzmán, Dra. Mirna Villavicencio Torres, por su tiempo, sus observaciones y sugerencias durante la revisión de esta tesis.

A mis familiares y amigos que me brindaron apoyo en los momentos en que más lo necesitaba.

Esta tesis fue parcialmente realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IG100614, “Estudio de la correlación de las propiedades electrónicas y ópticas de películas delgadas de diversos materiales semiconductores con su funcionamiento en dispositivos optoelectrónicos y electroquímicos”. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

Resumen

Los avances en microelectrónica y fotónica han revolucionado la ingeniería y las telecomunicaciones durante el siglo XX, es difícil pensar en otra tecnología contemporánea que haya tenido una influencia tan penetrante y benéfica en nuestra vida diaria. Recientemente se ha hecho un gran esfuerzo para desarrollar plataformas optoelectrónicas compactas; el creciente interés en combinar los circuitos integrados con funcionalidades ópticas no solo proviene de la necesidad de evitar el sobrecalentamiento por efecto Joule y los cuellos de botella impuestos en la transferencia de datos debido a la velocidad, potencia y tamaño de los circuitos necesarios hoy en día, sino también de su flexibilidad para utilizarse como dispositivos de interfaz humana, y para un gran conjunto de aplicaciones específicas (por ejemplo, sensores biológicos). Desde un punto de vista industrial, la ruta preferida hacia plataformas optoelectrónicas es mejorar la tecnología electrónica existente, en la que el silicio no tiene competencia desde 1960. Debido a lo anterior, por más de una década se ha estado estudiando cuál será el material a base de silicio más competente como emisor de luz a temperatura ambiente para la creación de circuitos integrados operados optoelectrónicamente. Los materiales basados en silicio en dimensiones muy pequeñas (nanocúmulos de silicio, nc-Si) poseen propiedades físicas que les permiten ser considerados los materiales más prometedores para llevar a cabo esta proeza de la ingeniería.

En ese trabajo se fabricaron dispositivos electroluminiscentes (EL) de acuerdo al diagrama vidrio/ZnO:Al/nc-Si-SiN_x/Zn:Al, los grosores de la película activa (nc-Si-SiN_x; con $x \lesssim 1.33$) de dichos dispositivos son de 117 ± 1 , 159 ± 2 , 159 ± 3 nm, y se utilizaron contactos conductores transparentes (CCTs) de ZnO:Al. La película activa se depositó con la técnica RPECVD; utilizando una mezcla de SiH₂Cl₂/NH₃/H₂/Ar. Los CCTs se depositaron por la técnica de rocío pirolítico.

Se registraron espectros de fotoluminiscencia para los dispositivos fabricados y estos espectros muestran un máximo de emisión en ~ 512 nm (para la película con grosor de ~ 117 nm) y en ~ 460 nm (grosor de ~ 160 nm), con lo que se tiene un corrimiento del máximo de emisión a menores energías cuando el grosor aumenta, y esto se adjudica a efectos de interferencia por parte de los fotones emitidos dentro de la película activa.

Las curvas I-V registradas muestran un comportamiento tipo-exponencial en todos los dispositivos EL. Para poder hacer ajustes a las curvas J-V (I-V) registradas se realizó una revisión sobre los mecanismos de conducción en películas dieléctricas, los mecanismos revisados son: Emisión Schottky, tunelaje Fowler-Nordheim, tunelaje directo, efecto Poole-Frenkel, conducción por salto y conducción óhmica. Se encontró que en la mayoría de los trabajos relacionados a caracterización de estructuras electroluminiscentes los modelos de conducción utilizados son efecto Poole-Frenkel y tunelaje Fowler-Nordheim, así que se hicieron ajustes a las curvas J-V bajo estos modelos, resultando ambos igualmente buenos para voltajes mayores a 8 V. Esto concuerda con el mecanismo responsable de la electroluminiscencia, en nuestros dispositivos EL, discutido en este trabajo.

Por otra parte, se obtuvo EL de nuestros dispositivos bajo polarización directa (entendiendo como polarización directa el colocar la polaridad negativa sobre la película de ZnO:Al que se encuentra más cercana al vidrio), y los máximos de los espectros de electroluminiscencia registrados muestran un ligero corrimiento $\sim 10\text{--}20$ nm en función del grosor de la película activa y en función del tamaño (diámetro) del dispositivo EL; pero este corrimiento es muy pequeño y la forma de los espectros obtenidos es esencialmente la misma, así que no se puede concluir algo sobre el efecto que tiene el grosor de la película o el diámetro de los dispositivos en la electroluminiscencia registrada. Este corrimiento en el máximo también se nota en los espectros individuales; al aumentar el voltaje sobre un dispositivo EL, se observa un ligero corrimiento en el máximo hacia energías mayores. También, se obtuvieron curvas de EL integrada vs voltaje, y estas curvas muestran un comportamiento tipo-exponencial para todos los dispositivos EL.

De acuerdo a los resultados obtenidos explicamos la existencia de EL en nuestros dispositivos suponiendo que los electrones energéticos al impactar con el nc-Si lo ionizan y se genera un par electrón-hueco, y después, éstos se recombinan radiativamente. Bajo este modelo deducimos que la energía promedio de los electrones que crean los pares electrón-hueco en los nc-Si es de al menos 2.17— 2.26 eV.

Finalmente, también se registraron espectros de transmitancia para nuestros dispositivos EL, y estos espectros están entre 70% y 85% para la región del visible; es decir, se fabricaron dispositivos EL relativamente transparentes en la región del visible.

Índice

1. Introducción.....	1
1.1 Limitaciones del silicio como emisor eficiente de luz	2
1.2 Estructuras de silicio confinadas: Nanocristales de silicio.....	3
1.3 Antecedentes de dispositivos electroluminiscentes.....	3
1.4 Elección de matriz dieléctrica y CCT.....	4
1.5 Caracterización de los dispositivos EL.....	5
1.6 Objetivos.....	5
2. Mecanismos de conducción en películas dieléctricas: Un resumen.....	7
2.1 Preliminares.....	7
2.1.1 Contactos eléctricos y barreras de potencial.....	7
2.1.2 El efecto Schottky.....	9
2.1.3 Tipos de contactos eléctricos.....	11
2.2 Mecanismos de conducción limitados por el electrodo.....	14
2.2.1 Emisión Schottky o termoiónica	14
2.2.2 Tunelaje Fowler-Nordheim	16
2.2.3 Tunelaje a través de películas delgadas dieléctricas que se encuentran entre dos contactos eléctricos.....	17
2.3 Mecanismos de conducción limitados por el material en bulto.....	21
2.3.1 Efecto Poole-Frenkel	21
2.3.2 Conducción por salto	23
2.3.3 Conducción óhmica	23
3. Desarrollo experimental	25
3.1 Depósito de la capa activa mediante RPECVD.....	25
3.1.1 Preparación de sustratos	26
3.1.2 Equipo de RPECVD	26
3.2 Depósito del contacto conductor transparente.....	27
3.2.1 El sistema de depósito por rocío pirolítico	28
3.3 Técnicas y equipo de caracterización.....	30
3.3.1 Espectroscopia Uv-Vis	30
3.3.2 Perfilometría	31

Índice

3.3.3 Determinación de la resistencia de las películas ZnO:Al	31
3.3.4 Elipsometría.....	32
3.3.5 Fotoluminiscencia.....	33
3.3.6 Electroluminiscencia	34
4. Resultados y discusión	35
4.1 Fotoluminiscencia.....	35
4.2 Curvas I-V	36
4.3 Electroluminiscencia	42
4.4 Transmitancia	47
5. Conclusiones.....	49
6. Apéndice.....	51
6.1 Transiciones radiativas y no radiativas en materiales de bandgap indirecto	51
6.2 Efecto de confinamiento cuántico	53
6.3 Tunelaje a través de una barrera de potencial.....	55
6.3.1 Barrera rectangular	55
6.3.2 Tunelaje a través de una barrera de potencial con forma arbitraria.....	56
7. Referencias	59

1. Introducción

Los avances en microelectrónica y fotónica han revolucionado la ingeniería y las telecomunicaciones durante el siglo XX, es difícil pensar en otra tecnología contemporánea que haya tenido una influencia tan penetrante y benéfica en nuestra vida diaria. Estas tecnologías se encuentran en todo, desde un transbordador espacial hasta un teléfono celular, y son igual de importantes desde el punto de vista de un piloto o de una persona cualquiera. La microelectrónica y la fotónica tienen una trascendencia increíble en todos los ámbitos de nuestra vida diaria, así que es natural preguntarse qué nuevas aplicaciones de la microelectrónica y la fotónica son las más probables en ingresar a nuestra vida en un futuro próximo y qué cambios traerán estas aplicaciones para el siglo XXI.

Recientemente se ha hecho un gran esfuerzo para desarrollar plataformas optoelectrónicas compactas. El creciente interés en combinar los circuitos integrados con funcionalidades ópticas no solo proviene de la necesidad de evitar el sobrecalentamiento por efecto Joule y los cuellos de botella impuestos en la transferencia de datos debido a la velocidad, potencia y tamaño de los circuitos necesarios hoy en día, sino también de su flexibilidad para utilizarse como dispositivos de interfaz humana (por ejemplo, displays y reconocimiento de imagen) y para un gran conjunto de aplicaciones específicas (por ejemplo, sensores biológicos). Desde un punto de vista industrial, la ruta preferida hacia plataformas optoelectrónicas es mejorar la tecnología electrónica existente, en la que el silicio no tiene competencia desde 1960. Comparado con el Ge, el Si tiene un bandgap¹ mayor (1.12 eV), lo cual permite temperaturas de operación más altas, se puede estructurar de manera natural con un aislante (SiO₂), es barato y muy abundante. Por otra parte, tecnologías a base de aleaciones de semiconductores, tales como InP o GaAs, no pueden competir con el Si debido a su costo.

Debido a lo anterior, por más de una década se ha estado estudiando cuál será el material a base de silicio más competente como emisor de luz a temperatura ambiente para la creación de circuitos integrados operados opto electrónicamente. Los materiales basados en silicio en dimensiones muy pequeñas poseen propiedades físicas que les permiten ser considerados los materiales más prometedores para llevar a cabo esta proeza de la ingeniería [1]. La eficiencia de la emisión de luz por parte del silicio permitirá la integración de la fotónica y la microelectrónica, ambas funciones dentro del mismo circuito integrado, esto abrirá la ruta hacia la era de la micro fotónica [2]–[4]. Los mecanismos de luminiscencia en el silicio nanoestructurado comenzaron a ser investigados hace más de tres décadas; cuando, en 1984, DiMaria reportó electroluminiscencia en pequeños cúmulos de silicio embebidos en películas de óxido de silicio [5]. Posteriormente, en 1990, Canham observa fotoluminiscencia en silicio poroso [6]. Lo anterior despertó interés en el estudio de silicio nanoestructurado debido a sus posibles aplicaciones en sistemas opto electrónicos.

¹ Bandgap hace referencia al ancho de la banda prohibida en materiales semiconductores, es decir, la energía que corresponde a la diferencia entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia.

1.1 Limitaciones del silicio como emisor eficiente de luz

Recordemos que el silicio es un semiconductor de banda indirecta, esto es, en un diagrama de bandas, el valor del vector de onda correspondiente al máximo de la banda de valencia no es el mismo que valor del vector de onda correspondiente al mínimo de la banda de conducción (los electrones menos energéticos en la banda de conducción del silicio están en movimiento relativo con respecto a los electrones más energéticos de la banda de valencia). Entonces, para que el silicio emita o absorba un fotón es necesario que un electrón haga una transición de banda a banda, pero esta transición requiere de la emisión o absorción simultánea de un fonón para que se dé la conservación del momento, y como consecuencia la probabilidad de que existan recombinaciones radiativas es muy pequeña (Ver Apéndice 6.1). Esto se ve reflejado en que un par electrón-hueco tiene que esperar, en promedio, unos cuantos milisegundos para recombinarse radiativamente, durante este tiempo el electrón y hueco se mueven y pueden cubrir un volumen de $\sim 10 \mu\text{m}^3$, si encuentran con un defecto o una trampa, los portadores pueden recombinarse de forma no radiativa. Debido a esto, en Si de grado electrónico, la eficiencia cuántica interna η_{int} es de $\sim 10^{-6}$, esta es la razón por la cual el Si tiene tan baja luminiscencia [7].

Dos fenómenos más limitan la eficiencia fotoluminiscente del silicio (ver Figura 1.1). El primero es una recombinación no radiativa en la que se ven involucradas tres partículas, un electrón excitado (hueco) se recombina con un hueco (electrón) y libera el exceso de energía a otro electrón (hueco), este mecanismo se llama recombinación Auger no radiativa. El segundo mecanismo está relacionado con la absorción por parte de un portador libre, los portadores excitados pueden absorber fotones y así disminuir la eficiencia del material para emitir luz.

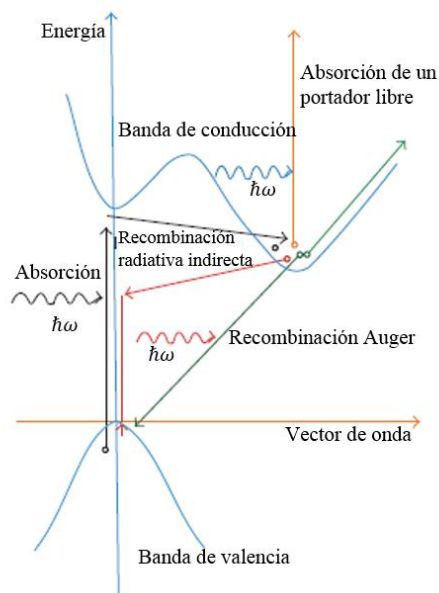


Figura 1.1. Diagrama de la estructura de bandas del silicio en bulto con distintas transiciones posibles para un par electrón-hueco: recombinación radiativa, recombinación Auger, y absorción de un portador libre.

1.2 Estructuras de silicio confinadas: Nanocristales de silicio

El inicio de la investigación sobre la luminiscencia del silicio nanoestructurado comenzó en 1984 cuando DiMaria estudió la electroluminiscencia en pequeños cúmulos de silicio embebidos en una película delgada de dióxido de silicio [5], posteriormente, en 1990 Canham [6] investigó las propiedades luminiscentes del silicio poroso (SP) obtenido tras realizar un ataque electroquímico en un sustrato de silicio con ácido fluorhídrico, pero se encontró que el SP no era apropiado para ser utilizado como emisor de luz; a pesar de poseer excelentes características electro-ópticas no se logró resolver la inestabilidad y degradación de la luminiscencia. Lo anterior conllevó a una intensa actividad de investigación tecnológica dirigida hacia la formación de nanocúmulos o nanocristales de silicio (nc-Si) embebidos en películas delgadas de diversas matrices aislantes como SiO_2 , Si_3N_4 , $\text{SiO}_x\text{:H}$, $\text{Si}_3\text{N}_x\text{:H}$, mediante diversos procesos, y al estudio teórico-experimental de su estructura, composición, propiedades ópticas y electrónicas, etc. [3], [4], [8], [9]. Las propiedades luminiscentes del silicio nanoestructurado obtenido en esas matrices dieléctricas son similares a las del silicio poroso: una banda ancha de emisión a temperatura ambiente, cuya posición espectral depende del tamaño de los nanocristales de silicio.

Las investigaciones realizadas han destacado las ventajas y desventajas comparativas del uso de óxido de silicio o nitruro de silicio como matriz aislante para alojar a los nanocúmulos de silicio y así fabricar dispositivos electroluminiscentes. Si las dimensiones de los nanocristales son de algunos nanómetros se tiene un confinamiento cuántico de los portadores en los nanocristales (Ver Apéndice 6.2), bajo este modelo [10], [11]:

- Se maximiza el confinamiento de los portadores y, así, mejora la probabilidad de recombinación radiativa.
- Se desplaza el pico de emisión en el visible; siendo éste controlado por el tamaño de los nanocúmulos.
- Se disminuye la absorción por portadores libres.
- Se aumenta la eficiencia en la emisión de luz.

1.3 Antecedentes de dispositivos electroluminiscentes

Dentro del estudio de la electroluminiscencia en nanocúmulos o nanocristales de silicio (nc-Si) embebidos en matrices dieléctricas, son diversas las estructuras que se emplean para formar los dispositivos electroluminiscentes (EL). En estas estructuras EL se usan distintos tipos de sustratos, tales como silicio de baja resistividad tipo n impurificado con fósforo y tipo p impurificado con boro, y óxidos conductores transparentes como electrodos. La elección de un determinado tipo de sustrato conlleva a una determinada característica de la recolección de luz en el dispositivo, además de influir en la inyección de carga en el dispositivo [1]. Los depósitos de la capa que contiene a los nc-Si (capa activa) son realizados por las técnicas de depósito de vapores químicos (CVD), en especial por CVD asistido por

Introducción

plasma (PECVD), utilizando silano (SiH_4) y amoníaco (NH_3) como gases precursores. En general, la capa activa es un material dieléctrico en donde están embebidos los nc-Si, las dos matrices dieléctricas más usadas son SiN_x y SiO_2 . Una parte muy importante para el funcionamiento del dispositivo EL es la elección de los contactos conductores o electrodos, ya que de éstos se inyectan los portadores de carga; el aluminio es el electrodo más utilizado. Se han reportado depósitos de nanocúmulos de silicio sobre sustratos de ITO, con Al como contacto [1], [8]. También se ha utilizado silicio tipo p como sustrato para los nanocúmulos de Si, con Al como contacto e ITO como contacto conductor transparente (CCT) [12], [13]. Otras configuraciones reportadas son: ZnO:Al como sustrato para el depósito de lo nc-Si embebidos en SiN_x :Cl, el cual también funciona como contacto conductor transparente, y Al como contacto [14], silicio tipo p como sustrato para el depósito de nc-Si embebidos en SiN_x , ZnO:Al como CCT y Al como contacto [15], multicapas de nc-Si/ SiC , ITO como CCT y el otro electrodo es de aluminio [16], y multicapas de nc-Si embebidos en Si/ SiO_2 , nuevamente ITO como CCT y Al como contacto [17].

1.4 Elección de matriz dieléctrica y CCT

Como dijimos, las matrices dieléctricas comúnmente usadas son SiN_x y SiO_2 . En principio, nc-Si embebidos en una matriz de SiO_2 atrajo la atención debido a que su bandgap es mayor que el del silicio en bulto (esto se debe a efectos de confinamiento cuántico). También se registraron espectros de fotoluminiscencia (PL) intensos a temperatura ambiente, y se encuentra un corrimiento hacia el azul por parte del máximo de emisión de la PL al reducir el tamaño de los nc-Si. Sin embargo, se reporta que debido a la existencia de enlaces dobles de silicio-oxígeno, los nc-Si en la matriz de SiO_2 tienen estados localizados dentro del bandgap y, debido a esto, existe emisión de luz sólo en el rango del infrarrojo cercano 700—900 nm [17] aun cuando el tamaño de los nc-Si se mantuvo por debajo de los 2 nm [18]. Park *et al.* [13], [19] reportan que obtuvieron PL en un rango entre rojo y azul (2.0—2.76 nm) de nanocúmulos de silicio amorfos embebidos en una matriz de nitruro de silicio; así, los nc-Si en una matriz de nitruro de silicio ofrecen la posibilidad de emisión en todos los colores basada en silicio.

A pesar de la gran cantidad de trabajos reportados sobre las propiedades de fotoluminiscencia (PL) de los nc-Si, solo un grupo más pequeño tiene reportes sobre las características de la electroluminiscencia (EL) de los nc-Si. Esto se debe principalmente a que la inyección de los portadores dentro de las matrices aislantes que contienen a los nc-Si es un proceso más complicado que simplemente hacer incidir fotones de cierta energía sobre la muestra para obtener espectros de PL.

Por otra parte, para registrar los espectros de electroluminiscencia (EL) de los dispositivos electroluminiscentes es necesario que al menos uno de los electrodos sea un CCT, uno de los más conocidos y usados es el óxido de indio dopado con estaño (ITO), el otro CCT que se ha usado es ZnO: Al. Ya que la producción de ZnO se hace menos costosa y es un material más abundante lo hace un gran candidato en las aplicaciones de contacto conductor transparente para reemplazar al ITO. Se ha reportado el uso de ZnO impurificado con

aluminio (ZnO:Al) debido a que es un semiconductor tipo-n con un bandgap grande ($\sim 3.3 - 3.6$ eV) [14], con propiedades similares a las del ITO, tales como buena transmisión óptica en la región del visible y una resistividad baja, pero con las ventajas de que el ZnO:Al es un material no tóxico, barato, más abundante y más estable química y térmicamente con respecto al ITO [20]–[22].

1.5 Caracterización de los dispositivos EL

En todos los trabajos citados en esta sección, la caracterización de los dispositivos electroluminiscentes incluye: espectros de fotoluminiscencia, espectros de electroluminiscencia, curvas de densidad de corriente-voltaje (curvas J-V) y análisis de estas curvas. Los análisis de las curvas J-V consisten en hacer ajustes a estas curvas bajo modelos de mecanismos de conducción en películas dieléctricas. Entre los mecanismos de conducción en películas dieléctricas, algunos dependen de las propiedades eléctricas en el contacto electrodo-dieléctrico; éstos se llaman mecanismos de conducción limitados por el electrodo (electrode-limited). Existen otros mecanismos que dependen sólo de las propiedades del dieléctrico; éstos se llaman mecanismos de conducción limitados por el material en bulto (bulk-limited). Los mecanismos de conducción limitados por electrodo incluyen (1) emisión Schottky o termoiónica, (2) Tunelaje Fowler-Nordheim, (3) Tunelaje directo, y (4) emisión termoiónica asistida por campo. Los mecanismos de conducción *bulk-limited* incluyen (1) emisión Poole-Frenkel, (2) conducción por salto, (3) conducción óhmica, y (4) conducción iónica. En particular, en los dispositivos EL con matriz dieléctrica de SiN_x los mecanismos predominantes son: Tunelaje Fowler-Nordheim y efecto Poole-Frenkel.

