

Obtención de nanocúmulos de silicio  
embebidos en películas delgadas de  
nitruro de silicio: caracterización y  
estudio de fotoluminiscencia

T E S I S

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

P R E S E N T A

Betsabé Marel Monroy Peláez

Tutor: Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón





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.

A mi amado esposo,  
Jimmy.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi querido Jimmy por todo su apoyo y amor incondicional, a mis padres por estar siempre pendientes de mí, a mis hermanos Faby y Angel, y a toda mi familia mi más profundo agradecimiento y cariño siempre.

A mis suegros Agustín y Eloísa, por todo su cariño.

A mi asesor, Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón y también muy especialmente al Dr. Guillermo Santana por todo su apoyo, ayuda y guía en este trabajo de tesis. También les agradezco su infinita paciencia conmigo, sus enseñanzas y, sobretodo, su amistad.

A los miembros de mi comité tutorial, Dr. Armando Ortiz Rebollo y Dr. Dwight Acosta Najarro, por su supervisión continua y sus sugerencias en la realización de este trabajo de tesis.

A mis sinodales: Dra. Alicia Oliver, Dr. Mayo Villagrán y Dra. Sandra Rodil por sus valiosas sugerencias y correcciones.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo en sus instalaciones.

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

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

A la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM por el complemento de beca otorgado para la realización de mis estudios de posgrado.

A los proyectos CONACYT 47303-F, PAPIIT-UNAM IN-109803, PAPIIT-UNAM IN-114406-2 por el financiamiento otorgado a esta investigación.

Al Ing. Carlos Flores Morales por el apoyo técnico brindado en la operación del microscopio de AFM y la preparación de muestras para HRTEM.

Al Dr. Jorge Aguilar de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN por su apoyo en la caracterización de fotoluminiscencia, esencial para este trabajo.

Al Dr. Arturo Ponce por su ayuda en las observaciones por HRTEM y al Dr. Francisco Cruz Gandarilla por su ayuda en las observaciones por SEM.

Al Quím. Miguel Ángel Canseco por su ayuda en las caracterizaciones por UV-vis y al Fis. Lázaro Huerta por su ayuda en las caracterizaciones por XPS.

A Lilia y Gris por su apoyo con todos los trámites del Posgrado.

A Vero y Alex, por su amistad que es invaluable.

A mis compañeros Abdelah, Monse, Ismael por alegrarme el día muchas veces y echarme porras siempre que lo necesité.

A mis amigas Citlali, Rebeca, Paulina, Miriam, Jeannett y Rosalba porque siempre se acuerdan de mí y están dispuestas a ayudarme en todo momento y por todos los momentos agradables que hemos pasado juntas.

Y a todas las personas que alguna vez me han honrado con su amistad y aprecio: MUCHAS GRACIAS.

## CONTENIDO

I	Introducción	1
II	Objetivos	5
III	Metodología experimental	6
	A. Depósito de películas delgadas por vapores químicos asistido por plasma directo (PECVD).	6
	B. Caracterización del plasma y de las películas de nitruro de silicio con nanocúmulos de silicio embebidos.	9
	1. Espectroscopía óptica de emisión (OES).	9
	2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).	10
	3. Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis).	12
	4. Elipsometría de nulidad.	13
	5. Perfilometría.	16
	6. Espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS).	16
	7. Microscopía de fuerza atómica (AFM).	18
	8. Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM).	19
	9. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	21
	10. Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL).	22
IV	Modelos de fotoluminiscencia en nanocúmulos de silicio.	25
	A. Modelo de confinamiento cuántico (QCE).	25
	1. Aproximación de masa efectiva (EMA).	26
	2. Aproximación de masa efectiva corregida.	28
	3. Influencia de la distribución de tamaños en la emisión.	28
	4. Influencia de la cristalinidad de los nanocúmulos de silicio.	29
	B. Luminiscencia ocasionada por defectos.	30
	1. Influencia de la pasivación superficial de nanocúmulos de silicio.	30
	2. Defectos relacionados con nitruro de silicio.	32
	3. Defectos relacionados con óxido de silicio.	33
V	Resultados y discusión	34
	A. Cinética de crecimiento de nanocúmulos de silicio sobre diferentes sustratos.	34
	1. Estudio de la formación de nanocúmulos de silicio en superficie por microscopía de fuerza atómica.	34
	a) Influencia del tiempo de depósito.	36

b) Influencia de la superficie del sustrato y la presión de depósito.	38
c) Influencia de la dilución en H <sub>2</sub> durante el proceso de depósito.	42
2. Discusión y modelo de crecimiento de nanocúmulos de silicio sobre distintas superficies en función de las condiciones de depósito.	43
B. Fotoluminiscencia de estructuras multicapas de nitruro de silicio y nanocúmulos de silicio.	47
1. Depósito y caracterización de estructuras multicapas SiN <sub>x</sub> /nc-Si/SiN <sub>x</sub> .	47
2. Influencia de la pasivación superficial en la fotoluminiscencia de estructuras multicapas SiN <sub>x</sub> /nc-Si/SiN <sub>x</sub> .	50
3. Entonación de la emisión fotoluminiscente mediante el tiempo de depósito.	54
4. Posibles mecanismos de fotoluminiscencia en estructuras multicapas SiN <sub>x</sub> /nc-Si/SiN <sub>x</sub> .	57
a) Confinamiento cuántico unidimensional en nc-Si pertenecientes a estructuras SiN <sub>x</sub> /nc-Si/SiN <sub>x</sub> .	58
b) Recombinación radiativa debida a defectos en la interfaz SiN <sub>x</sub> /nc-Si.	61
C. Fotoluminiscencia de películas de nitruro de silicio con nanocúmulos de silicio autogenerados durante el proceso de depósito.	63
1. Influencia de la potencia de RF.	63
2. Influencia de los gases precursores: dilución en hidrógeno y razón diclorosilano/amoniaco.	68
3. Influencia de la presión en la cámara de depósito.	76
D. Comparación de los distintos métodos de obtención de nanocúmulos de silicio embebidos en nitruro de silicio.	83
1. Intensidad de fotoluminiscencia.	83
2. Estabilidad de las películas analizada por FTIR.	86
VI Conclusiones	90
VII Referencias	93
VIII Publicaciones derivadas de la Tesis	95