1.6 Objetivos

El objetivo general de este trabajo consiste en investigar la electroluminiscencia en nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio depositadas mediante la técnica RPECVD, usando diclorosilano (SiH_2Cl_2) como gas precursor de silicio.

Los objetivos específicos de este trabajo consisten en:

- Hacer una revisión de los mecanismos de conducción en películas delgadas.
- Síntesis de estructuras electroluminiscentes en las cuales su capa activa está basada en nc-Si embebidos en película delgada de nitruro de silicio y se deposite ésta por la técnica RPECVD, y los CCT sean películas delgadas de ZnO:Al depositadas por la técnica de rocío pirolítico.
- Obtener espectros de fotoluminiscencia, electroluminiscencia y transmitancia del dispositivo EL.
- Registrar curvas I-V para el dispositivo EL y hacer el análisis de las curvas J-V resultantes.

2. Mecanismos de conducción en películas dieléctricas: Un resumen

Los dieléctricos son materiales en los que los electrones están fuertemente unidos, las cargas eléctricas en un dieléctrico reaccionarán ante un campo eléctrico aplicado haciendo que el dieléctrico se polarice. Los dieléctricos son materiales en los que la conductividad eléctrica es muy baja y el bandgap es muy grande. En general, el bandgap de un aislante es mayor que 3 o 5 eV. A 0 K, la banda de valencia está completamente llena y la banda de conducción completamente vacía, para una temperatura $T > 0$ algunos de los electrones de la banda de valencia serán excitados térmicamente hacia la banda de conducción; estos electrones contribuirán a la densidad de corriente del material dieléctrico. De manera análoga, se generarán huecos por impurezas aceptoras y los electrones excitados de la banda de valencia dejarán vacancias. Las corrientes en un material aislante, para campos eléctricos moderados, son pequeñas debido a sus conductividades del orden de $10^{-20} \sim 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Sin embargo, la corriente en una película dieléctrica es notable cuando el campo eléctrico aplicado es relativamente grande. Estas corrientes corresponden a diferentes mecanismos de conducción; esto es vital para las aplicaciones de las películas dieléctricas.

Entre los mecanismos de conducción en películas dieléctricas, algunos dependen de las propiedades eléctricas en el contacto electrodo-dieléctrico; éstos se llaman mecanismos de conducción limitados por el electrodo (electrode-limited). Existen otros mecanismos que dependen sólo de las propiedades del dieléctrico; éstos se llaman mecanismos de conducción limitados por el material en bulto (bulk-limited) [23]. Los mecanismos de conducción limitados por electrodo incluyen (1) emisión Schottky o termoiónica, (2) Tunelaje Fowler-Nordheim, (3) Tunelaje directo, y (4) emisión termoiónica asistida por campo. Los mecanismos de conducción *bulk-limited* incluyen (1) emisión Poole-Frenkel, (2) conducción por salto, (3) conducción óhmica, y (4) conducción iónica. Mencionaremos solo algunos de estos mecanismos.

2.1 Preliminares

2.1.1 Contactos eléctricos y barreras de potencial

Un contacto eléctrico, en general, hace referencia al contacto entre un metal y un material no metálico, dicho material puede ser un aislante o un semiconductor. La función del contacto es permitir o bloquear la inyección de portadores. Cuando dos materiales con diferentes niveles de Fermi se ponen en contacto existe un flujo de portadores libres, de un material al otro, hasta que se alcanza un estado de equilibrio; esto es, hasta que los niveles de Fermi de ambos materiales se alinean (es decir, los niveles de Fermi para los electrones en ambos materiales son iguales en el contacto). Este flujo de portadores creará una densidad de carga positiva en un lado de la interfaz y una densidad de carga negativa en el otro lado, formando

Mecanismos de conducción en películas dieléctricas: Un resumen

así una doble capa eléctrica. Esta doble capa, en general, se denomina *barrera de potencial*, y el potencial a través de ésta se llama *potencial de contacto*. La finalidad de esta doble capa es crear un campo eléctrico que impida el flujo continuo de portadores libres de una material al otro; termodinámicamente, el flujo de portadores en ambas direcciones siempre existe, pero será muy pequeño e igual en cantidad, así que en equilibrio térmico el flujo promedio es cero.

Cuando dos placas metálicas se colocan en paralelo en el vacío y con una pequeña separación entre ellas, el flujo de corriente es extremadamente pequeño si el voltaje entre las dos placas es pequeño; esto no se debe a que no haya electrones libres en el metal, o porque los electrones no se puedan mover en el vacío, en cambio, esto se debe a que los electrones en el metal deben superar una barrera de potencial antes de que salgan del metal y entren al vacío. Esta barrera de potencial entre el nivel más alto, con respecto a la energía, de los electrones en el metal (llamado *nivel de Fermi* del metal) y el nivel más bajo de los electrones en el vacío (llamado *nivel del vacío*) se llama función de trabajo del metal, ϕ_m , y está dado por

$$\phi_m = \zeta - E_{Fm} \quad (2.1)$$

en donde ζ es la diferencia en la energía potencial de los electrones dentro del metal y los que están fuera del metal, y E_{Fm} es la energía de Fermi del metal (energía correspondiente al nivel de Fermi). Así, la función de trabajo consiste de dos elementos: la energía de enlace del electrón y la energía necesaria para mover al electrón a través de una barrera de potencial en la superficie del metal. El potencial de contacto entre dos materiales se define como la diferencia entre sus funciones de trabajo.

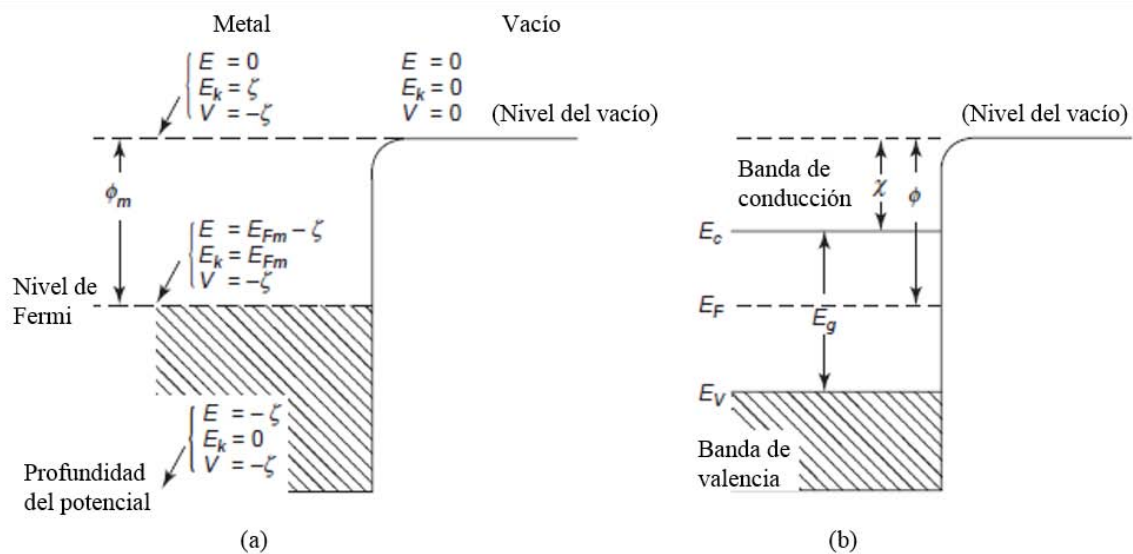


Figura 2.1. Diagrama de bandas de energía que muestran la función de trabajo de (a) un metal ϕ_m , y (b) un aislante ϕ . E denota energía, E_k energía cinética, V energía potencial, E_{Fm} energía de Fermi del metal, E_c energía mínima de la banda de conducción, E_v energía máxima de la banda de valencia.

En general, todos los conceptos utilizados para definir la función de trabajo de un metal se pueden utilizar para materiales no metálicos. En materiales no metálicos, el nivel de Fermi siempre está localizado dentro del bandgap del material, a excepción de los semiconductores extrínsecos. La función de trabajo para estos materiales se define como

$$\phi = \chi + (E_c - E_F), \quad (2.2)$$

χ es la afinidad electrónica² del material. La Figura 2.1 muestra la definición de ϕ para metales y aislantes. La definición de ϕ para aislantes es la misma que para semiconductores intrínsecos, con la diferencia que el bandgap del semiconductor es más pequeño que el del aislante.

2.1.2 El efecto Schottky

El efecto Schottky ocurre cuando la altura de una barrera de potencial se ve atenuada debido a la combinación del campo eléctrico aplicado a la superficie del metal y la fuerza imagen generada por los electrones que escapan de la superficie del metal [24]. Para entender este efecto consideremos el diagrama de bandas mostrado en la Figura 2.2. Cuando un campo eléctrico es aplicado a la superficie del metal, algunos electrones escapan de la superficie, éstos sentirán dos fuerzas externas: una fuerza imagen originada por la fuerza Coulombiana atractiva debida a las cargas-imagen inducidas sobre la superficie del metal a causa de los electrones que han escapado y la fuerza de Lorentz debida al campo eléctrico aplicado. La carga imagen inducida crea una fuerza atractiva, la cual atrae a los electrones que han escapado hacia el metal. La fuerza imagen está dada por

$$F_i = \frac{q^2}{16\pi\epsilon x^2}, \quad (2.3)$$

donde x es la distancia desde la superficie del metal y ϵ la permitividad del material. La energía potencial asociada a esta fuerza imagen está dada por

$$V_i = - \int_{\infty}^x F_i dx = - \frac{q^2}{16\pi\epsilon x}. \quad (2.4)$$

La energía potencial debida al campo eléctrico está dada por

$$V_E(x) = -qEx. \quad (2.5)$$

Así, la energía potencial total del electrón es la suma de (2.4) y (2.5), la cual es

$$V(x) = V_i(x) + V_E(x) = - \frac{q^2}{16\pi\epsilon x} - qEx. \quad (2.6)$$

² La afinidad electrónica se define como la energía necesaria para remover a un electrón, que se encuentre en el fondo de la banda de conducción, de la superficie del material hacia el nivel del vacío (en una posición apenas fuera de la superficie del material).

Mecanismos de conducción en películas dieléctricas: Un resumen

Ahora, encontramos el valor crítico de (2.6)

$$0 = V'(x_m) = \frac{q^2}{16\pi\epsilon x_m^2} - qE \Leftrightarrow x_m = \left(\frac{q}{16\pi\epsilon E}\right)^{1/2}. \quad (2.7)$$

Por otra parte

$$V''(x_m) = \frac{-2q^2}{16\pi\epsilon x_m^3} < 0. \quad (2.8)$$

Así, la distancia a la cual la energía potencial es máxima está dada por

$$x_m = \left(\frac{q}{16\pi\epsilon E}\right)^{1/2}. \quad (2.9)$$

Sustituyendo (2.9) en (2.6) se obtiene la energía potencial máxima del electrón, la cual es

$$V_m = V(x_m) = -\left(\frac{q^3 E}{4\pi\epsilon}\right)^{1/2}. \quad (2.10)$$

Entonces, la atenuación total de la barrera de potencial está dada por [24]

$$\Delta\phi_B = (\phi_m - \chi) - \phi_B = \left(\frac{q^3 E}{4\pi\epsilon}\right)^{1/2} = \beta_{sc} E^{1/2}, \quad (2.11)$$

donde β_{sc} es la constante de Scottky. Con esto notamos que la altura de la barrera de potencial efectiva, $\phi_B = \phi_m - \chi - \Delta\phi_B$, depende del campo E .

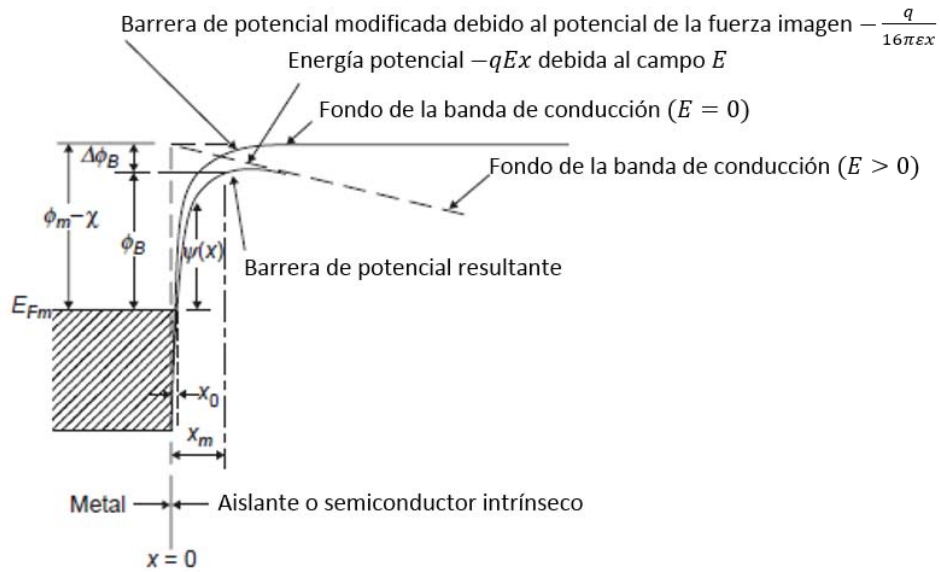


Figura 2.2. Diagrama de bandas que muestra la atenuación de la barrera de potencial debida a la combinación del campo eléctrico aplicado y la fuerza imagen inducida para un contacto neutral.

2.1.3 Tipos de contactos eléctricos

Para definir distintos tipos de contactos eléctricos tomamos un sistema metal-aislante-metal (MIM), asumiendo que el aislante posee una baja concentración de impurezas y que los dos electrodos son idénticos. Antes de realizar el contacto suponemos que la función de trabajo del metal ϕ_m y la del aislante ϕ_s son diferentes, así, después de ponerlos en contacto existe una transferencia de carga entre el electrodo y el aislante hasta que los niveles de Fermi de ambos se alinean a la misma altura. Dependiendo de los valores de ϕ_m y ϕ_s existen varios tipos de contactos eléctricos.

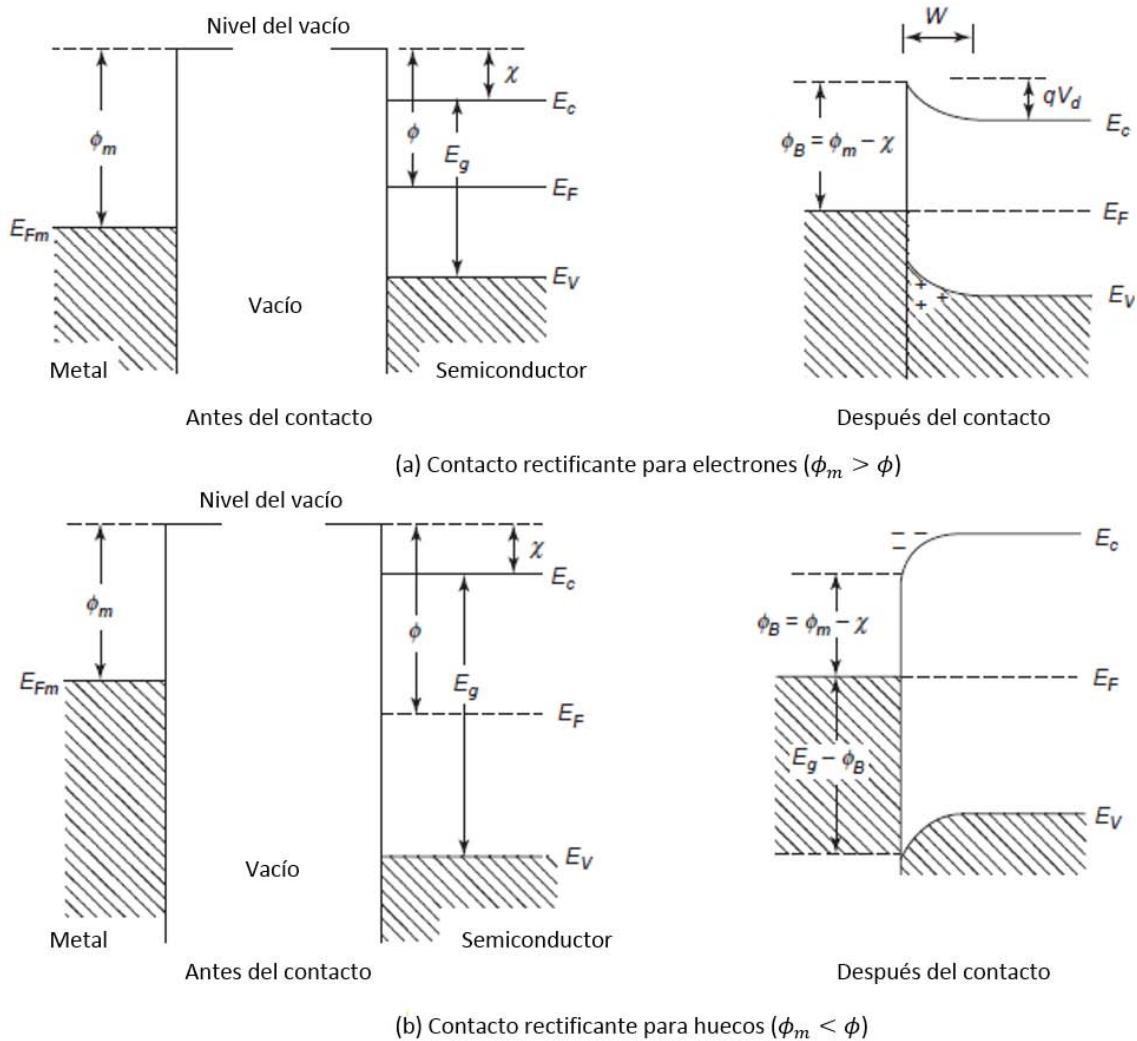


Figura 2.3. Diagrama de bandas para contactos rectificantes entre un metal y un semiconductor intrínseco (o un aislante).

Contactos neutrales

La palabra neutral implica que las regiones adyacentes al contacto, de ambos lados, son eléctricamente neutras. Para satisfacer esta condición de neutralidad eléctrica, no debe existir carga espacial ni doblamiento o deflexión de bandas dentro del aislante, así que las bandas de valencia y conducción se mantendrán planas en la interface del contacto.

Contactos rectificantes

La condición para que un contacto sea rectificante, visto por los electrones del metal, es que $\phi_m > \phi_s$, para una unión metal-semiconductor tipo p, o $\phi_m > \phi$ para una unión metal-semiconductor intrínseco. Bajo esta condición, los electrones del semiconductor fluirán hacia el metal dejando una región con carga positiva (llamada *región de reducción*) en el semiconductor, como lo muestra la Figura 2.3. W es el ancho de la región de reducción, y ϕ_B es la altura de la barrera de potencial que un electrón del metal debe superar para pasar hacia el semiconductor. Estos contactos se denominan rectificantes porque bajo polarización directa, los electrones pueden fluir fácilmente del semiconductor hacia el metal, mientras que en polarización inversa el flujo de electrones desde el metal está limitado por la cantidad de electrones que han logrado superar la barrera Schottky; la densidad de estos electrones es muy pequeña comparada con la densidad de electrones en el semiconductor.

Contactos óhmicos

Un contacto óhmico se define como un contacto entre un metal y un semiconductor con una impedancia despreciable con respecto a la impedancia total del semiconductor en bulto, es decir, que la densidad de portadores libres en la vecindad del contacto es mucho mayor que la densidad del semiconductor en bulto, así, el contacto puede actuar como un reservorio de portadores. Desafortunadamente, el término óhmico no es apropiado ya que las curvas corriente-voltaje de los contactos no son lineales.

Existen dos formas de hacer contactos óhmicos:

1. Elegir metales con funciones de trabajo pequeñas tal que $\phi_m < \phi_s$ (para uniones metal-semiconductor tipo n), o $\phi_m < \phi$ (para uniones metal-semiconductor intrínseco o metal-aislante) para tener inyección de electrones, o bien, elegir metales con funciones de trabajo grandes tal que $\phi_m > \phi_s$ (para uniones metal-semiconductor tipo p), o $\phi_m > \phi$ (para uniones metal-semiconductor intrínseco o metal-aislante) para tener inyección de huecos. Esto atenúa la barrera de potencial para tener una emisión termoiónica eficiente y con esto aumentar la densidad de portadores libres (o disminuir la impedancia) en el contacto, con respecto a la densidad de portadores en el material semiconductor en bulto.
2. Dopar fuertemente la superficie del semiconductor, donde se realizará el contacto, para hacer que la barrera de potencial sea lo suficientemente pequeña, de tal manera que la probabilidad de tunelaje sea alta (ver Apéndice 6.3). En general, la resistividad de la mayoría de los semiconductores es muy grande, así, la impedancia del contacto eléctrico se puede considerar despreciable comparada con la del material en bulto.

Mecanismos de conducción en películas dieléctricas: Un resumen

La Figura 2.4 muestra, de manera esquemática, los contactos óhmicos para un semiconductor tipo n y un semiconductor tipo p, de acuerdo al primer método descrito anteriormente. Las funciones de trabajo de metales o aleaciones comúnmente usadas para contactos eléctricos están dentro del rango de 3 a 5 eV. Usualmente, es muy difícil encontrar un metal adecuado con $\phi_m < \phi_s$ para un contacto óhmico con semiconductores tipo n, o $\phi_m > \phi_s$ para un contacto óhmico con semiconductores tipo p; así que, el primer método no es una manera práctica de crear contactos óhmicos.