## **ABSTRACT**

Optoelectronic devices based in silicon have not yet been achieved because up to date there is no silicon-based efficient light emitter. Intense light emission in the visible region has only been observed in nanometer sized silicon.

The main objective of this thesis is to obtain silicon nanoclusters (nc-Si) embedded in an amorphous silicon matrix (SiN<sub>x</sub>) by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) in two different ways: 1) deposition of multilayered structures SiN<sub>x</sub>/nc-Si/SiN<sub>x</sub> and 2) nc-Si generated directly during the deposition process of the SiN<sub>x</sub> matrix, as well as a detailed study of the photoluminescence (PL) obtained by each method.

It was found that nc-Si growth over different substrates depends mainly on: i) the chlorine chemistry introduced by dichlorosilane silicon precursors that induces a Velmer-Weber island-type growth, ii) the amount of nucleation centers generated by the interaction of atomic hydrogen with the surface and iii) the chemical affinity of gas phase species with the growth surface.

The above mentioned study allowed the deposition of multilayer structures with appropriate control of the nc-Si size and density. Unidimensional quantum confinement of nc-Si produced intense visible PL. Tuning of the emission wavelength was achieved changing the nc-Si height, which is desirable for applications in electroluminescent devices.

In the case of nc-Si directly generated during the SiN<sub>x</sub> deposition process, it was found that the use of low RF powers promotes the incorporation of nc-Si with smaller sizes and reduces the amount of defects in the films. Tuning of the emission wavelength was achieved by the hydrogen dilution and an appropriate dichlorosilane/ammonia flow rate ratio. Changes in the deposition pressure induced porosity and oxidation of the films causing the nc-Si to be surrounded by different dielectric matrixes.

Finally, probable PL mechanisms were analyzed and the PL obtained by the two different methods was compared.

## RESUMEN

La integración opto-electrónica basada en silicio no ha sido posible por la falta de un material emisor eficiente. Solo en el caso de nanocúmulos de silicio (nc-Si) se puede tener emisión intensa en la región visible.

Este trabajo de tesis se enfoca en la obtención de nc-Si embebidos en una matriz aislante de nitruro de silicio (SiNx) por depósito de vapores químicos asistido por plasma (PECVD) mediante dos procedimientos distintos: 1) depósitos multicapas SiNx/nc-Si/SiNx y 2) nc-Si autogenerados durante el proceso de depósito de la matriz, así como el estudio detallado de sus propiedades fotoluminiscentes.

Se encontró que la formación de nc-Si sobre diferentes superficies depende principalmente de: i) la química introducida por los precursores de silicio clorados que fomenta un crecimiento tipo Velmer-Weber de islas tridimensionales, ii) la densidad de centros de nucleación generados principalmente por la interacción del hidrógeno atómico con la superficie y iii) la afinidad química de las especies en fase gaseosa con la superficie de crecimiento.

Este estudio permitió el depósito de estructuras SiNx/nc-Si/SiNx controlando las dimensiones y densidad de los nc-Si. El confinamiento unidimensional de nc-Si en multicapas produjo emisión en el visible. Variando la altura de los nc-Si se logró entonar la longitud de onda de emisión de las estructuras, lo cual es deseable para su aplicación en dispositivos electroluminiscentes.

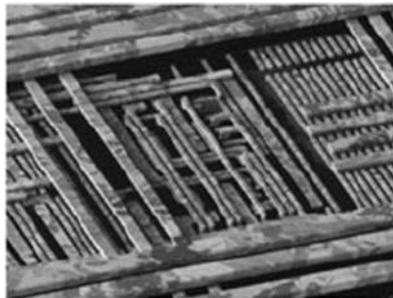
En el caso de la autogeneración de nc-Si en SiNx se encontró que potencias de RF bajas fomentan la incorporación de nc-Si de menor tamaño y reducen la presencia de defectos. Se pudo entonar la emisión a través de la dilución en hidrógeno y una razón diclorosilano/amoniaco adecuada. Variando la presión de depósito se obtuvieron nc-Si embebidos en diferentes matrices dieléctricas debido a la porosidad de las películas y su oxidación.

Finalmente se analizaron los mecanismos de fotoluminiscencia y se compararon las emisiones obtenidas para ambos casos.

# I. INTRODUCCIÓN

El silicio es el semiconductor más estudiado ya que ha servido como base para el desarrollo de la microelectrónica. Esto se debe fundamentalmente a su abundancia, su estabilidad térmica y mecánica y la posibilidad de purificarlo (o impurificarlo) de manera controlada. Además, materiales como dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) pasivan naturalmente la superficie del silicio, son excelentes dieléctricos y sirven como barrera de difusión. Gracias a esto, actualmente se cuenta con tecnología sólida (CMOS-*Complementary Metal Oxide Semiconductor*), basada en silicio, para la fabricación y optimización de circuitos en donde se integran hasta millones de transistores en un solo chip.

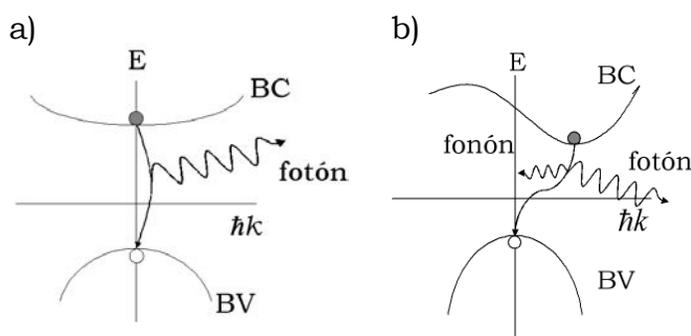
Sin embargo, conforme aumenta la demanda de dispositivos electrónicos cada vez más pequeños, con mayor capacidad de procesamiento y mayor velocidad de transmisión de información, se ha producido una creciente miniaturización, acompañada por un gran aumento en la densidad de transistores de los circuitos integrados. Esto presenta el reto de la transición de la microelectrónica hacia la nanoelectrónica la cual trae consigo todos los fenómenos que se presentan en escalas nanométricas (como confinamiento cuántico, corrientes de tunelamiento, influencia de fenómenos de superficie, etc.) que no tienen la misma relevancia a escalas micrométricas. En particular, en dispositivos con una alta densidad de componentes, la velocidad de transmisión de información está limitada cada vez más por las dimensiones de las interconexiones. Por ejemplo, en la actualidad, la longitud total de interconexión por unidad de área en un chip de  $450 \text{ mm}^2$  es de  $\sim 5 \text{ km/cm}^2$  [1]. Un ejemplo de la complejidad de las interconexiones en un chip actual se presenta en la imagen de la Figura 1.1.



**Figura 1.1.** Imagen representativa de la complejidad de las interconexiones en un chip actual (Reproducida de [1]).

Una posible solución a este problema es utilizar interconexiones ópticas. En una era de tecnología inalámbrica, la obtención de dispositivos opto-electrónicos basados en silicio ha despertado un gran interés. Este tipo de dispositivos permitirían una fácil integración a bajo costo dada su compatibilidad con la tecnología ya existente. El desarrollo de la llamada fotónica basada en silicio tendría un gran impacto en áreas como comunicaciones y cómputo, entre otras [1,2].

Para lograr una integración completa de un dispositivo opto-electrónico se requieren guías de onda, detectores de luz y diodos emisores de luz (LEDs) o láseres semiconductores en el mismo chip que además contenga otros componentes electrónicos. Recientemente, se ha demostrado la viabilidad de la producción de casi todos los componentes anteriores con tecnología basada en silicio [1]. La excepción sigue siendo, hasta nuestros días, el láser de silicio o un LED basado en silicio con la suficiente eficiencia como para competir con otros materiales emisores de luz como son los LEDs formados a partir de compuestos semiconductores de los grupos III-V.



**Figura 1.2** Esquema de la estructura de bandas de (a) un semiconductor de brecha directa y (b) un semiconductor de brecha indirecta.

Sin embargo, el silicio cristalino es un semiconductor indirecto, es decir, en el espacio de momentos " $\hbar k$ " el máximo de la banda de valencia (BV) no coincide con el mínimo de la banda de conducción (BC) como se muestra en la Figura 1.2b. Por lo tanto, cuando un electrón pasa de la banda de conducción a un "hueco" en la banda de valencia, debe intervenir un fonón del cristal para

asegurar la conservación del momento. Esto aumenta el tiempo de recombinación radiativa o, dicho en otras palabras, reduce la probabilidad de recombinación radiativa o emisión de luz, y al mismo tiempo aumenta la probabilidad de que ocurran procesos no-radiativos durante la relajación. De ahí la baja eficiencia del silicio como emisor de luz.

No es de sorprender que desde el descubrimiento de emisión de luz en silicio poroso [3], se haya incrementado el número de investigaciones sobre los orígenes de la luminiscencia en silicio, así como su optimización. Estudios posteriores del silicio poroso (p-Si) revelaron que su estructura consistía en columnas formadas por nanocristales de silicio rodeadas de óxido de silicio o hidrógeno y en la mayoría de los casos se atribuyó su luminiscencia principalmente a efectos de confinamiento cuántico [1-3].

Las propiedades físicas de un material cambian radicalmente cuando sus dimensiones disminuyen ya que muchas consideraciones, como la simetría de traslación o el ignorar la presencia de efectos de superficie, pierden su validez. En el caso de los nanocristales de silicio, los efectos de confinamiento provocan un aumento de la brecha de energía prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción (“*gap*” óptico) dependiendo de su tamaño promedio. Además, las reglas de selección se relajan, aumentando la probabilidad de recombinación radiativa de los portadores de carga y esto a su vez hace que la emisión de luz en el visible o infrarrojo cercano sea más eficiente.