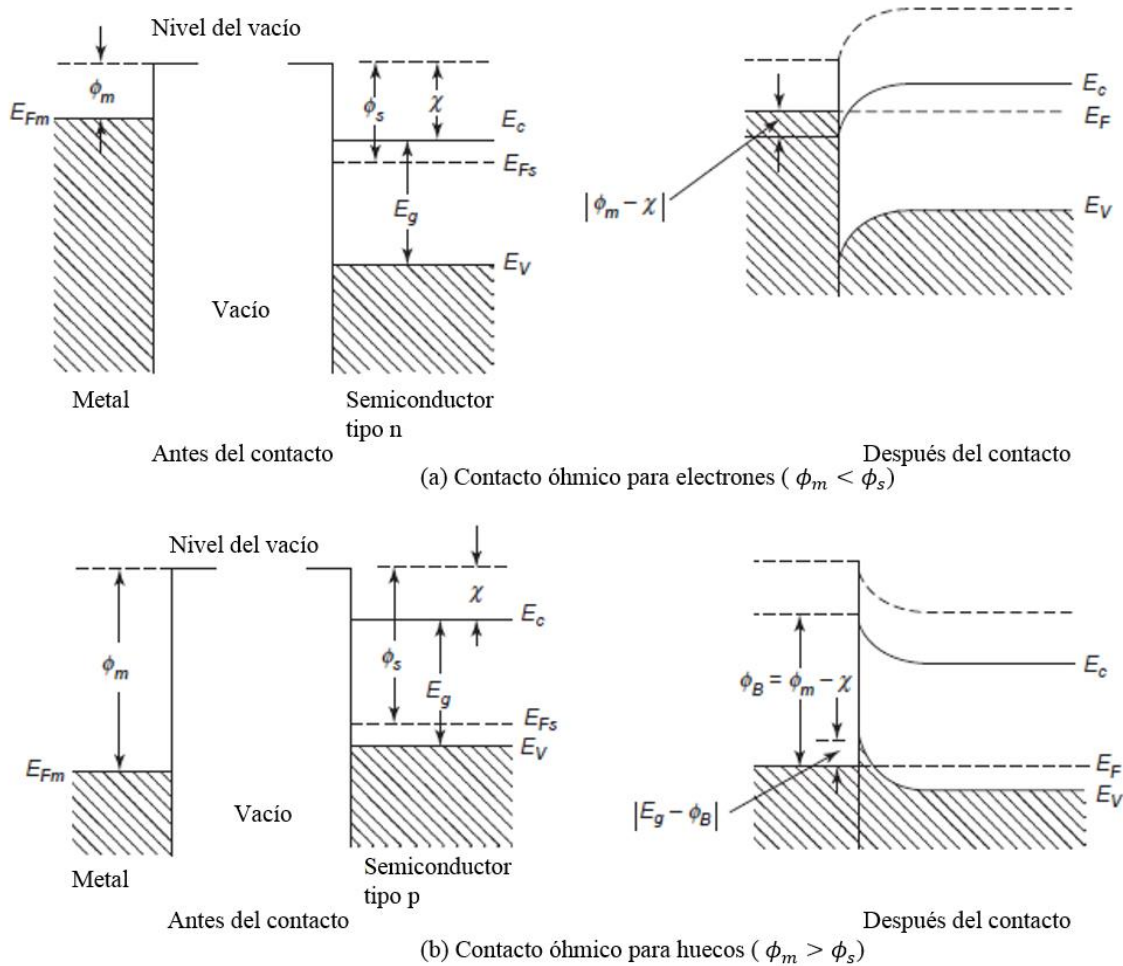


Figura 2.4. Diagrama de bandas para un contacto óhmico entre un metal y un semiconductor extrínseco. (a) Tipo n, (b) tipo p.

El método para obtener un buen contacto óhmico se basa en lo descrito en el segundo método mencionado anteriormente, esto es, crear una capa delgada altamente dopada. Esta capa se denomina capa n^+ para semiconductores tipo n y capa p^+ para semiconductores tipo p. La Figura 2.5 muestra un contacto óhmico con este método, la capa n^+ hace que el ancho de la barrera de potencial se reduzca notablemente, así, los electrones pueden tunelar del metal hacia la banda de conducción del semiconductor.

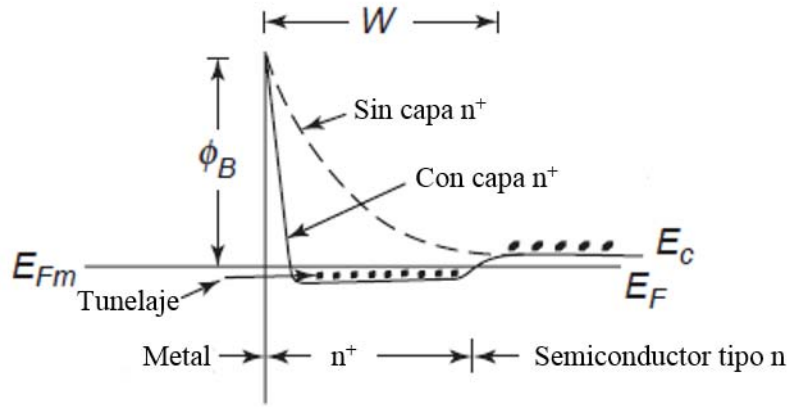


Figura 2.5. La formación de un contacto óhmico entre un metal y un semiconductor tipo n utilizando una capa n^+ muy delgada, esta capa hace que el ancho de la barrera de potencial disminuya, y con esto aumente la probabilidad de tunelaje. .

2.2 Mecanismos de conducción limitados por el electrodo

Los mecanismos de conducción limitados por el electrodo dependen de las propiedades eléctricas del contacto electrodo-dieléctrico. El parámetro más importante en estos mecanismos es la altura de la barrera de potencial en la interfaz electrodo-dieléctrico, pero la masa efectiva de los portadores de carga dentro del material dieléctrico también juega un papel importante en este tipo de mecanismos. Los mecanismos de conducción limitados por el electrodo presentados en esta sección incluyen: Emisión Schottky o termoiónica, Tunelaje Fowler-Nordheim y Tunelaje directo.

2.2.1 Emisión Schottky o termoiónica

La emisión Schottky se da cuando los electrones del metal obtienen suficiente energía, por activación térmica, de tal manera que pueden saltar la barrera de potencial de la interface metal-dieléctrico, la Figura 2.6 muestra el diagrama de bandas para una estructura MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) bajo polarización inversa con respecto al electrodo metálico; recordemos que en el contacto metal-aislante se puede dar el efecto Schottky. La conducción termoiónica es uno de los mecanismos observados con mayor frecuencia en películas dieléctricas.

Imaginemos que tenemos un contacto metálico en el plano xy , y asumamos que la emisión de electrones (por activación térmica y hacia el vacío) se da en dirección normal a este plano, es decir, en dirección del eje z . La densidad de electrones libres en el metal con velocidades entre (v_x, v_y, v_z) y $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ está dada por [24]

$$dn = 2 \left(\frac{1}{2}\right)^3 f(k) d^3k = \left(\frac{2m_0^3}{h}\right) f(v) dv_x dv_y dv_z, \quad (2.12)$$

Mecanismos de conducción en películas dieléctricas: Un resumen

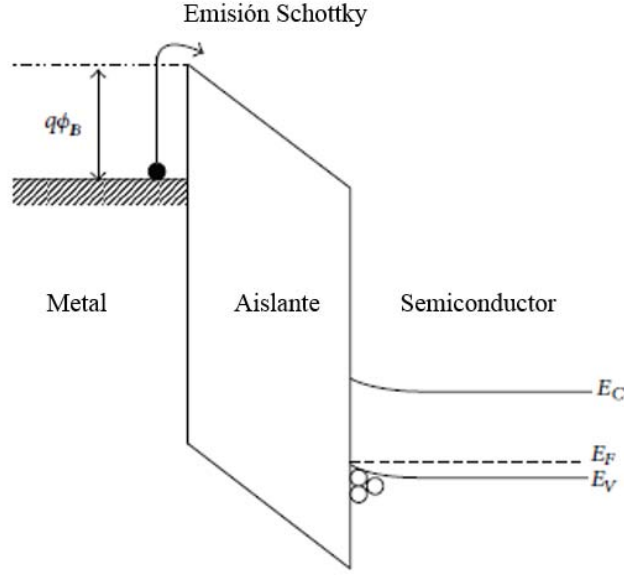


Figura 2.6. Diagrama de bandas para la emisión Schottky en una estructura metal-aislante-semiconductor, con un voltaje negativo aplicado al metal.

donde m_0 es la masa del electrón libre y $\hbar k = m_0 v$. Usando la estadística de Maxwell-Boltzman, la función de la distribución de electrones está dada por

$$f(v) = \exp \left[-\frac{m_0(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T} \right]. \quad (2.13)$$

Ahora, sustituyendo (2.13) en (2.12) podemos obtener la densidad de corriente de emisión en la dirección del eje z , la expresión para esta densidad de corriente es [24]

$$J = \int q v_z dn = A_0 T^2 \exp \left(-\frac{q\phi_m}{k_B T} \right), \quad (2.14)$$

donde $A_0 = 4\pi q m_0 k_B^2 / h^3$ es la constante de Richardson, notemos que en (2.14) no se toma en cuenta el efecto Schottky. Las ecuaciones (2.12)-(2.14) se pueden modificar para un sistema metal-dieléctrico, y tomando en cuenta el efecto Schottky, la densidad de corriente para la emisión Schottky está dada por [23], [24]

$$J = A^* T^2 \exp \left[\frac{-q(\phi_B - \sqrt{qF/4\pi\epsilon})}{k_B T} \right], \quad (2.15)$$

donde $A^* = 4\pi q k_B^2 m^* / h^3 = 120 m^* / m_0$ es la constante efectiva de Richardson, m_0 es la masa del electrón, m^* es la masa efectiva del electrón en el dieléctrico, T es la temperatura en K, q es la carga, ϕ_B es la altura de la barrera de potencial efectiva, ϵ la permitividad del dieléctrico y F es el campo eléctrico. Vale la pena mencionar que si el camino libre medio

Mecanismos de conducción en películas dieléctricas: Un resumen

electrónico (l) en el aislante es menor que el grosor de la película dieléctrica (d), la expresión para la emisión Schottky (ec. (2.15)) debe ser modificada [23], en este caso

$$J = \alpha T^{3/2} E \mu \left(\frac{m^*}{m_0} \right) \exp \left[\frac{-q(\phi_B - \sqrt{qF/4\pi\epsilon})}{k_B T} \right], \quad (2.16)$$

donde $\alpha = 3 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{s/cm}^3 \cdot \text{K}^{3/2}$ y μ es la movilidad electrónica en el dieléctrico.

2.2.2 Tunelaje Fowler-Nordheim

Desde el punto de vista de la mecánica clásica, cuando un haz de electrones incide sobre una barrera de potencial con energía menor que la barrera, los electrones serán reflejados. Pero, de acuerdo con la mecánica cuántica existe una probabilidad distinta de cero de que la función de onda de los electrones penetre la barrera (efecto túnel, Ver Apéndice 6.3), dicha probabilidad depende del ancho de la barrera, así, tenemos una probabilidad distinta de cero de encontrar electrones del otro lado de la barrera. La Figura 2.7 muestra el esquema del diagrama de bandas para el tunelaje Fowler-Nordheim. El tunelaje F-N se da cuando se aplica un campo eléctrico suficientemente grande, de tal manera que la función de onda del electrón pueda tunelar la barrera de potencial triangular hacia la banda de conducción del dieléctrico.

En 1928 Fowler y Nordheim [25] desarrollaron una ecuación para la densidad de corriente J , producida por la emisión de electrones por parte de un metal a baja temperatura y con ayuda de un campo eléctrico intenso, en función del campo eléctrico E y la función de trabajo ϕ del metal. Resuelven de manera exacta la ecuación de Schrödinger en una dimensión para electrones que se aproximan a una barrera de potencial triangular (Ver Apéndice 6.3), y encuentran que la probabilidad de transmisión, con suficiente precisión, está dada por

$$T = \frac{4[E(V_0 - E)]^{1/2}}{V_0} \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar F} (V_0 - E)^{3/2} \right], \quad (2.17)$$

donde E es la energía de los electrones incidentes, V_0 es la altura de la barrera de potencial, m es la masa del electrón, \hbar es la constante de Planck reducida y F es la fuerza eléctrica (es decir, $F = qE$; E es la magnitud del campo eléctrico). Vale la pena mencionar que (2.17) y (6.24) se parecen muchísimo, sin embargo, (6.24) se obtuvo con muy poco esfuerzo con respecto a los cálculos que se hacen en [25] para llegar a (2.17); este es un ejemplo de lo complicado que puede llegar a ser el trabajar con la ecuación de Schrödinger, aún con la versión unidimensional.

Después, Fowler y Nordheim utilizan el modelo de Sommerfeld para calcular la densidad de corriente, y encuentran la expresión

$$J = \frac{q\mu^{1/2}}{4\pi^2 \hbar (\chi + \mu) \chi^{1/2}} F^2 \exp \left[-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m} \chi^{3/2}}{\hbar} \frac{1}{F} \right], \quad (2.18)$$

Mecanismos de conducción en películas dieléctricas: Un resumen

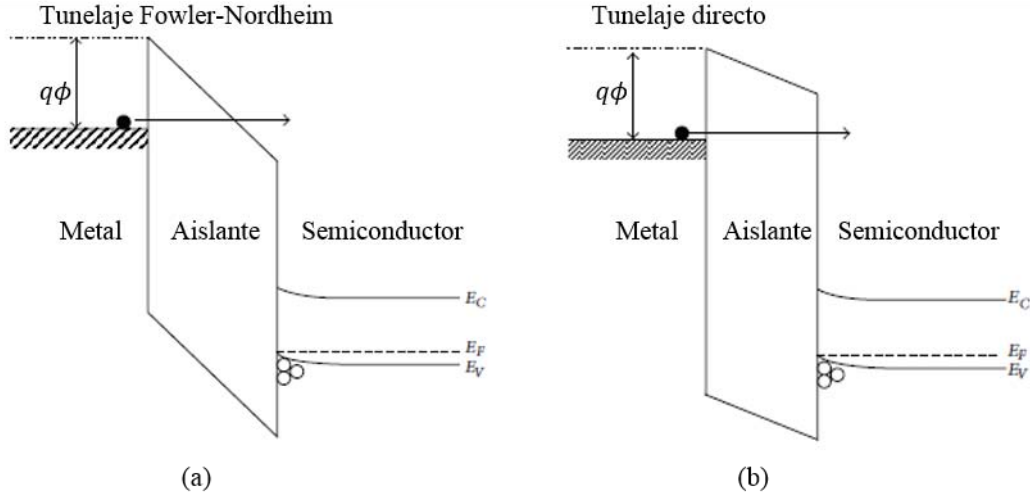


Figura 2.7. Esquema del diagrama de bandas para el tunelaje, (a) Fowler-Nordheim y (b) Directo, en una estructura metal-aislante-semiconductor. En ambos casos se aplica un voltaje negativo al electrodo metálico.

donde q es la carga del electrón, μ es el potencial químico, χ es la función de trabajo termoiónica, las demás notaciones son las mismas que se mencionaron anteriormente.

Una expresión para el tunelaje Fowler-Nordheim en la que no aparece el potencial químico μ está dada por [23], [26]–[28]

$$J_{\text{FN}} = \frac{q^3}{16\pi^2 \hbar \phi} F^2 \exp \left[-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m^*} \phi^{3/2}}{\hbar q} \frac{1}{F} \right], \quad (2.19)$$

donde m^* es la masa efectiva del electrón en el aislante, ϕ es la altura de la barrera de potencial en la interfaz semiconductor-dieléctrico y en este caso F es la magnitud del campo eléctrico dentro del dieléctrico. Las suposiciones hechas para la deducción de (2.19) son:

- Los electrones en el electrodo emisor pueden ser descritos como un gas de Fermi.
- La dependencia de la capacidad de los portadores para tunelar con respecto a la temperatura no es tomada en cuenta.
- La barrera de potencial se considera triangular y el descenso de la barrera por efectos de cargas imagen se desprecia.
- La probabilidad de tunelaje solo toma en cuenta la componente normal a la superficie del momento de los electrones.

2.2.3 Tunelaje a través de películas delgadas dieléctricas que se encuentran entre dos contactos eléctricos

Si un aislante es suficientemente delgado o contiene un gran número de defectos, o ambas, los electrones pueden tunelar entre los contactos y constituyen una corriente que puede ser medida, esta corriente no involucra el movimiento de los portadores en la banda de valencia

Mecanismos de conducción en películas dieléctricas: Un resumen

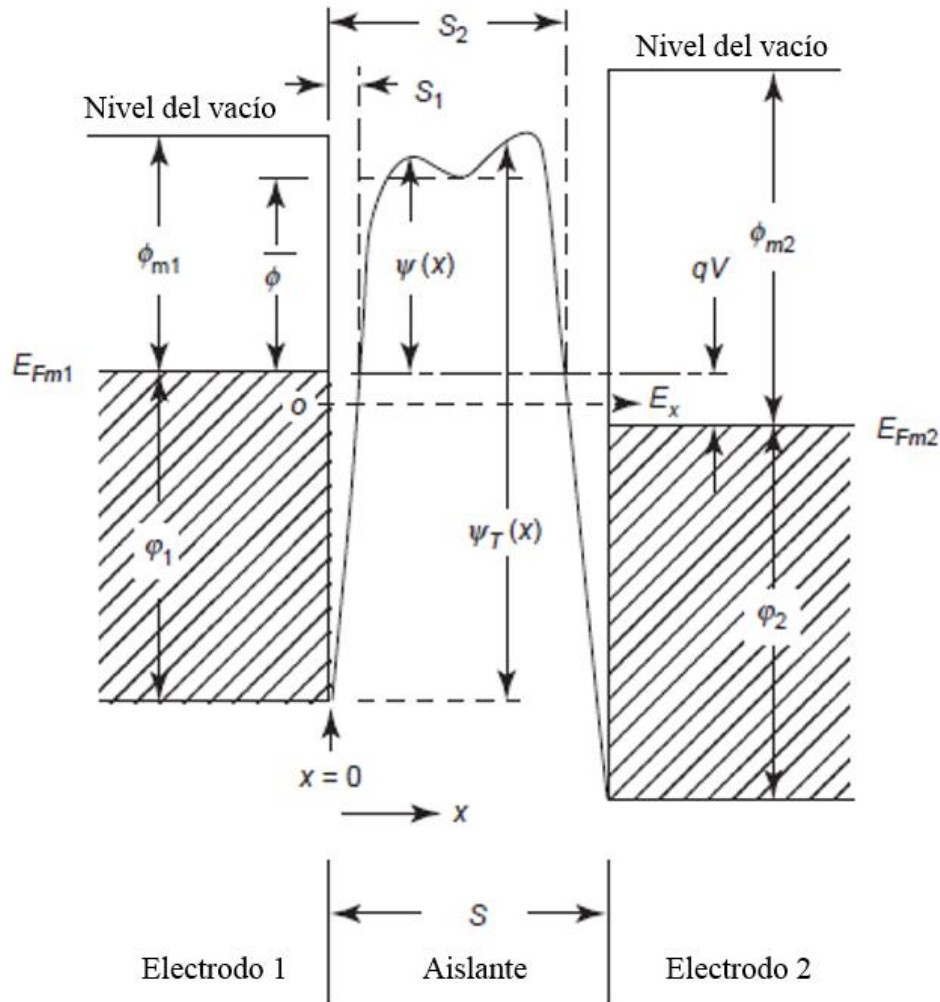


Figura 2.8. Barrera de potencial, de forma arbitraria, para un sistema metal-película aislante-metal. El ancho de la barrera para tunelaje, en el nivel de energía E_x , es $S_2 - S_1$.

o de conducción del aislante. La curva corriente-voltaje para la corriente de tunelaje depende del proceso de fabricación de la película y, en particular, de las propiedades de la interfaz electrodo-aislante. Además, las curvas I-V dependen de las propiedades intrínsecas del aislante y de la función de trabajo de los electrodos. Es muy probable que el tunelaje sea en filamentos, es decir, la densidad de corriente no es uniforme sobre toda la superficie del electrodo, aun con un electrodo con geometría plana [29]. El primer trabajo relacionado al tunelaje de electrones a través de una película aislante delgada corresponde a J. Frenkel [30].

Un gran número de características del fenómeno de tunelaje en películas aislantes son esencialmente de naturaleza unidimensional. Si consideramos la barrera de potencial a lo largo del eje x , las componentes del momento de los electrones en las direcciones y y z , las cuales son normales a la dirección del flujo de corriente, se pueden considerar como parámetros fijos. Así, la probabilidad de que un electrón con energía E_x pueda penetrar la barrera de potencial ψ_T de ancho $S_2 - S_1$, como muestra la Figura 2.8, puede ser calculada

con el método WKB³. Por otra parte, el número de electrones tunelando por segundo, del electrodo 1 al electrodo 2, está dada por [29], [31]

$$N_1 = \frac{4\pi m}{h^3} \int_0^{E_m} D_T(E_x) dE_x \int_0^\infty f(E) dE_r. \quad (2.20)$$

Y el número de electrones tunelando por segundo, del electrodo2 al electrodo 1, está dada por

$$N_2 = \frac{4\pi m}{h^3} \int_0^{E_m} D_T(E_x) dE_x \int_0^\infty f(E + qV) dE_r. \quad (2.21)$$

Es claro que la densidad de corriente debida al flujo neto de electrones del electrodo 1 al electrodo 2, a través del gap de la película aislante, está dada por

$$J = q(N_1 - N_2) = \int_0^{E_m} D_T(E_x) \xi dE_x. \quad (2.22)$$

Con

$$\xi = \frac{4\pi m^2 q}{h^3} \int_0^\infty [f(E) - f(E + qV)] dE_r, \quad (2.23)$$

donde E_m es la energía máxima de los electrones en el electrodo, $f(E)$ es función de distribución de Fermi-Dirac de los electrones, ξdE_x representa la diferencia del número de electrones, con energías en el rango E_x y $E_x + dE_x$, incidentes en los electrodos 1 y 2, por unidad de tiempo por unidad de área., y $D_T(E_x)$ es la probabilidad de que un electrón con energía E_x pueda penetrar la barrera de potencial de altura $\psi_T(x)$ y de ancho $S_2 - S_1$. $D_T(E_x)$ se obtiene utilizando el método WKB y está dada por [32]

$$D_T(E_x) \cong \exp \left\{ \frac{-2}{\hbar} \int_{S_1}^{S_2} [2m(\psi_T - E_x)]^{1/2} dx \right\}. \quad (2.24)$$

En particular, si consideramos una barrera de potencial rectangular de altura ψ_0 se puede obtener una expresión para la densidad de corriente para tres rangos del campo eléctrico (voltaje) aplicado: Rango de voltajes bajos, intermedios y altos. La densidad de corriente está dada por [31]

$$J = \frac{3q^2(2m\psi_0)^{1/2}}{2h^2s} \exp \left[-\frac{4\pi s(2m\psi_0)^{1/2}}{h} \right], \quad (2.25)$$

$$J = \left(\frac{q}{2\pi\hbar s^2} \right) \left\{ \psi_a \exp \left[\frac{-4\pi s}{h} \sqrt{2m\psi_a} \right] - \psi_b \exp \left[\frac{-4\pi s}{h} \sqrt{2m\psi_b} \right] \right\}, \quad (2.26)$$

³ El método WKB (Wentzel, Kramers, Brilluoin) es una técnica para obtener soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo en una dimensión.

$$J = \left(\frac{q^3 V^2}{4\pi\hbar s^2 \psi_0} \right) [\exp(\alpha) - \psi_c \exp(\alpha\psi_c)]. \quad (2.27)$$

La ecuación (2.25) corresponde a $V \simeq 0$. La ecuación (2.26) corresponde a rango de voltajes intermedios $V < \psi_0/q$, con $\psi_a = \psi_0 - qV/2$, $\psi_b = \psi_a + qV$, y $s = S_2 - S_1$. Por último, la ecuación (2.27) corresponde al rango de voltajes altos $V > \psi_0/q$, con $\alpha = \frac{-4\pi\beta s}{qV} m^{1/2} \psi^{3/2}$ y $\psi_c = \psi_0 + qV/2$.

Por otra parte, la Figura 2.7 muestra el esquema del diagrama de bandas para tunelaje directo en estructura metal-aislante-semiconductor, Lee y Hu [33] desarrollaron un modelo cuasi empírico, siguiendo el trabajo de Schuegraf *et al.* [34], que toma en cuenta los distintos componentes en la corriente por tunelaje, los cuales son: tunelaje de electrones desde la banda de conducción (ECB), tunelaje de electrones desde la banda de valencia (EVB), y tunelaje de huecos desde la banda de valencia (HVB); la densidad de corriente para tunelaje directo en este modelo está dada por [23], [27], [28], [33]

$$J = \frac{q^3}{8\pi\hbar\epsilon\phi_B} C(V_G, V, d, \phi_B) \cdot \exp \left\{ -\frac{8\pi\sqrt{2m^*}\phi_B^{\frac{3}{2}}}{3\hbar q|E|} \left[1 - \left(1 - \frac{|V|}{\phi_B} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}, \quad (2.28)$$

donde d es el grosor de la película dieléctrica, V es el voltaje a través del dieléctrico y m^* es la masa efectiva del electrón en el dieléctrico. Notemos que el primer término del argumento en la función exponencial corresponde al tunelaje Fowler-Nordheim. La función de corrección $C(V, V, d, \phi_B)$ está dada por

$$C(V_G, V, d, \phi_B) = \exp \left[\frac{20}{\phi_B} \left(\frac{|V| - \phi_B}{\phi_0} + 1 \right)^\alpha \cdot \left(1 - \frac{|V|}{\phi_B} \right) \right] \cdot \frac{V_G}{d} N, \quad (2.29)$$

donde α es un parámetro de ajuste, V_G es el voltaje de compuerta y N representa la densidad de portadores en la superficie desde donde se da el tunelaje. Si hacemos una expansión binomial de (2.28) y despreciamos términos de orden superior podemos ver el comportamiento de la densidad de corriente para el tunelaje directo a primer orden, dicha densidad aproximada es [23]

$$J \sim \exp \left\{ -\frac{4\sqrt{2m^*}q\phi_B^{1/2}Kd}{3\hbar} \right\}, \quad (2.30)$$

con K la constante dieléctrica del material y d el grosor de la película dieléctrica.

2.3 Mecanismos de conducción limitados por el material en bulto

Los mecanismos de conducción limitados por el material en bulto dependen solamente de las propiedades eléctricas del dieléctrico mismo. El parámetro más importante en este tipo de mecanismos de conducción es el nivel de energía de las trampas o impurezas que se encuentran en las películas dieléctricas. Los mecanismos de conducción de este tipo incluyen: Efecto Poole-Frenkel, conducción por salto y conducción óhmica.

2.3.1 Efecto Poole-Frenkel

El efecto Poole-Frenkel (ionización térmica asistida por campo) es la reducción de la barrera del potencial Coulombiano cuando éste interactúa con un campo eléctrico externo [35], y usualmente se asocia con la reducción del potencial de una trampa de un semiconductor en bulto [36], [37]. Si suponemos a un electrón en una trampa, la barrera de potencial de la trampa se puede reducir al aplicar un campo eléctrico en la película dieléctrica. Esta reducción en la barrera de potencial puede incrementar la probabilidad de que el electrón sea térmicamente excitado, y así logre salir de la trampa hacia la banda de conducción. La Figura 2.9 (a) muestra un esquema del diagrama de bandas para la emisión Poole-Frenkel

El efecto Poole-Frenkel es análogo al bien conocido efecto Schottky, el cual es la atenuación de la barrera de potencial generada en un contacto metal-aislante, dicha atenuación es producida por la interacción de las cargas imagen debidas al electrodo con el campo eléctrico generado en la interfaz metal-aislante. Denotando la atenuación de la barrera de potencial por $\Delta\varphi$, tenemos que [37]

$$\Delta\varphi_{\text{PF}} = \left(\frac{e^3}{\pi\epsilon}\right)^{1/2} E^{1/2} \equiv \beta_{\text{PF}}E^{1/2}. \quad (2.31)$$

En este caso $\Delta\varphi_{\text{PF}}$ hace referencia al efecto Poole-Frenkel. Recordemos que para el efecto Schottky (ver ecuación (2.11)) se tiene que $\Delta\varphi_{\text{SC}} = \left(\frac{q}{4\pi\epsilon}\right)^{1/2} E^{1/2}$, entonces

$$\Delta\varphi_{\text{SC}} = \beta_{\text{SC}}E^{1/2} \equiv \frac{1}{2}\beta_{\text{PF}}E^{1/2}, \quad (2.32)$$

donde e es la carga eléctrica del electrón, ϵ es la permitividad del material semiconductor y E es la magnitud del campo eléctrico dentro del aislante. Ambos efectos hacen que la conductividad dependa del campo eléctrico, para el caso PF se tiene

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{\beta_{\text{PF}}E^{1/2}}{2k_B T}\right), \quad (2.33)$$

Mecanismos de conducción en películas dieléctricas: Un resumen

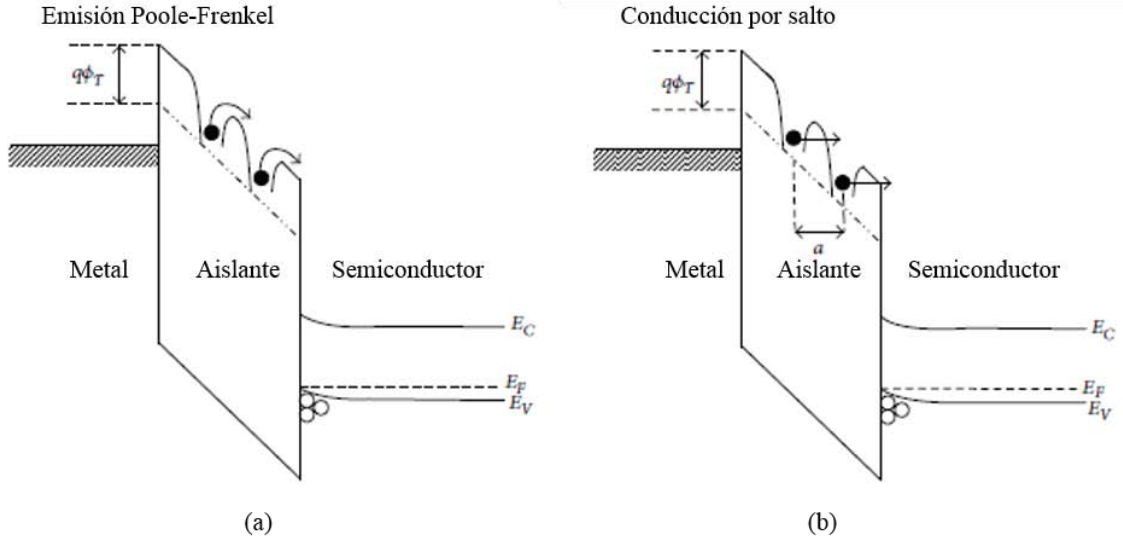


Figura 2.9. Esquema del diagrama de bandas para (a) emisión Poole-Frenkel y (b) conducción por salto, en una estructura metal-aislante-semiconductor. En ambos casos se aplica un voltaje negativo en el metal.

donde σ_0 es la conductividad del sistema para campos pequeños. Por otra parte el efecto Poole-Frenkel es observado cuando la conducción es limitada por el material en bulto, y el efecto Schottky es observado cuando la conducción está limitada por los electrodos.

Como ya dijimos, el parámetro más importante en los mecanismos de conducción limitados por el material en bulto es el nivel de energía de las trampas, en particular, las películas de Si_3N_4 (nitruro de silicio estequiométrico) contienen muchas de ellas. Las películas de Si_3N_4 se utilizan como dieléctrico de compuerta en dispositivos metal-aislante-semiconductor (dispositivos MIS, siglas de Metal-Insulator-Semiconductor). Sze [38] midió las curvas (características) corriente-voltaje de estructuras Au- Si_3N_4 -Si para distintos espesores del nitruro, de 30 a 300 nm, y encuentra que el mecanismo de conducción es limitado por el material en bulto. La densidad de corriente J en películas de Si_3N_4 es la suma de tres componentes [27], [38]:

$$J = J_1 + J_2 + J_3. \quad (2.34)$$

Con

$$J_1 = C_1 E \exp \left\{ \frac{q}{k_B T} \left[\left(\frac{qE}{\pi \epsilon} \right)^{1/2} - \phi_1 \right] \right\}, \quad (2.35)$$

$$J_2 = C_2 E^2 \exp \left(-\frac{E_2}{E} \right), \quad (2.36)$$

$$J_3 = C_3 E \exp \left(\frac{-q\phi_3}{k_B T} \right). \quad (2.37)$$

Mecanismos de conducción en películas dieléctricas: Un resumen

Donde, E es la magnitud del campo eléctrico en el dieléctrico, q la carga eléctrica, ϕ_1 la altura de la barrera del Si_3N_4 , ε la permitividad del Si_3N_4 , k_B la constante de Boltzman, T la temperatura en K y ϕ_3 es la altura de la barrera de potencial de las trampas en el Si_3N_4 . La densidad de corriente J_1 es debida a la excitación térmica asistida por campo, de electrones atrapados hacia la banda de conducción. Con esto, J_1 es la densidad de corriente debida al efecto Poole-Frenkel. C_1 es una función de densidad de los centros de trampa, J_2 es debida a la ionización, por parte del campo E , de los electrones atrapados, supuestamente, en los mismos centros de J_1 hacia la banda de conducción; en el fondo, J_2 un proceso de tunelaje independiente de la temperatura. E_2 y C_2 son funciones de la masa efectiva del electrón y la profundidad del pozo de potencial (ϕ_1) de la trampa. J_3 se atribuye al salto de electrones, excitados térmicamente, de un estado aislado a otro; este proceso da una curva corriente-voltaje óhmica, que depende de manera exponencial de la temperatura y con una energía de activación de $q\phi_3$. Para campos eléctricos y temperaturas altas el proceso de conducción dominante es J_1 .

2.3.2 Conducción por salto

La conducción por salto es debida al efecto túnel de electrones que “saltan” de una trampa a otra en películas dieléctricas. La Figura 2.9 muestra el esquema de bandas para este tipo de conducción. La densidad de corriente para este tipo de conducción está dada por [23]

$$J = qanv \exp \left[\frac{qaE - E_a}{k_B T} \right], \quad (2.38)$$

donde a es la distancia media de salto (es decir, el espaciamiento medio entre trampas), n es la concentración de electrones en la banda de conducción del dieléctrico, v es la frecuencia de vibraciones térmicas de los electrones que se encuentran en las trampas, y E_a es la energía de activación, esto es, la diferencia de energía entre el mínimo de la banda de conducción y la energía de la trampa. La emisión P-F corresponde al efecto termoiónico mientras que la conducción por salto corresponde al efecto túnel. En la emisión P-F, los portadores pueden saltar la barrera de potencial en la trampa debido al efecto termoiónico, sin embargo, en la conducción por salto la energía de los portadores es mucho menor que la barrera de potencial existente entre dos trampas, pero los portadores aún pueden tunelar esta barrera de potencial.

2.3.3 Conducción óhmica

La conducción óhmica en películas dieléctricas es debida al movimiento de electrones móviles que se encuentran en la banda de conducción y al movimiento de huecos en la banda de valencia, ver Figura 2.10. En este mecanismo existe una relación lineal entre la densidad de corriente y el campo eléctrico. Sabemos que el bandgap de los dieléctricos es grande, sin embargo, se pueden generar algunos portadores por excitación térmica; por ejemplo, los electrones pueden ser excitados hacia la banda de conducción, ya sea de la banda de valencia

Mecanismos de conducción en películas dieléctricas: Un resumen

o de un nivel profundo o trampa. El número de portadores generados de esta forma será muy pequeño. La densidad de corriente para la conducción óhmica está dada por [23]

$$J = \sigma E = nq\mu E, \quad n = N_C \exp \left[\frac{-(E_C - E_F)}{k_B T} \right], \quad (2.39)$$

donde σ es la conductividad eléctrica, n es el número de electrones en la banda de conducción, μ es la movilidad del electrón, y N_C es la densidad de estados efectiva de la banda de conducción. La Tabla 2-1 resume cuatro de los mecanismos de conducción presentados en esta sección.

Tabla 2-1 Algunos mecanismos de conducción básicos en películas dieléctricas.

Mecanismo	Expresión
Emisión Schottky	$J = A^* T^2 \exp \left[\frac{-q(\phi_B - \sqrt{qF/4\pi\epsilon})}{k_B T} \right]$
Tunelaje Fowler Nordheim	$J_{FN} = \frac{q^3}{16\pi^2 \hbar \phi} F^2 \exp \left[-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m^*} \phi^{3/2}}{\hbar q} \frac{1}{F} \right]$
Efecto Poole-Frenkel	$J_1 \propto E \exp \left\{ \frac{q}{k_B T} \left[\left(\frac{qF}{\pi\epsilon} \right)^{1/2} - \phi_1 \right] \right\}$
Conducción óhmica	$J \propto F \exp \left[\frac{-(E_C - E_F)}{k_B T} \right]$

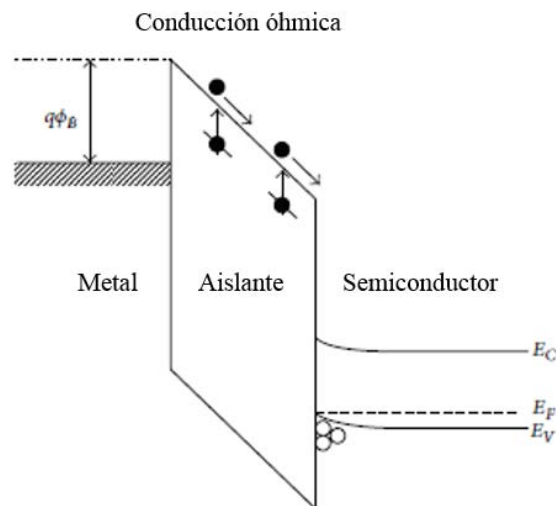


Figura 2.10. Esquema del diagrama de bandas para la conducción óhmica en una estructura metal-aislante-semiconductor.

3. Desarrollo experimental

3.1 Depósito de la capa activa mediante RPECVD

Existe una gran diversidad de técnicas para el crecimiento de películas delgadas de silicio nanoestructurado, tales como: CVD térmico a presión baja (LPCVD) [39]–[41], CVD asistido por plasma (PECVD) [17], [42]–[44], CVD asistido por plasma remoto (RPECVD) [14], [45]–[47], evaporación asistida por un haz de iones (IBAE) [48]–[50], y evaporación por haz de electrones [8], [48], [51]. Se ha observado que las propiedades químicas y físicas de los nanocristales de silicio embebidos en una matriz dieléctrica de nitruro de silicio dependen del método de crecimiento y de los parámetros de depósito. La técnica más utilizada en la industria de la microelectrónica para depositar películas delgadas de nitruro de silicio es sin duda la CVD. En particular la PECVD ya que esta permite realizar depósitos a temperaturas bajas (menores a 400 °C), lo cual permite el uso de una gran variedad de sustratos. Además, con este método se pueden controlar fácilmente los parámetros de depósito y se obtienen películas uniformes, fácilmente reproducibles para diversas y múltiples aplicaciones; y a su vez la técnica de plasma remoto (RPECVD) ha mostrado algunas ventajas sobre la de plasma directo (PECVD) la principal radica en que presenta un mejor control en la reacciones químicas durante el crecimiento de la película delgada [52].

Las fuentes de los gases que se han usado para la obtención de nitruros de silicio por la técnica PECVD son diversas, como gases precursores de silicio SiH_4 , SiF_4 , SiH_2Cl_2 y SiCl_4 , y como fuente de nitrógeno N_2 y NH_3 . Un aspecto que destaca es que el gas precursor de silicio comúnmente utilizado para producir nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de dióxido de silicio y nitruro de silicio, ha sido el silano (SiH_4), y que consecuentemente en la gran mayoría de los casos subsiste el problema de la estabilidad en las propiedades luminiscentes, de absorción óptica y conducción electrónica, debido a la incorporación de hidrógeno en las películas matriz ($\text{SiO}_x\text{:H}$, $\text{SiN}_x\text{:H}$) que alojan a los nanocúmulos [8], [43].

Debido a que los enlaces del silicio con los elementos halógenos (Si-Cl y Si-F) son mucho más estables que los enlaces S-H, se ha generado un creciente interés en el uso de fuentes halogenadas de silicio como SiH_2Cl_2 y SiCl_4 para el depósito por PECVD y RPECVD de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio [14], [45], [46], [52], [53].



Figura 3.1. Esquema del sustrato utilizado para el depósito de la capa activa del dispositivo EL.

Desarrollo experimental

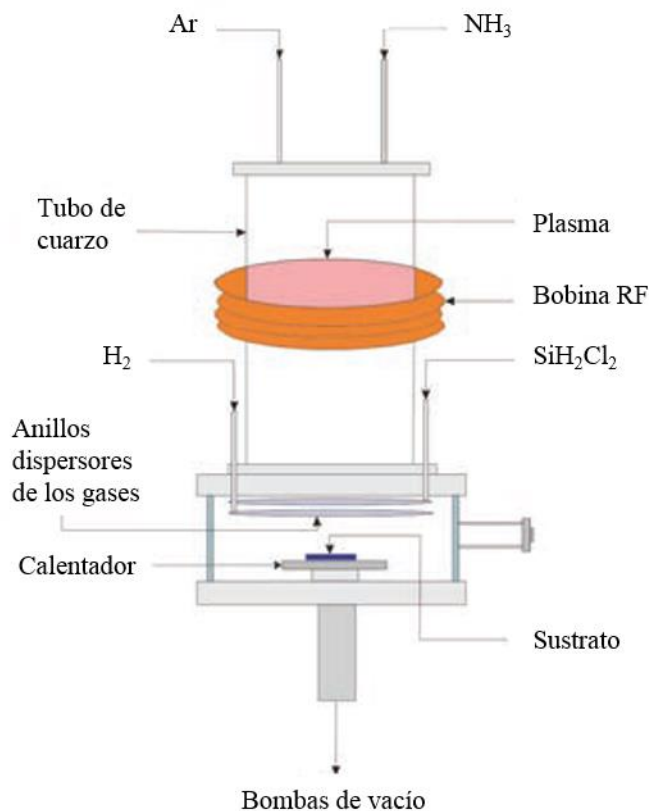


Figura 3.2. Esquema de sistema de depósito RPECVD empleado en este trabajo para el depósito de los nc-Si embebidos en la matriz de SiN_x.

3.1.1 Preparación de sustratos

La preparación de los sustratos sobre los cuales se depositan las películas delgadas es de suma importancia debido a que es muy importante mantener el mínimo de impurezas, ya sean nativas o adquiridas por almacenamiento o manipulación, con el fin de obtener resultados confiables cuando se caracterizan las estructuras. Los sustratos utilizados fueron rectángulos de vidrio Corning en los cuales previamente se realizó un depósito de ZnO: Al (ver Figura 3.1). La limpieza de estos sustratos se realizó mediante un baño ultrasónico en tricloroetileno, acetona y metanol; durante 15 minutos en cada solvente.

3.1.2 Equipo de RPECVD

El equipo de RPECVD usado para este trabajo es un diseño propio que fue concebido en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (IIM-UNAM) por el Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón y que fue manufacturado por la compañía MVSystems Inc. [54], la Figura 3.2 muestra un esquema del sistema de depósito. Este sistema consta de una cámara de vacío (de 26500 cm³) conectada en paralelo a dos sistemas de bombas de vacío; el primer sistema está constituido por una bomba impulsora y

una bomba mecánica de apoyo (Roots-mecánica), para establecer un vacío primario en la cámara de depósito y efectuar la evacuación de los gases de desecho, y el segundo sistema de vacío consta de una bomba Turbo Molecular con una bomba mecánica de apoyo, con el cual se realiza un alto vacío (10^{-6} Torr) para limpieza antes de cada proceso de depósito. En la parte superior de la cámara se encuentra un tubo de cuarzo de 20 cm de alto por 10.6 cm de diámetro que se encuentra rodeado por una bobina de cobre enfriada por agua, la cual es responsable de transferir la potencia desde la fuente de radiofrecuencia hacia el plasma. La fuente acoplada opera con una frecuencia de 13.56 Mhz y un rango de potencia de 0 a 500 Watts. En la parte superior del tubo de cuarzo hay dos entradas de gases, utilizadas para introducir NH_3 y Argón en la cámara; el NH_3 se utiliza como fuente de Nitrógeno y el Argón para diluir y controlar la presión en la cámara. En la parte inferior del tubo se encuentran dos anillos con orificios para dispersar los gases H_2 y SiH_2Cl_2 dentro de la cámara; el SiH_2Cl_2 se utiliza como fuente de silicio y el H_2 para diluir. En la parte inferior de los anillos, a aproximadamente 3cm, se encuentra el calentador que sirve también como porta sustratos, éste está conectado a una resistencia que permite controlar la temperatura.