La eficiencia de luminiscencia en p-Si puede alcanzar hasta 10% en condiciones propicias (mayor porosidad y pasivación de la superficie mediante hidrógeno u óxido de buena calidad) [2]. Sin embargo, el p-Si presenta problemas estructurales debido a su baja resistencia mecánica y poca tolerancia a los tratamientos químicos involucrados en el proceso de integración de dispositivos electrónicos. Una alternativa al p-Si que presenta rendimientos de luminiscencia adecuados y estabilidad estructural y química son los nanocúmulos de Si (nc-Si) embebidos en una matriz aislante como puede ser SiO<sub>2</sub> o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Existen diversas técnicas para la obtención de nanocúmulos de silicio, entre las cuales se encuentran: evaporación [4], pulverización iónica (*sputtering*) [5], depósito por vapores químicos asistido por plasma (PECVD) [6], depósito por vapores químicos a baja presión (LPCVD) [7], implantación iónica [8], ablación láser (PLD) [9]

y epitaxia por haces moleculares (MBE) [10]. Cabe señalar que, dentro de estas técnicas, las CVD han sido las más estudiadas por su compatibilidad con los procesos de fabricación de circuitos integrados y su bajo costo relativo. En todo caso, sea cual fuere la técnica de depósito utilizada, se debe asegurar el control sobre el tamaño y la densidad de los nc-Si de manera que se pueda maximizar la intensidad y controlar la longitud de onda de su emisión.

No obstante las numerosas observaciones de fotoluminiscencia en nc-Si embebidos en matrices dieléctricas [4-12], los mecanismos de emisión siguen siendo tema de discusión actualmente. A pesar de que el confinamiento cuántico es una de las principales causas a las que se atribuye la luminiscencia en nanocúmulos de silicio [11], existen numerosas observaciones experimentales y cálculos teóricos donde la pasivación de la superficie influye significativamente en la longitud de onda y eficiencia de la emisión [12-14]. Asimismo, se ha estudiado la influencia que tienen los defectos en la interfaz entre los nc-Si y la matriz circundante sobre la luminiscencia [15, 16]. Una comprensión adecuada de los mecanismos principales de luminiscencia correspondientes al sistema concreto de estudio permite la optimización del rendimiento y el control de la energía de emisión como función de los parámetros de obtención de los nanocúmulos de silicio o de su procesamiento posterior.

En este trabajo de tesis se busca obtener nanocúmulos de silicio (nc-Si) embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio ( $\text{SiN}_x$ ) mediante depósito por vapores químicos asistido por plasma directo (PECVD). Los nanocúmulos de silicio se depositan en estructuras “multicapas” (*superlattices*) de  $\text{SiN}_x/\text{nc-Si}/\text{SiN}_x$  para limitar unidimensionalmente su tamaño. Por otro lado, se busca la autogeneración de nc-Si directamente durante el proceso de depósito de la matriz de nitruro de silicio para lograr confinamiento tridimensional y se estudia la fotoluminiscencia de los nc-Si embebidos en nitruro de silicio ( $\text{SiN}_x$ ) depositados de ambas formas. Se ha escogido el nitruro de silicio como matriz aislante debido a que la barrera de tunelamiento que deben atravesar los portadores de carga es menor que en el dióxido de silicio lo que favorecería su aplicación potencial en dispositivos electroluminiscentes. Además, el nitrógeno puede ser un agente pasivante de los nc-Si tan bueno como el oxígeno, con lo que se garantizaría la estabilidad mecánica y química de las películas.

## **II. OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Depósito de nanocúmulos de silicio (nc-Si) embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio ( $\text{SiN}_x$ ) por PECVD de dos maneras distintas: i) en estructuras “multicapas”  $\text{SiN}_x/\text{nc-Si}/\text{SiN}_x$  y ii) directamente autogenerados durante el depósito de la matriz de  $\text{SiN}_x$ . Estudio de la intensidad y longitud de onda de fotoluminiscencia en función del tamaño de los nc-Si obtenidos en ambas estructuras.

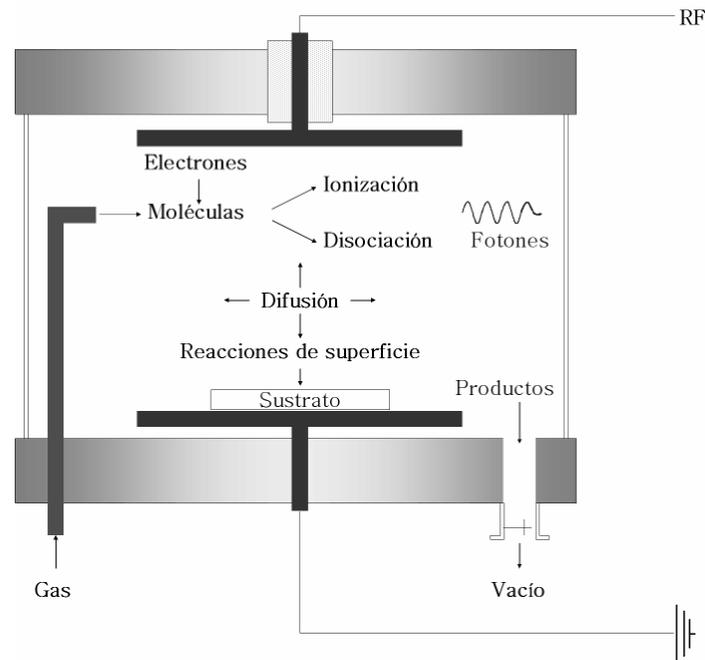
### **OBJETIVOS PARTICULARES**

1. Observación por AFM y análisis de las primeras etapas de nucleación y crecimiento de nanocúmulos de silicio sobre diferentes sustratos y, en particular, sobre nitruro de silicio amorfo.
2. Depósito y caracterización óptica y micro-estructural de estructuras multicapas  $\text{SiN}_x/\text{nc-Si}/\text{SiN}_x$ .
3. Obtención de nanocúmulos de silicio autogenerados durante el proceso de depósito de la película de nitruro de silicio (nitruro de silicio rico en silicio) y caracterización óptica y micro-estructural.
4. Estudio de la fotoluminiscencia de los nanocúmulos de silicio obtenidos en ambas estructuras. Estudio del efecto de los parámetros experimentales para control de la intensidad y de la longitud de onda de emisión.
5. Comparación entre los dos métodos de depósito de nc-Si en función de sus propiedades fotoluminiscentes.