La capa activa del dispositivo EL se depositó utilizando el sistema RPECVD que se describió previamente. Se hicieron distintos depósitos pero en este trabajo sólo se reporta la caracterización de tres muestras o estructuras EL con espesores de película activa de ~ 117 nm y ~ 160 nm; dos de las muestras tienen el mismo grosor de película activa. Las condiciones para los flujos de los gases precursores en todos los depósitos fueron 5 sccm⁵ de SiH_2Cl_2 (como fuente de silicio), 40 sccm de NH_3 (como fuente de Nitrógeno) y 20 sccm de H_2 , a una presión total de la cámara de 300 mTorr la cual se completó con un flujo constante de Argón de 75 sccm. La temperatura del sustrato fue de 300 °C para todos los depósitos y la potencia RF de 150W. También, el espesor se controló con el tiempo de depósito. Todas estas condiciones fueron previamente estudiadas en el grupo y se encontró que son condiciones ideales con las que se obtiene una fuerte y estable fotoluminiscencia en el visible ocasionada por los nc-Si [47], [53]. Cabe mencionar que los depósitos de la película activa de las estructuras estudiadas no se hicieron de manera continua, esto es, cada película no se depositó en una sola sesión, sino que se hizo en dos depósitos. La motivación para hacer esto se debe a que en depósitos previos (hechos de manera continua) cuando se intentaba hacer la caracterización eléctrica de las estructuras EL se encontraba que había un corto en las estructuras (se registraban corrientes relativamente altas a voltajes relativamente bajos), una posible causa de estos cortos son las impurezas y la falta de homogeneidad en el depósito. Así, se optó por hacer los depósitos de la película activa en dos sesiones para tratar de eliminar esta situación.

3.2 Depósito del contacto conductor transparente

Los contactos conductores transparentes (CCTs) a base de óxidos metálicos han sido ampliamente estudiados, uno de los más conocidos es el óxido de indio dopado con estaño

⁵ Centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm son las siglas en ingles de Standard Cubic Centimeters per Minute), indican centímetros cúbicos por minuto a temperatura y presión estándar.

Desarrollo experimental

(ITO), muy usado en películas para aplicaciones de electrodos conductores en displays de dispositivos emisores de luz, displays de cristales líquidos y en ventanas de celdas solares, debido a la combinación de sus propiedades. Como el indio es un elemento raro y las películas de ITO son muy costosas; recientemente se han empezado a utilizar otras fuentes para contactos conductores como es el caso del óxido de zinc (ZnO) impurificado con elementos tales como el Boro, Aluminio, Galio e Indio. Ya que la producción de ZnO se hace menos costosa y es un material más abundante, lo hace un gran candidato en las aplicaciones de contacto conductor transparente para reemplazar al ITO.

Debido a que el ZnO impurificado con aluminio (ZnO:Al) es un semiconductor tipo-n con un bandgap grande ($\sim 3.3 - 3.6$ eV), con propiedades similares a las del ITO, tales como buena transmisión óptica en la región del visible y una resistividad baja, pero con las ventajas de que el ZnO:Al es un material no tóxico, barato, más abundante y más estable química y térmicamente con respecto al ITO [20]–[22], en este trabajo se utiliza como contacto conductor transparente. Se depositó el ZnO:Al sobre sustratos de vidrio corning por la técnica de rocío pirolítico, la cual nos permite hacer depósitos uniformes de películas delgadas a presión atmosférica ideales para ser empleados como sustrato para la capa activa del dispositivo EL. En promedio, el grosor de los CCTs utilizados fue de $\sim 1.0 \mu\text{m}$ y la resistividad de $\sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$; el grosor de los CCTs se midió con un perfilómetro *Dektac IIA* y la resistividad con un equipo *Hall Effect Measurement System* de la marca Ecopia.

3.2.1 El sistema de depósito por rocío pirolítico

Usualmente un equipo de rocío pirolítico [55], [56] consiste en un atomizador, solución precursora, calentador para el sustrato y un controlador de la temperatura; los distintos atomizadores que pueden ser utilizados son: ráfaga de aire (la solución precursora se expone a un flujo de aire), ultrasónico (la solución precursora se expone a frecuencias ultrasónicas que producen una atomización de la misma) y electrostático (la solución es expuesta a un campo eléctrico intenso).

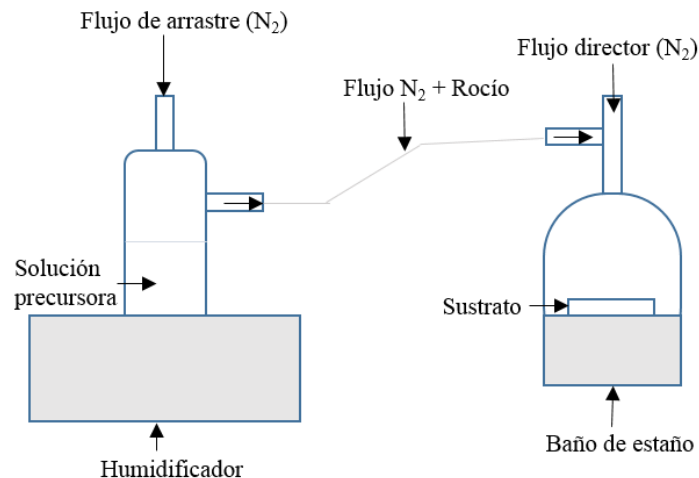


Figura 3.3. Diagrama esquemático del equipo de rocío pirolítico utilizado en este trabajo.

El depósito a través de rocío pirolítico involucra rociar la solución precursora sobre un sustrato caliente, las gotitas del rocío impactan en la superficie del sustrato, se extienden en una estructura con forma de disco, y experimentan una descomposición térmica. La forma y el tamaño del disco depende del momento lineal y del volumen de las gotitas, también de la temperatura del sustrato; de esta manera la película está compuesta de la intersección de estos discos.

La Figura 3.3 muestra el esquema del sistema de depósito utilizado en este trabajo. La solución precursora se vierte en un recipiente cilíndrico, el cual se coloca en el humidificador; al encender el humidificador la solución precursora se convierte en rocío. Como muestra la Figura 3.3, una vez que la solución precursora se encuentra en forma de rocío se utiliza N_2 como gas de arrastre; el flujo de arrastre es responsable de llevar la solución que se depositará hacia la campana en la que se encuentra el sustrato. Una vez que se tiene la solución en la campana se utiliza otro flujo, el flujo director, que se encarga de llevar las gotitas del rocío hacia la superficie del sustrato. El sustrato se encuentra en un baño de estaño, el cual funciona de calentador.

Para preparar 100 ml de solución precursora se utilizan⁶: 3.2926 gramos de acetato de zinc, 0.1459 gramos de acetilacetato de aluminio (ambos de la marca *Sigma-Aldrich*), 87.6 ml de metanol anhidro, 10.5 ml de agua desionizada y 2.1 ml de ácido acético. Los flujos de N_2 utilizados son: 2 l/min para el flujo de arrastre y 1.5 l/min para el flujo director. La temperatura del sustrato de 350 °C. El tiempo de depósito de ~ 12 min. Finalmente, para cada depósito sobre vidrio se utilizan 15 – 16 ml de solución precursora.

Ahora, para hacer el depósito sobre la película activa con mascarilla, ver Figura 3.4 (a), se utilizan los mismos parámetros descritos en el párrafo anterior.

La Figura 3.4 (b) muestra el esquema del dispositivo EL con todas las películas depositadas; el primer depósito es una película de ZnO: Al sobre vidrio, después se depositó la película activa (nc-Si/SiN_x: Cl) sobre el ZnO: Al, al final se utilizó una mascarilla para depositar los contactos de ZnO: Al sobre la misma película activa.

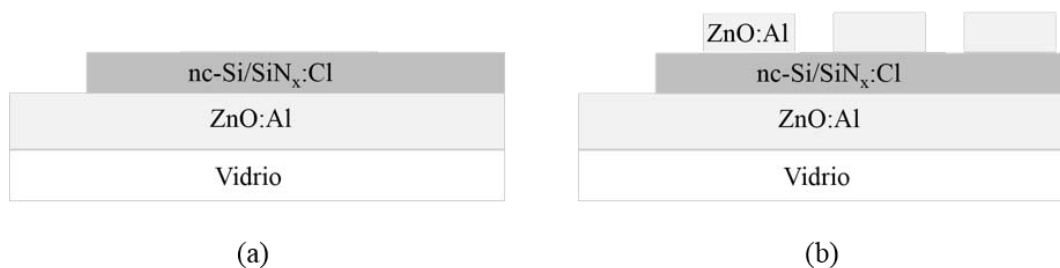


Figura 3.4. (a) Diagrama del dispositivo EL sin el último depósito de ZnO: Al. (b) Diagrama de la estructura EL con todas las películas depositadas, el último depósito de ZnO:Al se hizo con mascarilla.

⁶ Se han hecho trabajos en el laboratorio de películas delgadas del IIM para optimizar los parámetros de depósito [67], estos parámetros optimizados son los que se utilizan en este trabajo.

3.3 Técnicas y equipo de caracterización

Para la caracterización de las películas de ZnO: Al se utilizó un perfilómetro (espesor), un espectrofotómetro Uv-vis (transmitancia) y un equipo Hall Effect Measurement System (resistividad). Para la caracterización de la película activa (nc-Si/SiN_x:Cl) se utilizó un elipsómetro (grosor de la película), un láser He-Cd y espectrómetro (fotoluminiscencia).

3.3.1 Espectroscopia Uv-Vis

La espectroscopia Uv-Vis [57] fue uno de los primeros métodos físicos que se emplearon para el análisis cuantitativo y la determinación de estructuras moleculares. La técnica consiste en la medida del espectro de transmitancia y reflectancia de una película delgada en la región espectral correspondiente al ultravioleta y/o visible. En la caracterización por espectroscopia ultravioleta-visible se usa el espectro electromagnético en el rango de longitudes de onda desde 190 hasta 1100 nm y se basa principalmente en la absorción de este espectro por parte de la película delgada que se intenta caracterizar. Las magnitudes medidas dependen de las propiedades ópticas como son el coeficiente de absorción, el índice de refracción, y también del espesor de la película, a partir de ellos se puede determinar el gap óptico. Las propiedades de absorción óptica de un material están determinadas por su estructura electrónica; ya que estas propiedades están dadas por las transiciones entre los distintos niveles de energía presentes en una estructura de banda.

El espectrofotómetro de ultravioleta visible opera con dos fuentes que emiten un haz de luz con longitudes de onda entre 190 y 1100 nm, la primera es una lámpara con arco de deuterio que emite para la región ultravioleta (190-380 nm), la segunda es una lámpara incandescente para las longitudes de onda en el rango visible (380-1100 nm); un monocromador separa las diferentes longitudes de onda contenidas en el haz y permite el paso de sólo un haz con una determinada longitud de onda. El haz incide en la muestra la cual permitirá que una cierta cantidad de la energía incidente pase a través de ella, otra sea absorbida y dependiendo de las características del material una pequeña parte sea reflejada. Es importante señalar que en el caso de nuestro equipo se cuenta con la función de doble haz, lo que nos permite medir en tiempo real la intensidad del haz con el que se irradia la muestra y además la intensidad del haz que sale de la muestra después de ser irradiada.

El espectrofotómetro UV-Vis mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra (I), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra (I_0). La relación I/I_0 se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). La absorbancia (A) se basa en la transmisión; $A = -\log(\%T/100)$. En este caso, el equipo utilizado cuenta con la función de doble haz, lo que nos permite medir en tiempo real la intensidad del haz con el que se irradia la muestra y además la intensidad del haz con que sale de la muestra después de ser irradiada. En este trabajo se utilizó un espectrofotómetro Uv-Vis para determinar la transmitancia de las películas de ZnO:Al, y el equipo utilizado es un espectrofotómetro de doble haz *PerkinElmer Lambda 35*.

3.3.2 Perfilometría

Esta técnica permite analizar la topografía de una muestra mediante el desplazamiento de una punta de diamante (llamada estilete) a lo largo de una trayectoria rectilínea sobre su superficie. En este trabajo se utilizó esta técnica para determinar el grosor de las películas de ZnO:Al depositadas. El equipo utilizado es un perfilómetro *Dektac IIA* cuya punta está unida a un transductor que convierte los desplazamientos en señales eléctricas analógicas que posteriormente son transformadas a valores de altura vs desplazamiento.

3.3.3 Determinación de la resistividad de las películas ZnO:Al

Para determinar la resistividad de las películas de ZnO:Al se utilizó el equipo *Hall Effect Measurement System* de la marca Ecopia, el cual determina la resistividad de las películas con el método de Van der Pauw [58], de acuerdo con este método para calcular la resistividad de una película con forma arbitraria basta con hacer cuatro contactos a lo largo de su perímetro (ver Figura 3.5) y medir las resistencias $R_{AB,CD}$ y $R_{BC,DA}$, y saber el grosor de la película. Se define la resistencia $R_{AB,CD}$ como la diferencia de potencial $V_D - V_C$ entre los contactos D y C, por unidad de corriente que pasa por los contactos A y B (de A a B), la resistividad está dada por

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right), \quad (3.1)$$

donde f es una función del cociente $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ y satisface la relación

$$\frac{R_{BC,DA} - R_{AB,CD}}{R_{BC,DA} + R_{AB,CD}} = f \operatorname{arccosh} \left[\frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} \right]. \quad (3.2)$$

Sin embargo, se puede mostrar que si el grosor de la película es muy grande o los contactos no se encuentran en el perímetro de la muestra, los errores asociados a la medición son mayores.

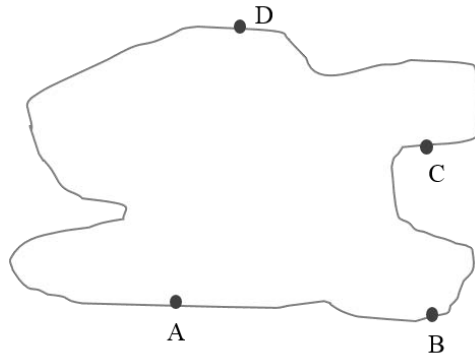


Figura 3.5. Diagrama de una muestra con forma arbitraria con cuatro contactos pequeños situados en lugares arbitrarios a lo largo de su perímetro.

3.3.4 Elipsometría

La elipsometría es una técnica que permite medir el espesor e índice de refracción de las películas delgadas depositadas sobre un sustrato de silicio. La técnica se basa en estudiar el cambio en el estado de polarización de la luz monocromática al reflejarse sobre la superficie de la muestra, este cambio está determinado por dos ángulos Ψ y Δ que son funciones periódicas del espesor de la película.

La Figura 3.6 muestra el esquema de un elipsómetro de nulidad de onda con longitud de onda de 632 nm. Un haz de luz monocromático, que usualmente viene de un láser, pasa a través de un polarizador que la polariza linealmente y llega al compensador el cual le induce una diferencia de fase convirtiéndola en luz elípticamente polarizada y ésta incide sobre la superficie de la muestra [59]. La luz interacciona con la superficie de la muestra y cambia su estado de polarización de elíptica a linealmente polarizada. Una vez que la luz es reflejada atraviesa otro polarizador llamado analizador antes de llegar al detector. De la medición del cambio en el estado de polarización de la luz reflejada se pueden obtener los valores de Ψ y Δ , los cuales son función de las posiciones de los polarizadores; el polarizador P y el analizador A. En el elipsómetro de nulidad lo que se busca son ángulos del polarizador y analizador para los que, idealmente, no llega luz reflejada al detector, en la práctica lo que se busca son ángulos para los que la luz que llega al detector sea mínima. En este trabajo se utilizó el elipsómetro para obtener el grosor de la película activa, el equipo utilizado es un elipsómetro *Gaertner LI17* equipado con un láser de helio-neón con una longitud de onda de $\lambda = 632.8$ nm y un ángulo de incidencia de 70° . El espesor de la película se obtuvo con el software “AUTOST” diseñado específicamente para este cálculo.

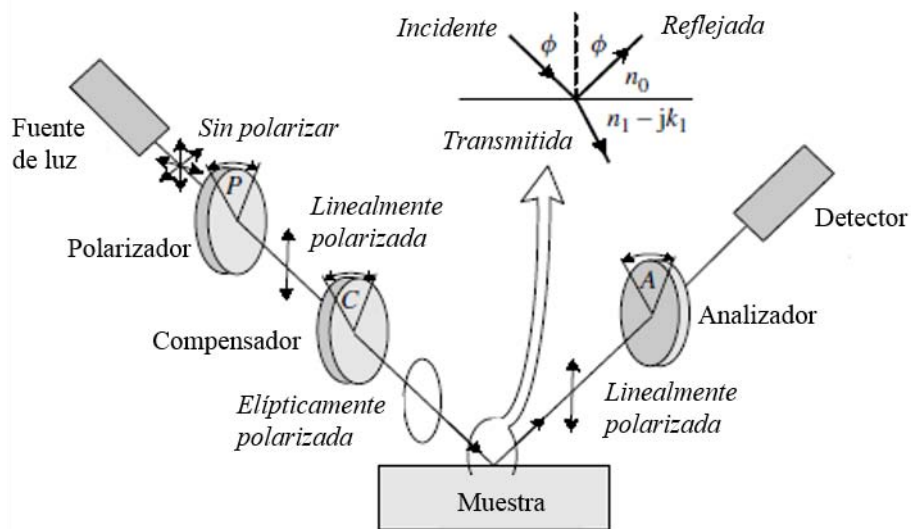


Figura 3.6. Esquema de un elipsómetro de nulidad de onda con longitud de onda fija.

3.3.5 Fotoluminiscencia

En general, durante o después de la absorción de fotones, un material luminiscente⁷ tenderá a estados excitados. La desexcitación del material producirá fotoluminiscencia [60]. La fotoluminiscencia es la emisión de fotones por parte de estados electrónicamente excitados. Usualmente se divide en dos tipos: *fluorescencia* y *fosforescencia*. Supongamos que un material luminiscente es excitado por fotones de cierta energía, del estado base a un estado de mayor energía. Si la transición del estado excitado al estado base, mediante la emisión de un fotón, se lleva a cabo aproximadamente 10^{-8} s después de haber sido excitado, entonces se denomina a este fenómeno *fluorescencia*. Sí, por otra parte, la emisión del fotón toma lugar con la intervención de un estado meta-estable, para después regresar al estado excitado mediante la adición de cierta energía, esta emisión persistirá durante periodo de tiempo en un rango de milisegundos a segundos después de que el material fue excitado, en este caso el fenómeno en cuestión es *fosforescencia*. Esto también implica que, para la fluorescencia, la tasa de emisión es 10^8 s^{-1} y el tiempo de emisión⁸ de la fluorescencia es 10^{-8} s; mientras que en el caso de fosforescencia, la tasa de emisión es $1 - 10^3 \text{ s}^{-1}$ y el tiempo de emisión es de $10^{-3} - 1$ s.

Para obtener el espectro de fotoluminiscencia de la película activa se utilizó un láser de He-Cd de la marca KIMMON, modelo *IK575II-G* y longitud de onda de 325 nm. El espectro de fotoluminiscencia se registró con un espectrofluorómetro *Fluoromax Spex* equipado con una fibra óptica externa de ~ 1 m de longitud. La incidencia del láser sobre la película fue a un ángulo de 45° , mientras que la fibra óptica se ubicó a 90° con respecto al plano de la película. Estas mediciones se llevaron cabo en un cuarto oscuro a temperatura ambiente. La Figura 3.7 muestra el esquema del arreglo experimental para las mediciones de fotoluminiscencia.

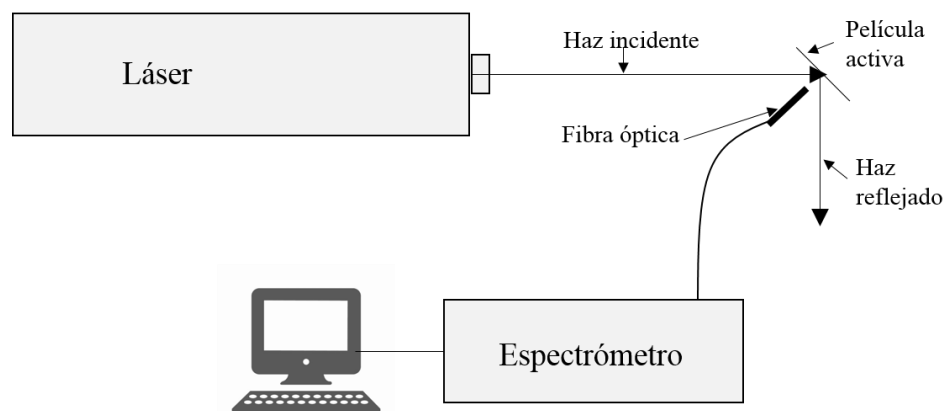


Figura 3.7. Esquema del arreglo experimental para mediciones de fotoluminiscencia de la película activa depositada por RPECVD.

⁷ El proceso de luminiscencia es la desexcitación de átomos o moléculas excitadas por medio de la emisión de fotones.

⁸ El *tiempo de emisión* es el periodo de tiempo promedio que un electrón excitado permanece en ese estado antes de regresar al estado base.