### III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### A. Depósito de películas delgadas por vapores químicos asistido por plasma directo (PECVD).

Se ha observado que las propiedades químicas y físicas de los nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio dependen del método de crecimiento y de los parámetros de depósito [4-10]. La técnica más utilizada en la industria microelectrónica para depositar películas delgadas de nitruro de silicio es la de depósito de vapores químicos (CVD-*Chemical Vapor Deposition*). En particular, el CVD asistido por plasma (PECVD-*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) permite realizar depósitos a temperaturas bajas (menores a 400 °C), lo cual amplía la variedad de sustratos que pueden ser utilizados. Los parámetros de depósito son fácilmente controlables y se obtienen películas de muy buena calidad y reproducibilidad para diferentes aplicaciones.



**Figura 3.1.** Representación esquemática del reactor de acoplamiento capacitivo utilizado para el depósito por PECVD de los nc-Si embebidos en SiN<sub>x</sub>.

En la Figura 3.1 se muestra un esquema de la cámara de depósito del reactor de PECVD de acoplamiento capacitivo que se utilizó en este trabajo. Los electrodos

son dos placas paralelas de acero inoxidable de 150 cm<sup>2</sup> con una distancia entre ellos de 1.5 cm. A diferencia del CVD térmico, en este caso, la activación de las diferentes especies químicas que formarán el depósito se lleva a cabo eléctricamente, por lo que la temperatura aplicada al sustrato es mucho menor. El electrodo inferior está conectado a una resistencia que permite su calentamiento hasta una temperatura especificada.

Una fuente de radiofrecuencia permite la creación de un plasma entre los dos electrodos de la cámara. La frecuencia de excitación utilizada es de 13.56 MHz. Además, se puede regular la potencia de radiofrecuencia (RF) para controlar la temperatura y la densidad electrónica dentro del plasma. Esto se relaciona directamente con la densidad y el tipo de las especies activadas dentro de la zona de la descarga. Las reacciones que pueden ocurrir en el plasma son:

- Reacciones por impacto electrónico: excitación, ionización o disociación. Dependen de la frecuencia de colisión, de la energía de los electrones y de las secciones eficaces de colisión (probabilidad de que ocurran estos eventos).
- Reacciones químicas entre especies neutras o ionizadas formando compuestos.
- Recombinación radiativa o no radiativa.
- Atrapamiento electrónico.
- Desexcitación radiativa o no radiativa.

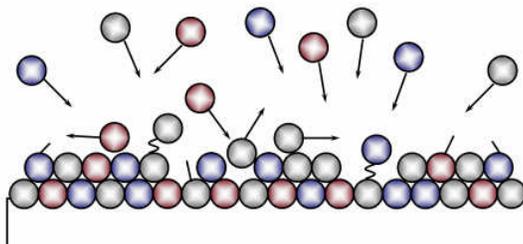
Las especies neutras se difunden en todas direcciones y llegan al sustrato donde pueden ser adsorbidas e incorporarse a la película en crecimiento. La adsorción depende de la energía incidente y el tiempo de residencia de las especies, así como de la afinidad química entre especies y sustrato. Se distinguen dos tipos de adsorción principalmente:

Adsorción física: cuando la especie incidente interacciona con el sustrato mediante fuerzas de Van der Waals (energías de ~meV).

Adsorción química: cuando la especie incidente forma enlaces químicos con el sustrato (energías > 1 eV).

Cuando las especies llegan a la zona del sustrato pueden moverse sobre la superficie, dependiendo de la energía con que lleguen (o que puedan obtener si la temperatura de la superficie es elevada). Los átomos buscan sitios favorables que

minimicen la energía total del sistema. Éstos pueden ser enlaces sueltos, defectos o regiones donde exista afinidad química. La movilidad de las especies depende principalmente de la temperatura del sustrato, pero también influye la topografía superficial (rugosidad).



**Figura 3.2.** Representación esquemática de las diferentes interacciones entre las especies en fase gaseosa y la zona de crecimiento.

En la Figura 3.2 se muestra un esquema de las interacciones entre las especies en fase gaseosa y la superficie de crecimiento. El depósito de la película ocurre mediante la producción de centros de nucleación sobre el sustrato, las reacciones químicas de superficie y la difusión de especies químicamente activas hasta los sitios de estabilización. Cabe mencionar que en PECVD directo, también se observa erosión iónica donde las especies en fase gaseosa pueden expulsar átomos o moléculas incorporadas a la superficie.

Los gases que se eligieron para efectuar los depósitos son: diclorosilano ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) como precursor de silicio, amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) como precursor de nitrógeno y argón (Ar) e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) para diluir según sea el caso. La inyección de los gases a la cámara se realiza a través de dos tubos: uno para  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{H}_2$  y el otro para  $\text{NH}_3$  y Ar. El flujo de cada gas es regulado mediante un controlador de flujo másico.

Se cuenta con una bomba mecánica de paletas rotatorias para establecer un vacío primario en la cámara de depósitos y una bomba Roots para efectuar la evacuación de los gases de desecho. Una válvula de garganta automática permite regular la presión dentro de la cámara. Cabe mencionar que se realiza un alto vacío ( $\sim 10^{-6}$  Torr) para limpieza antes de cada proceso de depósito con una bomba turbomolecular.