3.3.6 Electroluminiscencia

La electroluminiscencia es, en general, el fenómeno de convertir energía eléctrica en luz. Es decir, la luminiscencia puede ser activada eléctricamente. Existen al menos dos tipos de electroluminiscencia[60]. Uno de ellos no involucra la inyección de portadores por parte de los contactos eléctricos; es decir, no existe corriente neta que pase a través del material electroluminiscente, este tipo se denomina *electroluminiscencia intrínseca*. En la electroluminiscencia intrínseca, el campo eléctrico y la activación térmica liberan electrones que se encuentren en niveles donadores hacia la banda de conducción. Muchos de estos electrones son acelerados por el campo eléctrico hasta que impactan con algún centro luminiscente, ionizándolo. En cuanto un electrón se recombina con un átomo ionizado del centro luminiscente se emite luz. El otro tipo involucra inyección de portadores por parte de los contactos eléctricos, a este tipo se le conoce como *electroluminiscencia de inyección*. Esta electroluminiscencia se da con la recombinación radiativa de huecos y electrones que se inyectan a través de los contactos eléctricos.

Para la caracterización óptica (espectro de electroluminiscencia) y eléctrica (curvas I-V) del dispositivo EL se usó una fuente de voltaje con una rango 0-40 Volts y corriente limitada a 1 A, un multímetro *Keithley 2000* y el espectro de electroluminiscencia se registró con el *Fluoromax Spex*. La Figura 3.8 (a) muestra el arreglo experimental que se utilizó para las mediciones de electroluminiscencia, la Figura 3.8 (b) muestra esquema de la conexión hecha para la caracterización del dispositivo EL.

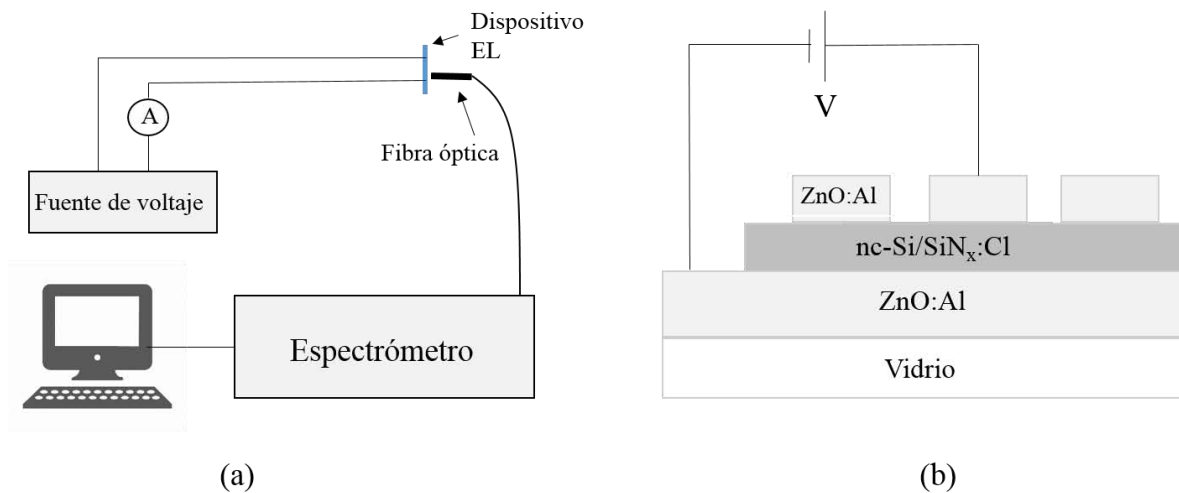


Figura 3.8. (a) Esquema del arreglo experimental utilizado para la caracterización del dispositivo EL, la fuente de voltaje se encarga de crear un campo eléctrico a lo largo del dispositivo EL y con ayuda del multímetro (A) se puede medir la corriente generada por este campo eléctrico, el espectrómetro se encarga de registrar el espectro de electroluminiscencia obtenido. (b) Esquema de la conexión hecha para la caracterización del dispositivo EL, la emisión y registro del espectro de electroluminiscencia se lleva a cabo por el lado del vidrio del dispositivo.

4. Resultados y discusión

4.1 Fotoluminiscencia

Durante este trabajo se depositaron algunas muestras para dispositivos EL, sin embargo, solo fue posible caracterizar tres de ellas: Muestra D43A, D43B y D45; con espesor de película activa 159 ± 2 nm, 159 ± 3 nm y 117 ± 1 nm, respectivamente. Los resultados aquí presentados corresponden a la caracterización de dichas muestras. La Figura 4.1 muestra los espectros de fotoluminiscencia obtenidos para los dispositivos EL caracterizados, los espectros de fotoluminiscencia corresponden únicamente a la película activa. Notamos que existe un corrimiento en el máximo del espectro de PL hacia menores longitudes de onda (mayores energías⁹) cuando el grosor de la película aumenta, es decir, para la muestra D45 el máximo del espectro de PL se encuentra aproximadamente en 512 nm, y para la muestra D43B (o D43A) el máximo se encuentra aproximadamente en 460 nm. También observamos la existencia de pequeños hombros en los espectros de PL; el espectro correspondiente a D43A (al igual que el correspondiente a D43B) exhibe un pequeño hombro en ~ 510 nm, y el correspondiente a D45 lo exhibe en ~ 460 nm.

Figura 4.1. Espectros de PL obtenidos para las muestras D43A, D43B y D45. Las líneas verticales corresponden a la longitud de onda aproximada en la que se encuentra el máximo del espectro. El grosor de las películas es D43A y D43B ~ 160 nm, D45 ~ 117 nm.

⁹ Recordemos que $E = \hbar\omega = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, con c la velocidad de la luz en el vacío.

Resultados y discusión

El corrimiento observado en el máximo del espectro de PL y la existencia de pequeños hombros podría deberse a efectos de interferencia dentro de la película activa, como ya se ha reportado [47]; en dicho trabajo se propone un modelo de interferencia para describir el corrimiento hallado y la aparición de máximos locales, y las simulaciones teóricas realizadas se ajustan muy bien a los datos experimentales reportados

4.2 Curvas I-V

Para obtener las curvas I-V del dispositivo EL primero se sometió a un proceso de “curado eléctrico” en el que se hizo un barrido de voltajes, de manera ascendente y descendente, con pasos de 1 volt y hasta llegar a ~ 16 volts. Esto se hizo con el fin de obtener curvas I-V y espectros de EL más estables; ya que cuando este proceso no se realizó a las estructuras, se encontraban oscilaciones notables en la corriente registrada para el dispositivo EL aun cuando el cambio en el voltaje aplicado era pequeño (~ 1 volt). El tiempo que se dio a cada voltaje aplicado fue de al menos 5 minutos, es decir, para cambiar el voltaje aplicado de 5 a 6 volts se dejaban transcurrir al menos 5 minutos. Con esto en mente, el proceso de curado eléctrico tomó alrededor de 2 horas y 30 minutos para cada dispositivo EL. Cabe aclarar que la última capa del depósito (ZnO:Al) de las muestras se hizo con mascarilla, como se explicó en la sección anterior, debido a esto se obtienen varios dispositivos EL para cada muestra. Por otra parte, la mascarilla utilizada posee orificios circulares con dos diámetros distintos. Como se mencionó anteriormente, el grosor de la película activa para las muestras D43A y D43B es de ~ 160 nm, sin embargo, el diámetro del dispositivo EL (en realidad es el diámetro del contacto de ZnO:Al) caracterizado de la muestra D43A es de 3 mm y el diámetro del dispositivo caracterizado de la muestra D43B es de 4 mm. La Figura 4.2 (a) muestra la curva I-V obtenida para el dispositivo EL de la estructura D43A (el cual llamaremos D43A_3), la polarización del dispositivo EL es como lo muestra la Figura 3.8 (b), a esta polarización la estamos definiendo como directa.

(a)

(b)

Figura 4.2. Curva I-V obtenida bajo polarización directa para el dispositivo EL (a) D43A_3 y (b) D43B_4.

La Figura 4.2 (b) muestra la curva I-V obtenida para el dispositivo EL de la muestra D43B, notamos que las corrientes registradas para el dispositivo EL con menor diámetro (D43A_3) son menores que las registradas para el dispositivo EL con mayor diámetro (comparar Figura 4.2 (a) y Figura 4.2 (b)); en este caso se hace la comparación para estos dos dispositivos ya que el grosor de la película activa es el mismo para ambos. También es notable la diferencia en la forma de la curva I-V para ambos dispositivos; para el dispositivo con menor diámetro se observa un aumento “tipo exponencial” en las corrientes (para los últimos voltajes) mayor al aumento que se observa para el dispositivo con mayor diámetro.

En la muestra D45 se caracterizaron dos dispositivos EL con diámetro distinto; el dispositivo que llamaremos D45_3 tiene un diámetro de 3 mm, y el dispositivo D45_4 tiene un diámetro de 4 mm. La Figura 4.3 (a) muestra la curva I-V obtenida para el dispositivo EL D45_3 y la Figura 4.3 (b) muestra la obtenida para el dispositivo D45_4; en ambas curvas los dispositivos se encuentran bajo polarización directa de acuerdo a lo mencionado con anterioridad. En este caso se nota nuevamente un registro de corrientes mayores para el dispositivo con diámetro mayor, sin embargo, se nota el mismo comportamiento “tipo exponencial” para voltajes relativamente altos (> 10 V) en ambos dispositivos EL. En general, la forma de la curva I-V de los dispositivos EL de la muestra D45 es la misma.

Recordemos que la resistencia de un material se puede expresar como $R = \rho l/A$, donde ρ es la resistividad del material, l el grosor de la película en este caso, y A el área del contacto. En el caso del dispositivo EL D43A_3, se tiene que $R_3 = 4\rho l/A_3$. Y para D43B_4 se tiene $R_4 = 4\rho l/A_4$, entonces $R_4/R_3 = A_3/A_4 = D_3^2/D_4^2$; donde D es el diámetro del dispositivo EL, así, $R_4/R_3 = 0.56$. De aquí notamos que, aproximadamente, la resistencia del dispositivo EL D43A_3 es el doble de la resistencia de D43B_4. Este cálculo también es válido para los dispositivos de la muestra D45.

(a) (b)

Figura 4.3. Curva I-V obtenida bajo polarización directa para el dispositivo EL de la muestra (a) D45_3 y (b) D45_4.

Resultados y discusión

Con lo anterior podemos justificar los resultados mostrados en las curvas I-V de las muestras caracterizadas, en ambos casos el dispositivo EL con diámetro mayor debería alcanzar o registrar un valor mayor de la corriente con respecto al valor alcanzado por el dispositivo con diámetro menor¹⁰. Esto es lo que se observa en las curvas registradas; por ejemplo, en la Figura 4.2 se observa que para el dispositivo D43A_3 se registra para 20 V una corriente de ~ 15 mA, y para el dispositivo D43B_4 se registra para 20 V una corriente de ~ 35 mA, la Figura 4.3 muestra un resultado similar. Por otra parte, utilizando nuevamente $R = \rho l/A$, ahora comparamos las resistencias para dos dispositivos EL con mismo diámetro pero grosor de película activa l distinto, $R_{D43}/R_{D45} = l_{D43}/l_{D45} > 1$. Con lo anterior observamos que los dispositivos EL de la muestra D43A y B tienen una resistencia mayor que los de la muestra D45 y esto podría justificar por qué los dispositivos de la muestra D43 soportan la aplicación de voltajes mayores; para los dispositivos de la muestra D45 el máximo voltaje registrado es ~ 16 V, mientras que para los de la muestra D43 el máximo voltaje es ~ 40 V.

Los mecanismos de conducción en películas delgadas discutidos anteriormente ofrecen expresiones para la densidad de corriente J , pero no para la corriente I ; sin embargo, recordemos que $J = I/A$, entonces es muy fácil pasar de curvas I-V a curvas J-V. Es claro que la tendencia de las curvas I-V se mantiene, a grandes rasgos, bajo esta transformación.

La Figura 4.4 muestra las densidades de corriente obtenidas a partir de los valores de corriente registrados para los dispositivos EL. También se muestran comparaciones de J para los dispositivos EL con mismo grosor de película activa pero diámetro distinto (Figura 4.4), y con mismo diámetro pero grosor de película activa distinto (Figura 4.5).

(a)

(b)

Figura 4.4. Densidades de corriente calculadas para los dispositivos EL, se muestra la comparación de J para dispositivos EL con el mismo grosor de película activa pero diámetro distinto. (a) Película activa ~ 160 nm, (b) película activa ~ 117 nm; el área considerada para el cálculo de J es el área del CCT.

¹⁰ Si tomamos como referencia $V = RI$, el dispositivo de menor diámetro alcanzaría aproximadamente el doble del valor de la corriente que alcanzaría el dispositivo con diámetro mayor; aunque lo más probable es que dicha relación no se cumpla en ningún rango de voltajes

(a) (b)

Figura 4.5. Se muestra la comparación de J para dispositivos EL con el mismo diámetro pero grosor de película activa distinto. (a) diámetro 3 mm, (b) diámetro 4 mm. El área utilizada para el cálculo de J es el área del CCT.

Como ya se vio, existen muchos mecanismos de conducción que se dan en películas delgadas aislantes, en particular existen trabajos sobre dispositivos EL donde la película activa es nc-Si embebidos en una matriz de nitruro de silicio [13]–[15], y los mecanismos de conducción dominantes identificados son *efecto Poole-Frenkel* y *tunelaje Fowler-Nordheim*. Con esto en mente, se hicieron ajustes a los datos obtenidos para las densidades de corriente de los dispositivos EL bajo las ecuaciones

$$J_{PF} = C_1 V \exp[C_2 \sqrt{V}],$$

$$J_{FN} = C_1 V^2 \exp\left(\frac{-C_2}{V}\right),$$

donde J_{PF} corresponde al efecto Poole-Frenkel y J_{FN} corresponde al tunelaje Fowler-Nordheim, las expresiones para C_1 y C_2 en ambas ecuaciones se obtienen al compararlas con las ecuaciones (2.19) y (2.35). En estos modelos la densidad de corriente depende únicamente del voltaje aplicado a los dispositivos, todos los demás términos que aparecen en las ecuaciones originales se toman como constantes (la carga eléctrica q , la altura de la barrera Schottky $q\phi$, el grosor de la película dieléctrica d , la temperatura T , \hbar).

La Figura 4.6 y Figura 4.7 muestra los ajustes hechos a los valores calculados para la densidad de corriente J de todos los dispositivos EL caracterizados. En todos los casos el mejor ajuste (por una diminuta diferencia), de acuerdo al valor de R^2 ajustada obtenido, es el realizado bajo el modelo del efecto Poole-Frenkel. Notemos que, a excepción de D43B_4 todos, los dispositivos EL tienen un comportamiento muy parecido, presentan un hombro en la densidad de corriente para voltajes menores que 9 V. También es notable que el comportamiento de J para el dispositivo D43B_4 se ajusta muy bien a los modelos utilizados en todo el rango de voltajes (ver Figura 4.6 (b)), en comparación con los demás dispositivos en los que los ajustes son buenos para voltajes mayores que 8 V.

Resultados y discusión

(a)

(b)

Figura 4.6. Ajustes hechos a los valores de J mediante los modelos de efecto Poole-Frenkel y tunelaje Fowler-Norheim, para (a) dispositivo D43A_3 y (b) dispositivo D43B_4.

(a)

(b)

Figura 4.7. Ajustes hechos a los valores de J mediante los modelos de efecto Poole-Frenkel y tunelaje Fowler-Norheim, para (a) dispositivo D45_3 y (b) dispositivo D45_4.

Recordemos que el efecto Schottky ocurre cuando la altura de una barrera de potencial se ve atenuada debido a la combinación del campo eléctrico aplicado a la superficie del metal y la fuerza imagen generada, y la emisión Schottky se da cuando los electrones del metal obtienen suficiente energía, por activación térmica, de tal manera que pueden saltar la barrera de potencial (atenuada por el efecto Schottky) de la interfaz metal-dieléctrico. Además, el efecto Poole-Frenkel es análogo al efecto Schottky; pero en el caso P-F la atenuación se presenta en la interacción del campo eléctrico externo y una trampa cargada positivamente dentro de un material semiconductor. Por otra parte, el tunelaje F-N se da cuando se aplica un campo eléctrico suficientemente grande para que la función de onda del electrón pueda tunelar la barrera de potencial triangular hacia la banda de conducción del dieléctrico, pero recordemos que la probabilidad de tunelaje depende del ancho y alto de la barrera de potencial, y de la energía de los electrones (magnitud del campo eléctrico).

Con lo anterior podemos justificar los resultados obtenidos de los ajustes hechos a los valores de la densidad de corriente. Para voltajes relativamente altos (> 8 V) la atenuación de la barrera de potencial para las trampas en la película activa es considerable y debido a esto se observa el efecto Poole-Frenkel en las curvas J-V. También, al aumentar el voltaje la probabilidad de tener tunelaje F-N también aumenta (ésta depende de la energía de los electrones), así tenemos una contribución notable de este mecanismo de conducción para voltajes mayores a 8 V, lo cual está de acuerdo con los resultados mostrados; ya que ambos modelos se ajustan bastante bien para voltajes mayores a 8 V. Por otra parte, el hombro que exhiben las curvas J-V, en tres de los dispositivos EL, para voltajes menores a 10 V se asocia con un efecto de atrapamiento de carga por parte de trampas que se encuentran en la película dieléctrica y en una región muy cercana al contacto de ZnO:Al, y esto tiende a frenar la inyección de carga hasta que se alcanza cierto valor del voltaje aplicado [61]; aunque esto no se observa para el dispositivo D43B_4, ya que ambos modelos se ajustan bastante bien a los datos experimentales en todo el rango de voltajes.

En [14] se propone un modelo de bandas simplificado para el dispositivo EL al aplicarle un campo eléctrico intenso (de tal manera que al darse tunelaje en la región SiN_x sea a través de una barrera triangular), ver Figura 4.8. Al aplicar un voltaje, relativamente alto, en el dispositivo (polarizado directamente), se crea un campo eléctrico intenso en las regiones SiN y se pueden inyectar electrones energéticos, por efecto túnel, del CCT (ZnO:Al) hacia las regiones nc-Si. Nosotros adoptamos este modelo ya que nuestros resultados concuerdan con los reportados en dicho trabajo (los mecanismos de conducción identificados son el efecto Poole-Frenkel y tunelaje Fowler-Nordheim).

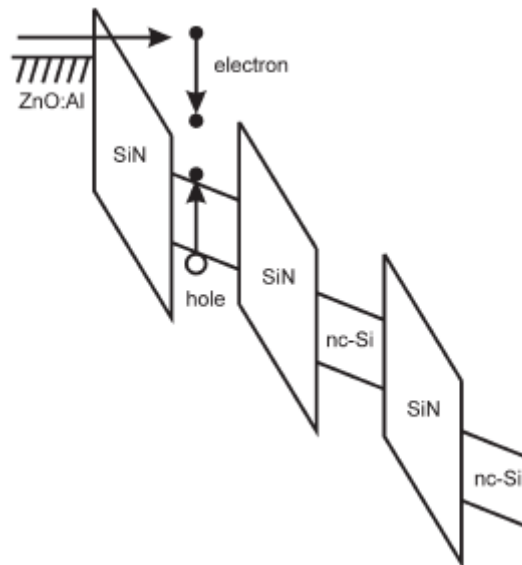


Figura 4.8. Modelo de bandas del dispositivo EL bajo un campo eléctrico suficientemente alto, tomada de [14].

4.3 Electroluminiscencia

Los espectros de electroluminiscencia registrados para las muestras caracterizadas se obtuvieron al mismo tiempo que se registraban los valores de corriente y voltaje para las curvas I-V. La Figura 4.9 muestra el espectro de electroluminiscencia obtenido para el dispositivo EL de la muestra D43A, notamos que el máximo de todos los espectros se encuentra en aproximadamente 550 nm. Por otra parte, podemos decir que la electroluminiscencia del dispositivo se activa a partir de 14 V. También es notable el ancho del espectro de electroluminiscencia, la emisión comienza en ~ 400 nm y, para voltajes relativamente altos (≥ 17 V), aún existe emisión en longitudes de onda mayores a 700 nm.

La Figura 4.10 muestra el espectro de electroluminiscencia obtenido para el dispositivo EL de la muestra D43B, en este caso notamos que el máximo del espectro de EL correspondiente a 11 V se encuentra en ~ 561 nm, y el máximo correspondiente al espectro de 21 V se encuentra en ~ 578 nm. Aunque, notando la tendencia de los espectros, podríamos decir que el máximo de todos los espectros se encuentra alrededor de 560 nm. También notamos que la electroluminiscencia se activa a partir de los 11 V. Nuevamente, como en el caso de la Figura 4.9, se observa un espectro de electroluminiscencia bastante ancho (de ~ 400 nm a longitudes de onda mayores a 700 nm).

Figura 4.9. Espectro de electroluminiscencia obtenido para el dispositivo EL de la muestra D43A bajo polarización directa. La línea vertical roja indica la posición aproximada del máximo para el espectro que corresponde a 14 V y la morada indica la posición aproximada del máximo para el espectro que corresponde a 20 V; ambos máximos se encuentran en ~ 550 nm.

Figura 4.10. Espectro de electroluminiscencia obtenido para el dispositivo EL de la muestra D43B bajo polarización directa. La línea vertical roja indica la posición aproximada del máximo para el espectro que corresponde a 11 V y la morada indica la posición aproximada del máximo para el espectro que corresponde a 21 V; ambos máximos se encuentran en ~ 560 nm.

Ahora, recordemos que el grosor de la película activa para las muestras D43A y D43B es el mismo, pero el dispositivo EL caracterizado en la muestra D43A tiene un diámetro menor que el dispositivo de la muestra D43B, con esto en mente comparamos los espectros de la Figura 4.9 y Figura 4.10. Notamos que el máximo de los espectros para ambos dispositivos se encuentra muy cercano (~ 550 nm y ~ 560 nm en el otro), también notamos que la electroluminiscencia del contacto con diámetro menor (D43A) se activa a un mayor voltaje ~ 14 V, con respecto al diámetro mayor (D43B), la cual se activa a un voltaje ~ 11 V. Como dijimos anteriormente los espectros de electroluminiscencia para ambos dispositivos son bastante anchos.