Los parámetros que se fijaron para cada depósito son: potencia de RF, presión de la cámara, tasa de flujo másico de cada gas, temperatura del sustrato y tiempo de depósito. La potencia de RF determina la tasa de ionización y el tipo de especies generadas en el plasma. La presión de la cámara determina la velocidad y

homogeneidad de difusión de las especies en fase gaseosa. La tasa de flujo másico de cada gas permite controlar la densidad de cada una de las especies en la cámara. La temperatura influye sobre todo en la movilidad de las especies sobre la superficie. La tasa de depósito de la película puede regularse mediante las tasas de flujo másico de los gases precursores, la presión en la cámara o la potencia de RF disipada en el plasma. Y finalmente, el tiempo de depósito determina el espesor de la película.

Los depósitos se realizaron sobre diferentes sustratos: obleas de silicio cristalino (100) tipo “n” de alta resistividad, placas de vidrio portaobjetos (Corning) y placas de cuarzo para realizar las diferentes caracterizaciones. Previo al depósito todos los sustratos se limpiaron consecutivamente en tricloroetileno, acetona e isopropanol para remover polvo y grasa de la superficie. En el caso del silicio, también se realizó un ataque con solución “P” para remover el óxido nativo.

## **B. Caracterización del plasma y de las películas de nitruro de silicio con nanocúmulos de silicio embebidos.**

Para caracterizar el plasma y las películas se utilizaron diferentes técnicas. A continuación se describen brevemente los fundamentos de cada una y la información que se puede obtener en cada caso.

### **1. Espectroscopía óptica de emisión (OES).**

La espectroscopía óptica de emisión es una técnica que permite conocer las especies ópticamente activas en el plasma que se relajan mediante la emisión de luz. Es una técnica no intrusiva que permite detectar la luz emitida por el plasma en un determinado intervalo de longitudes de onda, generalmente en el visible o ultravioleta (200-800 nm). La radiación es procesada en un espectrómetro donde un monocromador dispersa la luz según su longitud de onda y un fotomultiplicador registra la intensidad o número de fotones que se detectaron a una determinada longitud de onda. En nuestro caso se utilizó un sistema automatizado basado en un monocromador ORIEL 77250, un fotomultiplicador

RCA IP28, una fuente Keithley 240 A de alto voltaje y un electrómetro Keithley 619 [17].

Cada longitud de onda proveniente del plasma corresponde a la diferencia de energías entre el estado de menor energía y el estado excitado al que pasó el átomo o molécula responsable de la emisión. Un espectro atómico está compuesto por líneas que corresponden a las transiciones entre niveles discretos de energía. En cambio, en el caso de moléculas, la energía de un estado está compuesta a su vez por la energía electrónica, correspondiente a los niveles electrónicos externos, la energía vibracional y la energía rotacional, lo que produce un ensanchamiento de sus líneas de emisión.

Especie	Longitud de onda (nm)
SiCl	281 [18]
Si atómico	221, 251, 288 [18]
NH	325, 405 [17]
SiH	414 [17, 19]
H atómico	434, 486 [17]
Cl <sub>2</sub>	450 [17, 18]
Ar	420 [18]

**Tabla 3.1.** Longitudes de onda correspondientes a las especies de interés presentes en una descarga de SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>/Ar utilizada en el depósito de películas de SiN<sub>x</sub>.

En la Tabla 3.1 se muestran las líneas características que se utilizaron para diagnosticar las especies presentes en las descargas de SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>/Ar durante el depósito de películas de nitruro de silicio con nc-Si embebidos. Cabe mencionar que la mayoría de las líneas que fueron observadas en los espectros corresponden al Ar, siendo la más intensa la de 420 nm. Asimismo, en los espectros se podían apreciar las emisiones continuas en el intervalo entre 250 y 425 nm que han sido identificadas anteriormente con la presencia de moléculas de H<sub>2</sub>, SiCl<sub>2</sub> y especies SiH<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> [17], entre otras.

## 2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-*Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) está basada en la interacción de la radiación infrarroja con la materia. Cuando esta radiación es absorbida por la materia provoca la vibración de los enlaces moleculares que la constituyen. Estas vibraciones

corresponden a cambios energéticos producidos por las transiciones entre distintos estados vibracionales y rotacionales (estiramiento, doblamiento, balanceo o respiración) de las moléculas [20].

En un sólido, la absorción de radiación infrarroja se da principalmente por enlaces atómicos presentes en la red. Cuando la frecuencia de la radiación infrarroja coincide con una de las frecuencias características de vibración de los enlaces atómicos presentes en la red ocurre el fenómeno de resonancia con la consecuente absorción de energía. Debido a que la red sólo puede absorber energía para determinadas frecuencias, su espectro de absorción infrarroja consiste en una serie de bandas localizadas alrededor de esas frecuencias características. Cada uno de los enlaces presentes en la red equivale a un centro de absorción con su sección transversal  $\sigma$  que puede tener varias frecuencias características. Se puede identificar la presencia de un tipo de enlace en el material por medio de la banda o bandas observadas a las frecuencias características (o números de onda) correspondientes en el espectro de absorción. Esta técnica es muy sensible al tipo, concentración y configuración de los átomos enlazados en el material. Por lo tanto, se utilizó para obtener información sobre la estructura de enlaces presentes en las películas nitruro de silicio, sobretodo los relacionados con hidrógeno. En la Tabla 3.2 se muestra la posición correspondiente a las bandas de interés en el espectro de absorción infrarroja.

Enlace	Modo	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
Si-Si	Respiración	460 [21]
Si-Cl	Doblamiento	527 [22]
Si-Cl	Estiramiento	584 [22]
Si-N	Respiración	473 [23]
Si-N	Estiramiento	830 y 972 [21, 23]
Si-O	Doblamiento	810 [21, 23]
Si-O	Estiramiento	1040 y 1070 [21, 23]
Si-H	Estiramiento	2150-2220 [21, 23]
N-H	Doblamiento	1175-1200 [21, 23]
N-H	Estiramiento	3350-3360 [21, 23]

**Tabla 3.2.** Números de onda correspondientes a la absorción infrarroja de los enlaces de interés presentes en una película de SiN<sub>x</sub>.

Los espectros de absorción infrarroja fueron obtenidos en el intervalo de 400-4000 cm<sup>-1</sup> con un espectrómetro Nicolet 210. Antes de colocar la película se obtiene un espectro de referencia de un sustrato de silicio de alta resistividad.

Esto permite sustraer la contribución del sustrato y obtener la información correspondiente únicamente al nitruro de silicio depositado.

Además de identificar cualitativamente los enlaces presentes en la película, se puede realizar un análisis cuantitativo de los mismos. En particular, la concentración de enlaces relacionados con hidrógeno [Si-H] y [N-H] se pueden calcular mediante las Ecuaciones 3.1 y 3.2 [17, 23]:

$$[Si - H] = \frac{2.303}{t} K_{[Si-H]} \int \alpha(\omega) d\omega \quad (3.1)$$

$$[N - H] = \frac{2.303}{t} K_{[N-H]} \int \alpha(\omega) d\omega \quad (3.2)$$

donde  $t$  es el espesor de la película,  $K_{[Si-H]}(2150 \text{ cm}^{-1})=7.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{[N-H]}(3350 \text{ cm}^{-1})=8.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$  son constantes obtenidas experimentalmente [17] y  $\alpha(\omega)$  es el coeficiente de absorción para un determinado número de onda que se integra sobre todo el intervalo correspondiente al pico de absorción de interés, ya sea el modo de estiramiento de Si-H alrededor de  $2150 \text{ cm}^{-1}$  o el modo de estiramiento de N-H alrededor de  $3350 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3. Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis).

La espectrofotometría UV-Visible es una técnica basada en la absorción de radiación UV o visible por parte de las moléculas de un sólido o líquido. Esta absorción provoca transiciones electrónicas desde un orbital molecular de menor energía a uno de mayor energía. En el caso de materiales semiconductores, estos niveles corresponden a estados en la banda de valencia (BV) y estados en la banda de conducción (BC) del material. La variación en longitud de onda (y por tanto de energía) incidente provoca transiciones entre diferentes estados.

Esta técnica es muy utilizada para determinar el borde o brecha de absorción (“gap” óptico) de materiales semiconductores, que en el caso de materiales de “gap” directo (ver Figura 1.2) corresponde a la diferencia entre el mínimo de la BC y el máximo de la BV. Sin embargo, en materiales amorfos existen estados localizados (producidos por el desorden en la red) entre la BC y la BV, por lo que la determinación exacta de la brecha o “gap” óptico ( $E_{op}$ ) es más complicada y existen varias definiciones. Las más utilizadas para semiconductores amorfos son:

Brecha de isoabsorción ( $E_{04}$ ): Es un valor obtenido empíricamente, definido como la energía en la cual el coeficiente de absorción  $\alpha(E)$  alcanza el valor  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

Brecha de Tauc: Asume que las reglas de selección se relajan en un semiconductor amorfo, que la probabilidad de transiciones ópticas entre la BV y la BC es independiente de la energía en un intervalo limitado y que las densidades de estados en las bandas son funciones parabólicas de la energía. La brecha de Tauc se obtiene a partir de la Ecuación 3.3. En general, es considerada como la mejor estimación de la brecha óptica en materiales semiconductores amorfos, y en especial los relacionados con silicio.

$$\alpha(E) = B \frac{(E - E_{op})^2}{E} \quad (3.3)$$

Nuevamente  $\alpha(E)$  es el coeficiente de absorción en una energía determinada,  $E_{op}$  es la brecha óptica del material y  $B$  es una constante, llamada pendiente de Tauc, que se relaciona con la distribución de ángulos de los enlaces presentes en el material y es un parámetro estructural [24].