La Figura 4.11 y Figura 4.12 muestra los espectros de electroluminiscencia registrados para los dispositivos EL D45_3 y D45_4, respectivamente. En este caso el grosor de la película activa es el mismo pero la diferencia es el diámetro de los dispositivos nuevamente. Para el dispositivo D45_3 se observa que el máximo de los espectros se encuentra en ~ 570 nm, mientras que, para el dispositivo D45_4, este máximo se encuentra en ~ 550 nm. También, los espectros de electroluminiscencia para ambos dispositivos son anchos. Se puede ver que, para la muestra D45, el máximo del espectro EL de D45_3 se encuentra en una longitud de onda mayor que el máximo de D45_4, sin embargo, en el caso de las muestras D43A y D43B pasa lo opuesto; el máximo del espectro para D43A se encuentra en una longitud de onda menor que el máximo de D43B, aunque este corrimiento en la longitud de onda del máximo de emisión de EL es muy pequeño ($\sim 10, 20$ nm).

Resultados y discusión

Figura 4.11. Espectro de electroluminiscencia obtenido para el dispositivo EL D45_3 bajo polarización directa. La líneas verticales indican la posición aproximada del máximo para el espectros correspondientes a 14 V y 16.5 V (negra y magenta, respectivamente); ambos máximos se encuentran en ~ 570 nm.

Figura 4.12. Espectro de electroluminiscencia obtenido para el dispositivo EL D45_4 bajo polarización directa. La líneas verticales indican la posición aproximada del máximo para el espectros correspondientes a 13 V y 15 V (negra y azul, respectivamente); ambos máximos se encuentran en ~ 550 nm.

Por otra parte, si ahora comparamos los espectros de electroluminiscencia para dos dispositivos con el mismo diámetro y grosor de película activa distinto, digamos D43A_3 y D45_3, notamos que el máximo de espectro de D43A_3 está en ~ 550 nm y para D45_3 está ligeramente a la derecha, en ~ 570 nm. En el caso de D43B_4 está en ~ 560 nm y para D45_4 está ligeramente a la izquierda, en ~ 550 nm. Sin embargo, la forma de los espectros de EL se mantiene para los cuatro dispositivos; no existe diferencia drástica entre ellos.

Ahora, si definimos la **electroluminiscencia integrada** como el área debajo de cada espectro de electroluminiscencia, vale la pena observar el comportamiento o la tendencia de la EL integrada en función del voltaje, en particular, la Figura 4.13 muestra este comportamiento para los espectros de electroluminiscencia del dispositivo EL D43A_3, notamos un comportamiento creciente en este caso.

La Figura 4.14 muestra el comportamiento de la EL integrada en función del voltaje para dos dispositivos EL con mismo grosor de película activa pero diámetro distinto (D43A_3—D43B_4 y D45_3—D45-4), vale la pena mencionar que solo queremos comparar el comportamiento de la EL integrada para los dispositivos, es decir, la comparación sólo es de manera cualitativa y no cuantitativa. En el caso de la Figura 4.14 (a) notamos que el crecimiento de la EL integrada para el dispositivo D43A_3 es mayor que el crecimiento de D43B_4 (el crecimiento de D43B_4 es cuasi-lineal). En la Figura 4.14 (b) el comportamiento de la EL integrada es muy parecido para ambos dispositivos EL. La Figura 4.15 muestra la EL integrada para dos dispositivos EL con mismo diámetro pero grosor de película activa distinto (D43A_3—D45_3 y D43B_4—D45_4). A excepción del dispositivo D43B_4 el comportamiento de la EL integrada en función del voltaje es esencialmente el mismo para todos los dispositivos EL. En todos los casos se observa un comportamiento creciente para la EL integrada.

Figura 4.13. Electroluminiscencia integrada en función del voltaje para el dispositivo EL de la muestra D43A.

Resultados y discusión

(a) (b)

Figura 4.14. Comparación de EL integrada para dos dispositivos EL con mismo grosor de película activa pero distinto diámetro, (a) D43A_3 y D43B_4, (b) D45_3 y D45_4.

(a) (b)

Figura 4.15. Comparación de EL integrada para dos dispositivos EL con mismo diámetro pero grosor de película activa distinto. (a) D43A_3 y D45_3, (b) D43B_4 y D45_4.

La Figura 4.16 muestra la comparación de los espectros de electroluminiscencia y fotoluminiscencia obtenidos para (a) la muestra D43A y (b) la muestra D45¹¹. Notamos que, en ambos casos, el máximo del espectro de PL se encuentra a una mayor energía con respecto al máximo del espectro de EL. Para un grosor de película activa de ~ 160 nm el corrimiento es $\sim 80 - 100$ nm, y para un grosor de ~ 117 nm el corrimiento es $\sim 40 - 60$ nm. También notamos que ambos espectros son muy anchos.

¹¹ Recordemos que los dispositivos EL D43A_3 y D43B_4 tienen el mismo grosor de película activa, al igual que los dispositivos D45_3 y D45_4. Debido a esto se eligió un espectro de electroluminiscencia por grosor de película activa; recordemos que el corrimiento en el máximo de emisión en los espectros de EL para los dispositivos, para un mismo grosor de película activa, es muy pequeño, $\sim 10 - 20$ nm.

(a) (b)

Figura 4.16. (a) Espectro de electroluminiscencia normalizado obtenido para el dispositivo EL de la muestra D43A a 20 V, y espectro de fotoluminiscencia normalizado obtenido de la película activa de la muestra D43A. (b) espectro EL normalizado obtenido para el dispositivo EL D45_3 a 16.5 V, y espectro PL normalizado obtenido de la película activa de la muestra D45.

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede explicar [13], [14] la existencia de electroluminiscencia en nuestros dispositivos EL suponiendo que los electrones energéticos al impactar con el nc-Si lo ionizan y se genera un par electrón-hueco, y después, éstos se recombinan radiativamente. Bajo este modelo, y considerando la posición de los máximos de los espectros de EL, podemos deducir que la energía promedio de los electrones que crean los pares electrón-hueco en los nc-Si es de al menos 2.17—2.26 eV.

Por otra parte, en el Apéndice 6.2 se encuentra que la energía del bandgap de los nanocúmulos de silicio depende del tamaño de éstos, y al disminuir el tamaño de los nanocúmulos aumenta la energía de su bandgap. También, recordemos que los espectros de PL de las muestras se obtuvieron excitándolas con luz ultravioleta ($\lambda = 325$ nm). De acuerdo con lo anterior podemos observar, con respecto a la Figura 4.16, que los fotones utilizados son capaces de excitar, en promedio, nanocúmulos más pequeños que los excitados al aplicar un campo eléctrico. Debido a esto se observa el corrimiento en el máximo de emisión de los espectros de EL y PL.

4.4 Transmitancia

La Figura 4.17 muestra los espectros de transmitancia obtenidos para las muestras D43A y D45. Es notable que la transmitancia del dispositivo EL sin el último depósito de ZnO:Al en la región del visible es de ~ 80 % para ambos casos. La transmitancia del dispositivo EL con todas las películas depositadas es de ~ 70 % en la región del visible en ambos casos. No se muestra el espectro de transmitancia de la primer película de ZnO:Al ya que el grosor de la película activa (nc-Si embebidos en la matriz de nitruro de silicio) es de ~ 117 — 160 nm y es tan delgada que no introduce un cambio notable en la transmitancia de la película ZnO:Al, es decir, el espectro de transmitancia de ZnO:Al y el espectro de nc-Si/ZnO:Al son

Resultados y discusión

prácticamente el mismo. Sin embargo, de la Figura 4.17 observamos que la transmitancia disminuye de $\sim 85\%$ a $\sim 75\%$ en la región visible cuando se realiza el último depósito de la película de ZnO:Al.

La Figura 4.18 muestra la comparación de los espectros de transmitancia de los dispositivos EL obtenidos de las muestras D43A y D45, notamos que la transmitancia de los mismos se encuentra entre 70 y 85 %. Observamos que existe una ligera disminución en la transmitancia entre los dispositivos EL de la muestra D43A y de la muestra D45, pero esta disminución la introducen las películas de ZnO:Al, ya que la película activa en ambos casos es muy delgada.

(a)

(b)

Figura 4.17. Espectro de transmitancia obtenido para (a) la muestra D43A, (b) la muestra D45. Se muestra la transmitancia del dispositivo EL con todas las películas depositadas (ZnO:Al/nc-Si en $\text{SiN}_x/\text{ZnO:Al}$) y la transmitancia del dispositivo EL sin el último depósito de ZnO:Al (nc-Si/ZnO:Al). No se muestra el espectro de transmitancia del primer depósito de ZnO:Al ya que no existe un cambio notable entre éste y el espectro de la película nc-Si/ZnO:Al.

Figura 4.18. Comparación de los espectros de transmitancia obtenidos para los dispositivos EL de las muestras D43A y D45. La transmitancia de los dispositivos en la región del visible está entre 70 y 85 %.

5. Conclusiones

Se realizó una revisión de los mecanismos de conducción en películas dieléctricas, estos mecanismos se dividen en dos grupos: mecanismos de conducción limitados por el electrodo y mecanismos de conducción limitados por el material en bulto; el parámetro más importante en los mecanismos limitados por el electrodo es la altura de la barrera de potencial en la interfaz electrodo dieléctrico (aunque la masa efectiva de los portadores de carga en el material dieléctrico también juega un papel importante), y el parámetro más importante en los mecanismos limitados por el material en bulto es el nivel de energía de las trampas o impurezas que se encuentran en la película dieléctrica. Los mecanismos de conducción del primer tipo incluyen: Emisión Schottky, tunelaje Fowler-Nordheim y tunelaje directo, y los del segundo tipo incluyen: Efecto Poole-Frenkel, conducción por salto y conducción óhmica. Por otra parte, aun cuando todos estos mecanismos están presentes en las películas dieléctricas, dependiendo del material, algún mecanismo dominará el proceso de conducción. En particular, cuando la película dieléctrica es nc-Si embebidos en una matriz de nitruro de silicio, los mecanismos de conducción dominantes son el efecto Poole-Frenkel y tunelaje Fowler-Nordheim; así que en este trabajo se utilizan estos dos modelos.

Se fabricaron dispositivos electroluminiscentes de acuerdo al diagrama vidrio/ZnO:Al/nc-Si-SiN_x/Zn:Al, los grosores de la película activa (nc-Si-SiN_x; con $x \lesssim 1.33$) de dichos dispositivos son de 117 ± 1 , 159 ± 2 , 159 ± 3 nm, y se utilizaron contactos conductores transparentes de ZnO:Al. La película activa se depositó con la técnica RPECVD; utilizando una mezcla de SiH₂Cl₂/NH₃/H₂/Ar. Los CCTs se depositaron por la técnica de rocío pirolítico. Los espectros de fotoluminiscencia registrados muestran un máximo de emisión en ~ 512 nm (para la película con grosor de ~ 117 nm) y en ~ 460 nm (grosor de ~ 160 nm), con lo que se tiene un corrimiento del máximo de emisión a menores energías cuando el grosor aumenta, y esto se adjudica a efectos de interferencia por parte de los fotones emitidos dentro de la película activa. Las curvas I-V registradas muestran un comportamiento tipo-exponencial en todos los dispositivos EL bajo polarización directa. Se hicieron ajustes a las curvas J-V bajo los modelos de conducción correspondientes al efecto Poole-Frenkel y Fowler-Nordheim, en tres de los dispositivos EL ambos ajustes describen muy bien el comportamiento de las curvas J-V para voltajes mayores a 8 V, y en sólo uno de ellos los datos experimentales se ajustan en todo el rango de voltajes. Por otra parte, se obtuvo EL de nuestros dispositivos bajo polarización directa (entendiendo como polarización directa el colocar la polaridad negativa sobre la película de ZnO:Al que se encuentra más cercana al vidrio), y los máximos de los espectros de electroluminiscencia registrados muestran un ligero corrimiento ~ 10 — 20 nm en función del grosor de la película activa y en función del tamaño (diámetro) del dispositivo EL; pero este corrimiento es muy pequeño y la forma de los espectros obtenidos es esencialmente la misma, así que no se puede concluir algo sobre el efecto que tiene el grosor de la película o el diámetro de los dispositivos en la electroluminiscencia registrada. Este corrimiento en el máximo también se nota en los espectros individuales; al aumentar el voltaje sobre un dispositivo EL, se observa un ligero

Conclusiones

corrimiento en el máximo hacia energías mayores. También, las curvas de EL integrada-voltaje muestran un comportamiento creciente para todos los dispositivos EL. De acuerdo a los resultados obtenidos explicamos la existencia de EL en nuestros dispositivos suponiendo que los electrones energéticos al impactar con el nc-Si lo ionizan y se genera un par electrón-hueco, y después, éstos se recombinan radiativamente. Bajo este modelo deducimos que la energía promedio de los electrones que crean los pares electrón-hueco en los nc-Si es de al menos 2.17— 2.26 eV. Finalmente, los espectros de transmitancia de nuestros dispositivos EL están entre 70% y 85% para la región del visible; es decir, se fabricaron dispositivos EL relativamente transparentes en la región del visible.

6. Apéndice

6.1 Transiciones radiativas y no radiativas en materiales de bandgap indirecto

En un diagrama de bandas para materiales de bandgap directo, el vector de onda k_c correspondiente al mínimo de la banda de conducción y el vector de onda k_v correspondiente al máximo de la banda de valencia es el mismo, así, la conservación del momento en transiciones ópticas es automática. Esto quiere decir que solo las transiciones verticales son permitidas, así, la absorción o emisión de un fotón son procesos de transición directa. Sin embargo, para materiales de bandgap indirecto, el vector de onda correspondiente al mínimo de la banda de conducción no es el mismo que el vector de onda correspondiente al máximo de la banda de valencia, debido a esto la ley de la conservación del momento para transiciones ópticas no se cumple. En este caso es necesaria la absorción o emisión de un fonón para que se satisfaga la conservación del momento [60].

En general, un electrón puede ser excitado del máximo de la banda de valencia hacia la banda de conducción sin cambiar su vector de onda mediante una transición directa, como lo muestra la Figura 6.1. Esta transición crea un hueco en el máximo de la banda de valencia, pero el electrón en la banda de conducción se encuentra en un estado de energía mayor al mínimo de la banda de conducción, este electrón hará rápidamente una transición hacia el mínimo de la banda de conducción emitiendo un fonón.

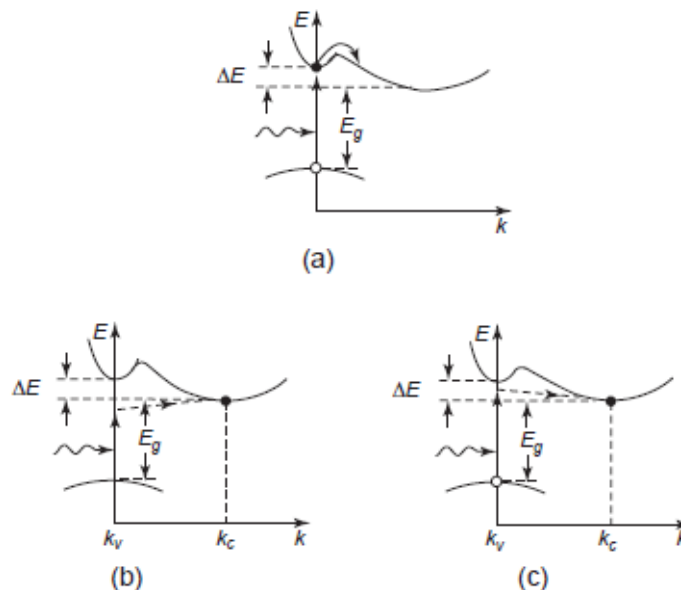


Figura 6.1. Procesos de absorción de un fotón en un semiconductor de bandgap indirecto. (a) Transición directa que requiere de un fotón con energía $h\nu = E_g + \Delta E$, el electrón excitado se mueve rápidamente hacia el mínimo de la banda de conducción, (b) transición indirecta que involucra la absorción de un fotón con energía ΔE_1 , y (c) transición indirecta que involucra la emisión de un fotón con energía ΔE_2 .

Apéndice

Si la energía del fotón $h\nu$ es menor o mayor que E_g , aun se pueden dar transiciones ópticas. Si $h\nu < E_g$ (Figura 6.1 (b)) la transición está dada por: $E_g = h\nu + \Delta E_1$ lo que involucra la absorción de un fonón. Si la energía del fotón es mayor que E_g (Figura 6.1 (c)) se tiene: $E_g = h\nu - \Delta E_2$, lo que involucra la emisión de un fonón.

De manera similar, se tienen procesos de emisión radiativa. Supongamos que se tiene un electrón en el mínimo de la banda de conducción, y éste hace una transición hacia la banda de valencia para recombinarse con un hueco, pero el hueco se encuentra en el máximo de la banda de valencia. En este caso se requiere de la emisión o absorción de un fonón para cumplir con la conservación del momento. Si el fotón emitido en esta transición tiene energía $h\nu$ menor que E_g , entonces: $E_g = h\nu + \Delta E_1$, lo que involucra la emisión de un fonón. Por otra parte, si la energía del fotón emitido es mayor que E_g , entonces: $E_g = h\nu - \Delta E_2$, lo que involucra la absorción de un fonón. Estos procesos se muestran en la Figura 6.2.

La energía de un fonón es de orden de 0.01 eV, mucho más pequeñas que E_g . La energía de los fonones se debe principalmente a vibraciones de la red. Una transición indirecta involucra tres partículas: electrón, hueco y fonón; las tres partículas deben coincidir perfectamente para que la transición sea radiativa. Más aún, cualquier transición que involucre la absorción de más de un fonón es casi improbable. Obviamente, es muy poco probable que las tres partículas coincidan perfectamente, debido a esto la probabilidad p de una recombinación radiativa de banda a banda es muy pequeña para materiales de bandgap indirecto. La probabilidad de una transición radiativa de banda a banda para materiales, tales como Si y Ge, es aproximadamente 10^6 veces más pequeña con respecto a esta probabilidad para materiales de bandgap directo, por ejemplo GaAs. Esto implica que la recombinación de banda a banda para portadores en materiales de bandgap indirecto es mayoritariamente no radiativa.

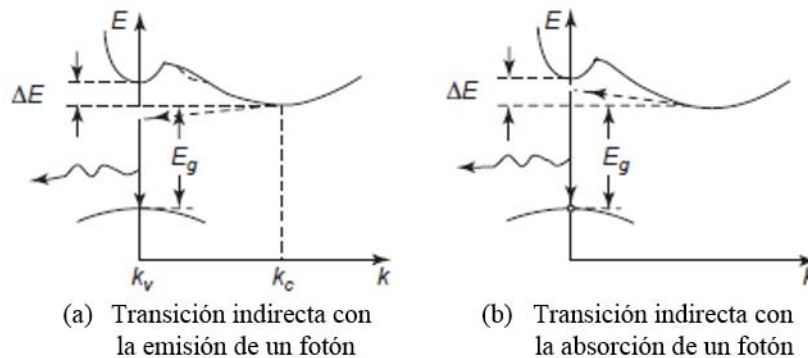


Figura 6.2. Procesos de emisión radiativa en un semiconductor de bandgap indirecto (a) involucrando la emisión de un fonón con energía ΔE_1 , y (b) involucrando la absorción de un fonón con energía ΔE_2 .

6.2 Efecto de confinamiento cuántico

Cuando alguna partícula en un material se encuentra restringida a moverse en una región muy pequeña del espacio se dice que está confinada. Para el caso de un electrón, si éste es confinado por barreras de potencial y la región que comprenden estas barreras es del orden de la longitud de onda asociada al electrón, se observa entonces un comportamiento cuántico. Son identificados tres tipos de confinamientos cuánticos dimensionales: en 2D o pozos cuánticos (la partícula es libre de moverse en todo un plano), en 1D o alambres cuánticos (la partícula puede moverse sobre una recta), y el 0D o puntos cuánticos (la partícula se encuentra confinada en las tres dimensiones). En nuestro caso el confinamiento relevante es el 0D ya que tenemos nanocúmulos de silicio.

Los efectos de confinamiento cuántico son notables cuando las dimensiones del confinamiento son del orden de la longitud de onda de la partícula confinada [62]. Si denotamos el radio de la nanopartícula por R , el radio de Bohr del excitón, electrón y hueco por a_B , a_e , y a_h , respectivamente (donde $a_B = a_e + a_h$), se pueden clasificar en [62], [63]:

- a) $R \gg a_B$. Este es el régimen de confinamiento débil y la energía dominante es el término coulombiano, para esta situación se considera que el excitón es una partícula confinada.
- b) $R \ll a_h$ y $R \ll a_e$. Este es el régimen del confinamiento fuerte y el término en la energía debido a la interacción coulombiana es pequeño y puede ser ignorado. Los electrones y huecos se pueden pensar como partículas independientes confinadas.
- c) $R \ll a_e$ pero $R \gg a_h$. Se denomina confinamiento intermedio. En este caso el electrón es considerado una partícula confinada y el hueco y el electrón interactúan por medio de la fuerza coulombiana.

El confinamiento cuántico puede ser resuelto a partir del modelo de una partícula en un pozo de potencial [11], para un pozo de potencial de ancho a se tiene que

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{si } x \in [0, a] \\ \infty, & \text{si } x \notin [0, a] \end{cases} \quad (6.1)$$

donde $V(x)$ denota la energía potencial. La solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo fuera del pozo de potencial está dada por $\psi(x) = 0$, para el interior del pozo se tiene

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (6.2)$$

Al aplicar las condiciones de continuidad para ψ y ψ' se obtiene

$$\psi(a) = A \sin ka = 0, \quad (6.3)$$

de donde se tiene que

Apéndice

$$k_n a = n\pi, \quad (6.4)$$

con esto se obtiene

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}. \quad (6.5)$$

Para el caso del cálculo del bandgap de partículas de silicio confinadas el término de masa se debe sustituir por la masa efectiva del electrón y del hueco, y se debe considerar que existe una energía del bandgap propia del silicio en bulto E_g , con esto se obtiene la expresión [4], [64]

$$E = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2a^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right). \quad (6.6)$$

De la ecuación anterior podemos observar que existe un ensanchamiento del bandgap debido al efecto de confinamiento cuántico, y este ensanchamiento depende del ancho a de la región de confinamiento.

Para el caso de puntos cuánticos o confinamiento en las tres dimensiones la ecuación (6.5) toma la forma [11]

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (6.7)$$

Para el estado base $n_x = n_y = n_z = 1$, entonces la ecuación (6.6) se reescribe como

$$E = E_g + \frac{C}{a^2}, \quad C = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right). \quad (6.8)$$

A C se le llama constante de confinamiento cuántico y E_g es el bandgap del silicio en bulto, el cual varía de 1.16 eV para silicio cristalino a 1.6 eV para silicio amorfo.

6.3 Tunelaje a través de una barrera de potencial

6.3.1 Barrera rectangular

Consideremos una barrera de potencial rectangular, digamos

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & \text{para } -a \leq x < a, \\ V, & \text{para } |x| \geq 0, \end{cases} \quad (6.9)$$

donde $V_0 > 0$. Supongamos que $E < V_0$, para la región $x < -a$ la ecuación de Schrödinger es¹²

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi, \quad (6.10)$$

con $k = \sqrt{2mE}/\hbar$. La solución general es $\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$.

Si $x \in [-a, a]$,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\kappa^2\psi, \quad (6.11)$$

donde $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar > 0$. La solución general es $\psi(x) = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}$.

Si $x > a$, la solución general es $\psi(x) = Fe^{ikx}$; no se tienen ondas viajando de derecha a izquierda.

La probabilidad de transmisión está dada por el coeficiente de transmisión [32]

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2}. \quad (6.12)$$

Para encontrar este cociente aplicamos las condiciones de continuidad para ψ y para ψ' en $x = -a, a$. De la continuidad de $\psi(x)$ en $-a$ obtenemos

$$Ae^{-ika} + Be^{ika} = Ce^{-\kappa a} + De^{\kappa a}. \quad (6.13)$$

De la continuidad de ψ' en $-a$ obtenemos

$$ik(Ae^{-ika} + Be^{ika}) = \kappa(Ce^{-\kappa a} - De^{\kappa a}), \quad (6.14)$$

De la continuidad de ψ en a se obtiene

¹² Recordemos que la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en una dimensión está dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi.$$

Apéndice

$$Ce^{\kappa a} + De^{-\kappa a} = Fe^{ika}. \quad (6.15)$$

Finalmente, de la continuidad de ψ' en a se obtiene

$$\kappa(Ce^{\kappa a} - De^{-\kappa a}) = ikFe^{ika}. \quad (6.16)$$

De (6.13) y (6.14) se obtiene

$$2Ae^{-ika} = \left(1 - i\frac{\kappa}{k}\right)Ce^{-\kappa a} + \left(1 + i\frac{\kappa}{k}\right)De^{\kappa a}. \quad (6.17)$$

De (6.15) y (6.16)

$$2Ce^{\kappa a} = \left(1 + i\frac{k}{\kappa}\right)Fe^{ika}; \quad 2De^{-\kappa a} = \left(1 - i\frac{k}{\kappa}\right)Fe^{ika}. \quad (6.18)$$

Entonces

$$\begin{aligned} 2Ae^{-ika} &= \left(1 - \frac{i\kappa}{k}\right)\left(1 + \frac{ik}{\kappa}\right)Fe^{ika}\frac{e^{-2\kappa a}}{2} + \left(1 + \frac{i\kappa}{k}\right)\left(1 - \frac{ik}{\kappa}\right)Fe^{ika}\frac{e^{2\kappa a}}{2} \\ &= \frac{Fe^{ika}}{2} \left\{ \left[2 + i\left(\frac{k}{\kappa} - \frac{\kappa}{k}\right)\right]e^{-2\kappa a} + \left[2 + i\left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right)\right]e^{2\kappa a} \right\} \\ &= \frac{Fe^{ika}}{2} \left[2(e^{-2\kappa a} + e^{2\kappa a}) + i\frac{(\kappa^2 - k^2)}{k\kappa}(e^{2\kappa a} - e^{-2\kappa a}) \right] \\ &= \frac{Fe^{ika}}{2} \left[4\cosh(2\kappa a) + i\frac{(\kappa^2 - k^2)}{k\kappa}2\sinh(2\kappa a) \right]. \end{aligned}$$

Entonces $T^{-1} = \left|\frac{A}{F}\right|^2 = \cosh^2(2\kappa a) + \frac{(\kappa^2 - k^2)^2}{(2k\kappa)^2} \sinh^2(2\kappa a)$. Pero $\cosh^2 x - \sinh^2 x = 1$, y utilizando las definiciones para k y κ se tiene

$$T^{-1} = 1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} \sinh^2\left(\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}\right). \quad (6.19)$$

Notemos que la probabilidad de transmisión depende de la altura de la barrera de potencial, la energía de la partícula y el ancho de la barrera.

6.3.2 Tunelaje a través de una barrera de potencial con forma arbitraria

Para calcular el coeficiente de transmisión de una barrera de potencial con forma arbitraria se utiliza el método WKB, se encuentra que este coeficiente está dado por [32]

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{1}{\left(e^\gamma - \frac{e^{-\gamma}}{4}\right)^2} = \frac{e^{-2\gamma}}{\left(1 - \frac{e^{-2\gamma}}{4}\right)^2}, \quad (6.20)$$

donde $\gamma = \frac{1}{\hbar} \int_a^b |p(x)| dx$, con $p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]}$. En particular, para una barrera de potencial alta y/o ancha ($\gamma \gg 1$) el coeficiente de transmisión toma la forma

$$T \cong e^{-2\gamma}. \quad (6.21)$$

En el caso de una barrera de potencial triangular¹³ [65], el potencial está dado por $V(x) = V_0 - Fx$, cuando $x > 0$. Así,

$$T \cong \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \int_0^{x_f} \sqrt{2m(V_0 - Fx - E)} dx\right], \quad (6.22)$$

donde $x_f = (V_0 - E)/F$, pero

$$\int_0^{x_f} \sqrt{2m(V_0 - Fx - E)} dx = G(x_f) - G(0), \quad (6.23)$$

con $G(x) = -\frac{1}{3mF} [2m(V_0 - Fx - E)]^{3/2}$, entonces

$$T \cong \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m}}{3F} (V_0 - E)^{3/2}\right]. \quad (6.24)$$

Notemos que en este caso no hemos resuelto la ecuación de Schrödinger como en el caso de la barrera de potencial rectangular, en lugar de eso solo usamos una aproximación para la forma de la barrera de potencial. Sin embargo, vale la pena ver cómo atacaríamos el problema.

Solución a la ecuación de Schrödinger para un potencial lineal

Consideremos un potencial triangular de la forma $V(x) = V_0 - Fx$, la ecuación de Schrödinger para este potencial está dada por

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2} [V_0 - Fx - E]\psi = 0. \quad (6.25)$$

Si definimos

¹³ La primera solución a este tipo de barrera fue calculada para la emisión de electrones de la superficie de un metal a causa de un campo eléctrico intenso por Fowler y Nordheim [25]. También existen trabajos en los que se calcula este coeficiente de manera numérica, aproximando la barrera triangular con una función escalonada [68].

Apéndice

$$z = \left(\frac{2mF}{\hbar^2}\right)^{1/3} \left(\frac{V_0}{F} - \frac{E}{F} - x\right), \quad (6.26)$$

entonces

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{d\psi}{dz} \frac{dz}{dx} = -\left(\frac{2mF}{\hbar^2}\right)^{1/3} \frac{d\psi}{dz}, \quad \Rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} = \left(\frac{2mF}{\hbar^2}\right)^{2/3} \frac{d^2\psi}{dz^2}, \quad (6.27)$$

así, la ecuación (6.25) se reescribe como

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} - z\psi = 0. \quad (6.28)$$

La ecuación (6.28) es la **ecuación de Airy**, y las soluciones se llaman **funciones de Airy**. Debido a que la ecuación de Airy es una ecuación diferencial de segundo orden, hay dos soluciones linealmente independientes, $Ai(z)$ y $Bi(z)$. La representación integral de estas funciones es

$$Ai(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \cos\left(\frac{s^3}{3} + sz\right) ds,$$
$$Bi(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \left[\exp\left(-\frac{s^3}{3} - sz\right) + \operatorname{sen}\left(\frac{s^3}{3} + sz\right) \right] ds.$$

Todas las propiedades de las funciones de Airy se encuentran en [66]. Notemos que para obtener el coeficiente de transmisión tenemos que hacer aproximaciones similares a las hechas en [25], pero la parte dominante de este coeficiente (ecuación (6.24)) coincide con la calculada por Fowler y Nordheim.

7. Referencias

- [1] R. Huang, K. Chen, P. Han, H. Dong, X. Wang, D. Chen, W. Li, J. Xu, Z. Ma, and X. Huang, “Strong green-yellow electroluminescence from oxidized amorphous silicon nitride light-emitting devices,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 9, pp. 2005–2008, 2007.
- [2] C. D. Presti, A. Irrera, G. Franzó, I. Crupi, F. Priolo, F. Iacona, G. Di Stefano, A. Piana, D. Sanfilippo, and P. G. Fallica, “Photonic-crystal silicon-nanocluster light-emitting device,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 3, pp. 1–3, 2006.
- [3] S. Ossicini, L. Pavesi, and F. Piolo, *Light emitting silicon for microphotonics*. New York: Springer, 2003.
- [4] D. J. Lockwood, *Light emission in silicon: from physics to devices*. USA: Academic Press, 1998.
- [5] D. J. DiMaria, J. R. Kirtley, E. J. Pakulis, D. W. Dong, T. S. Kuan, F. L. Pesavento, T. N. Theis, J. A. Cutro, and S. D. Brorson, “Electroluminescence studies in silicon dioxide films containing tiny silicon islands,” *J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 2, pp. 401–416, 1984.
- [6] L. T. Canham, “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 10, pp. 1046–1048, 1990.
- [7] L. Pavesi, “Silicon-Based Light Sources for Silicon Integrated Circuits,” *Adv. Opt. Technol.*, vol. 2008, pp. 1–12, 2008.
- [8] L. Y. Chen, W. H. Chen, and F. C. N. Hong, “Visible electroluminescence from silicon nanocrystals embedded in amorphous silicon nitride matrix,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 19, pp. 1–3, 2005.
- [9] A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Grossman, and G. Galli, “Surface chemistry of silicon nanoclusters,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 9, p. 097401, 2002.
- [10] E. Werwa, “The Role of Quantum Confinement Effects in the Visible Photoluminescence from Silicon Nanoparticles,” Massachusetts Institute of Technology, 1997.
- [11] A. Rodríguez, “Composición y propiedades ópticas de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio clorado,” Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- [12] M. Wang, J. Huang, Z. Yuan, A. Anopchenko, D. Li, D. Yang, and L. Pavesi, “Light emission properties and mechanism of low-temperature prepared amorphous SiNx films. II. Defect states electroluminescence,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 8, p. 083505, 2008.

Referencias

- [13] K. S. Cho, N. M. Park, T. Y. Kim, K. H. Kim, G. Y. Sung, and J. H. Shin, “High efficiency visible electroluminescence from silicon nanocrystals embedded in silicon nitride using a transparent doping layer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 7, pp. 1–3, 2005.
- [14] J. C. Alonso, F. A. Pulgarín, B. M. Monroy, A. Benami, M. Bizarro, and A. Ortiz, “Visible electroluminescence from silicon nanoclusters embedded in chlorinated silicon nitride thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 14, pp. 3891–3893, 2010.
- [15] R. Huang, Z. Lin, Z. Lin, C. Song, X. Wang, Y. Guo, and J. Song, “Suppression of hole overflow and enhancement of light emission efficiency in Si quantum dots based silicon nitride light emitting diodes,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 20, no. 4, 2014.
- [16] X. Xu, Y. Q. Cao, P. Lu, J. Xu, W. Li, and K. J. Chen, “Electroluminescence Devices Based on Si Quantum Dots/SiC Multilayers Embedded in PN Junction,” *IEEE Photonics J.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–7, 2014.
- [17] Weiwei Mu, Pei Zhang, Jun Xu, Shenghua Sun, Jie Xu, Wei Li, and Kunji Chen, “Direct-Current and Alternating-Current Driving Si Quantum Dots-Based Light Emitting Device,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 20, no. 4, pp. 206–211, Jul. 2014.
- [18] 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.
- [19] N.-M. Park, C.-J. Choi, T.-Y. Seong, and S.-J. Park, “Quantum Confinement in Amorphous Silicon Quantum Dots Embedded in Silicon Nitride,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 7, pp. 1355–1357, 2001.
- [20] M. Jin, J. Feng, Z. De-heng, M. Hong-lei, and L. Shu-ying, “Optical and electronic properties of transparent conducting ZnO and ZnO : Al films prepared by evaporating method,” *Thin Solid Films*, vol. 357, pp. 99–102, 1999.
- [21] Y. Liu and J. Lian, “Optical and electrical properties of aluminum-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 7, pp. 3727–3730, 2007.
- [22] R. Romero, M. C. López, D. Leinen, F. Martín, and J. R. Ramos-Barrado, “Electrical properties of the n-ZnO/c-Si heterojunction prepared by chemical spray pyrolysis,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 110, no. 1, pp. 87–93, 2004.
- [23] F. Chiu, “A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, pp. 1–18, 2014.
- [24] S. S. Li, “Metal—Semiconductor Contacts,” in *Semiconductor Physical Electronics*, Boston, MA: Springer US, 1993, pp. 247–286.
- [25] R. H. Fowler and L. Nordheim, “Electron Emission in Intense Electric Fields,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 119, no. 781, pp. 173–181, May 1928.

- [26] M. Lenzlinger and E. H. Snow, “Fowler-nordheim tunneling into thermally grown SiO₂,” *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 1, pp. 278–283, 1969.
- [27] B. L. Yang, P. T. Lai, and H. Wong, “Conduction mechanisms in MOS gate dielectric films,” *Microelectron. Reliab.*, vol. 44, no. 5, pp. 709–718, 2004.
- [28] J. C. Ranuárez, M. J. Deen, and C. H. Chen, “A review of gate tunneling current in MOS devices,” *Microelectron. Reliab.*, vol. 46, no. 12, pp. 1939–1956, 2006.
- [29] K. C. Kao, “Charge Carrier Injection from Electrical Contacts,” in *Dielectric Phenomena in Solids*, San Diego, California, USA: Elsevier, 2004, pp. 327–380.
- [30] J. Frenkel, “On the Electrical Resistance of Contacts between Solid Conductors,” *Phys. Rev.*, vol. 36, no. 11, pp. 1604–1618, Dec. 1930.
- [31] J. G. Simmons, “Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film,” *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 6, pp. 1793–1803, 1963.
- [32] D. J. Griffiths, *Introduction to quantum mechanics*, 2nd ed. Addison-Wesley, 2005.
- [33] W. C. Lee and C. Hu, “Modeling CMOS tunneling currents through ultrathin gate oxide due to conduction-and valence-band electron and hole tunneling,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 48, no. 7, pp. 1366–1373, 2001.
- [34] K. F. Schuegraf, C. C. King, and C. Hu, “Ultra-thin silicon dioxide leakage current and scaling limit,” *1992 Symp. VLSI Technol. Dig. Tech. Pap.*, pp. 18–19, 1992.
- [35] J. Frenkel, “On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors,” *Phys. Rev.*, vol. 54, no. 8, pp. 647–648, Oct. 1938.
- [36] C. A. Mead, “Electron transport mechanisms in thin insulating films,” *Phys. Rev.*, vol. 128, no. 5, pp. 2088–2093, 1962.
- [37] J. G. Simmons, “Poole-Frenkel Effect and Schottky Effect in Metal-Insulator-Metal Systems,” *Phys. Rev.*, vol. 155, no. 3, pp. 657–660, Mar. 1967.
- [38] S. M. Sze, “Current transport and maximum dielectric strength of silicon nitride films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 7, pp. 2951–2956, 1967.
- [39] V. a. Volodin, M. D. Efremov, V. a. Gritsenko, and S. a. Kochubei, “Raman study of silicon nanocrystals formed in SiN_x films by excimer laser or thermal annealing,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 9, p. 1212, 1998.
- [40] S. Mohammed, M. T. Nimmo, A. V. Malko, and C. L. Hinkle, “Chemical bonding and defect states of LPCVD grown silicon-rich Si₃N₄ for quantum dot applications,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 32, no. 2, p. 021507, 2014.
- [41] V. A. Gritsenko, K. S. Zhuravlev, A. D. Milov, H. Wong, R. W. M. Kwok, and J. B. Xu, “Silicon dots / clusters in silicon nitride : photoluminescence and electron spin resonance,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 353, pp. 20–24, 1999.

Referencias

- [42] L. B. Ma, R. Song, Y. M. Miao, C. R. Li, Y. Q. Wang, and Z. X. Cao, “Blue-violet photoluminescence from amorphous Si-in-SiN_x thin films with external quantum efficiency in percentages,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 9, pp. 2–5, 2006.
- [43] T.-W. Kim, C.-H. Cho, B.-H. Kim, and S.-J. Park, “Quantum confinement effect in crystalline silicon quantum dots in silicon nitride grown using SiH₄ and NH₃,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 12, p. 123102, 2006.
- [44] L. Dal Negro, J. H. Yi, L. C. Kimerling, S. Hamel, A. Williamson, and G. Galli, “Light emission from silicon-rich nitride nanostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 18, 2006.
- [45] A. Benami, G. Santana, B. M. Monroy, A. Ortiz, J. C. Alonso, J. Fandiño, J. Aguilar-Hernández, and G. Contreras-Puente, “Visible photoluminescence from silicon nanoclusters embedded in silicon nitride films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 38, no. 1–2, pp. 148–151, 2007.
- [46] A. Benami, G. Santana, A. Ortiz, A. Ponce, D. Romeu, J. Aguilar-Hernandez, G. Contreras-Puente, and J. C. Alonso, “Strong white and blue photoluminescence from silicon nanocrystals in SiN_x grown by remote PECVD using SiCl₄/NH₃,” *Nanotechnology*, vol. 18, p. 155704–, 2007.
- [47] A. Rodríguez-Gómez, A. García-Valenzuela, E. Haro-Poniatowski, and J. C. Alonso-Huitrón, “Effect of thickness on the photoluminescence of silicon quantum dots embedded in silicon nitride films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 23, p. 233102, 2013.
- [48] H. B. Kim, J. H. Son, C. N. Whang, and K. H. Chae, “Comparison of visible photoluminescence from Si ion-irradiated SiO₂/Si/SiO₂ films fabricated by ion beam sputtering deposition and electron beam evaporation,” *Thin Solid Films*, vol. 467, no. 1–2, pp. 176–181, 2004.
- [49] M. Molinari, H. Rinnert, and M. Vergnat, “Improvement of the photoluminescence properties in a-SiN_x films by introduction of hydrogen,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 14, pp. 2172–2174, 2001.
- [50] M. Molinari, H. Rinnert, and M. Vergnat, “Visible photoluminescence in amorphous SiO_x thin films prepared by silicon evaporation under a molecular oxygen atmosphere,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 22, pp. 3877–3879, 2003.
- [51] M. Molinari, H. Rinnert, and M. Vergnat, “Effects of the amorphous-crystalline transition on the luminescence of quantum confined silicon nanoclusters,” *Europhys. Lett.*, vol. 66, no. 5, pp. 674–679, 2007.
- [52] A. López-Suárez, J. Fandiño, B. M. Monroy, G. Santana, and J. C. Alonso, “Study of the influence of NH₃ flow rates on the structure and photoluminescence of silicon-nitride films with silicon nanoparticles,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 40, no. 10, pp. 3141–3146, 2008.

- [53] 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, no. 9, pp. 2385–2389, 2012.
- [54] J. Fandiño, A. Ortiz, L. Rodríguez-Fernandez, and J. C. Alonso, "Composition, structural, and electrical properties of fluorinated silicon–nitride thin films grown by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition from SiF₄/NH₃ mixtures," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 22, no. 3, p. 570, 2004.
- [55] P. Pramod S, "Versatility of chemical spray pyrolysis technique," *Chem. Phys.*, vol. 3, no. 59, pp. 185–198, 1999.
- [56] D. Perednis and L. J. Gauckler, "Thin film deposition using spray pyrolysis," *J. Electroceramics*, vol. 14, pp. 103–111, 2005.
- [57] "Espectrometría ultravioleta-visible." [Online]. Available: http://www.espectrometria.com/espectrometra_ultravioleta-visible.
- [58] L. J. van der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape," *Philips Research Reports*, vol. 13, no. 1, pp. 1–11, 1958.
- [59] D. K. Schroder and L. G. Rubin, "Semiconductor Material and Device Characterization," *Phys. Today*, vol. 44, no. 4, p. 107, 1991.
- [60] K. C. Kao, "Optical and Electro-Optic Processes," in *Dielectric Phenomena in Solids*, Elsevier, 2004, pp. 115–212.
- [61] D. J. DiMaria and D. W. Dong, "High current injection into SiO₂ from Si rich SiO₂ films and experimental applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 5, pp. 2722–2735, 1980.
- [62] P. Trwoga, A. Kenyon, and C. Pitt, "Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 7, pp. 3789–3794, 1998.
- [63] A. D. Yoffe, "Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems," *Adv. Phys.*, vol. 42, no. February 2015, pp. 173–262, 1993.
- [64] D. Lockwood, Z. Lu, and J.-M. Baribeau, "Quantum Confined Luminescence in Si/SiO₂ Superlattices," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 3, pp. 539–541, 1996.
- [65] L. Landau and E. Lifshitz, *Curso abreviado de Física teórica, Libro 2: Mecánica Cuántica*, 3ra ed. URSS: Mir, 1982.
- [66] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, 10th ed. New York: Dover, 1972.
- [67] M. J. Rivera, E. B. Ramírez, B. Juárez, J. González, J. M. García-León, L. Escobar-Alarcón, and J. C. Alonso, "Low temperature-pyrosol-deposition of aluminum-doped zinc oxide thin films for transparent conducting contacts," *Thin Solid Films*, vol. 605, pp. 108–115, 2015.

Referencias

- [68] K. Vavřina and P. Havel, “Simulation of transmission coefficient through a triangular potential barrier,” *Czechoslov. J. Phys.*, vol. 42, no. 2, pp. 221–228, 1992.