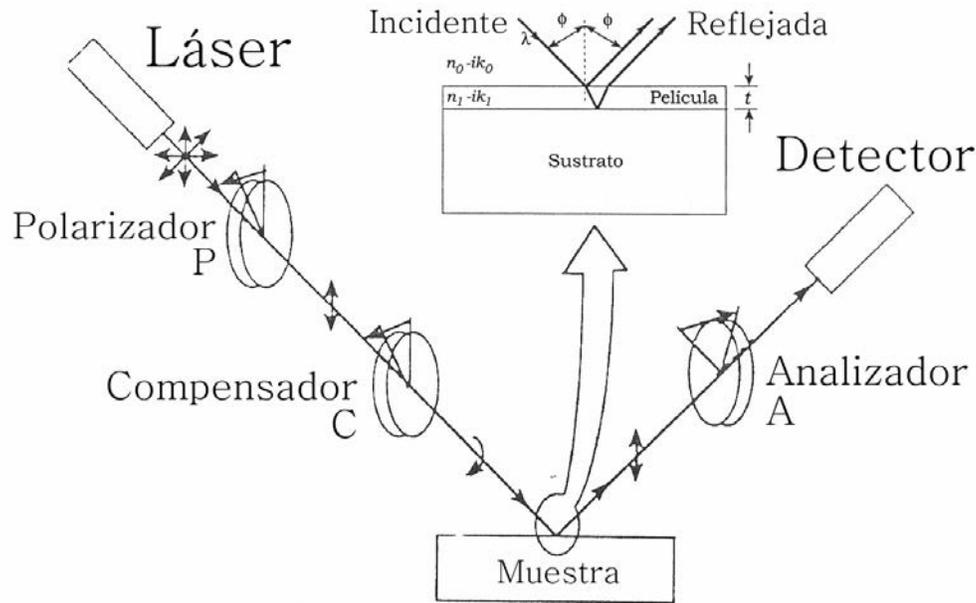
En nuestro caso, se midió la absorción en función de la longitud de onda en el intervalo entre 200 y 600 nm. Después se realizaron gráficas de  $(\alpha(E) \cdot E)^{1/2}$  vs.  $E$  y se realizó un ajuste lineal a la parte de la gráfica correspondiente al cambio más pronunciado de absorción para obtener el valor de  $E_{op}$  a partir de la intersección de esta línea con el eje de las abscisas.

#### **4. Elipsometría de nulidad.**

La elipsometría de nulidad es una técnica basada en la medición del estado de polarización de la luz. Para ello se hace incidir un haz de luz linealmente polarizada sobre una superficie. Esta luz está constituida por una componente paralela a la superficie y otra componente perpendicular a la superficie. En materiales absorbentes, o múltiples superficies reflejantes, estas dos componentes experimentan diferentes cambios de amplitud y fase durante la reflexión, por lo que la luz reflejada por la muestra está elípticamente polarizada. También se puede tener el caso contrario donde la luz incidente es elípticamente polarizada y la luz reflejada es linealmente polarizada.

Si se compara la reflectancia perpendicular  $R_{\perp}$  con la reflectancia paralela  $R_{\parallel}$  se obtiene una función de los llamados ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  como se muestra en la Ecuación 3.4:

$$\rho = \frac{R_{\perp}}{R_{\parallel}} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad (3.4)$$



**Figura 3.3.** Representación esquemática de un elipsómetro (Reproducida de [25]).

En un elipsómetro de nulidad, un haz monocromático, colimado y sin polarizar, que generalmente proviene de un láser, se hace pasar por un polarizador para quedar linealmente polarizado (Figura 3.3). Después el haz atraviesa un compensador (o retardador) que cambia el estado de polarización. Los ángulos entre el polarizador y el compensador permiten obtener cualquier estado de polarización incidente, desde lineal hasta circular. Una vez que la luz es reflejada por la muestra, atraviesa otro polarizador, llamado analizador, antes de ser detectada. El objetivo de la elipsometría de nulidad es encontrar un mínimo en el fotodetector a través de los ángulos del polarizador (P) y del analizador (A). Si se fija el ángulo del compensador (C) y se restringe el intervalo de los ángulos P y A, se pueden obtener dos pares de ecuaciones que relacionan P y A con los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ .

El índice de refracción de la película  $n_1$  (medida del inverso de la velocidad de fase con respecto a la velocidad de la luz en el vacío) y el coeficiente de extinción  $k_1$  (el

cual indica qué tan rápido disminuye la intensidad de la luz al pasar a través del material) se obtienen a través de las ecuaciones de Fresnel como funciones de los ángulos elipsométricos y el ángulo de incidencia ( $\phi$ ) [25]. Esto es posible gracias a que existe una correspondencia uno a uno entre los valores de los ángulos elipsométricos medidos y los valores de las constantes ópticas  $n_i$  y  $k_i$  de ese material para un ángulo de incidencia y longitud de onda dados. Para materiales transparentes el coeficiente de extinción  $k_i=0$ .

También se puede determinar el espesor de la película  $t$  en función de los ángulos elipsométricos, conociendo la longitud de onda y el ángulo de incidencia. Sin embargo, en un elipsómetro de longitud de onda fija ( $\lambda$ ), cada pareja de valores ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) puede representar un cierto espesor o ese espesor más un valor periódico debido a la interferencia entre la luz reflejada en la superficie de la película y la luz reflejada en la interfaz película-sustrato (Figura 3.3), por lo que el espesor no queda completamente determinado. La diferencia de fase  $\beta$  entre ambos rayos está dada por la Ecuación 3.5, donde  $n_o$  y  $k_o$  son las constantes ópticas del medio incidente ( $n_o=1$  y  $k_o=0$  para el aire, por ejemplo).

$$\beta = \frac{2\pi t}{\lambda} \left[ (n_1 - ik_1)^2 - (n_o - ik_o)^2 \sin^2(\phi) \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

En este caso, se utilizó un elipsómetro de nulidad marca Gaertner L117. La longitud de onda incidente fue  $\lambda=632.8$  nm proveniente de un láser de He-Ne. Como el nitruro de silicio es transparente a esa longitud de onda, ya que su brecha óptica se encuentra en el ultravioleta, se asume que  $k_i=0$ . Debido a la complejidad del cálculo, existen programas numéricos que determinan  $n_i$  y  $t$  a partir de las medidas de los dos pares de ángulos  $P_1$ ,  $A_1$  y  $P_2$ ,  $A_2$ . El cálculo del índice de refracción efectivo de las películas de  $\text{SiN}_x$  y su espesor se realizó mediante el programa “AUTOST” a partir de las medidas de  $P_1$ ,  $A_1$  y  $P_2$ ,  $A_2$ .

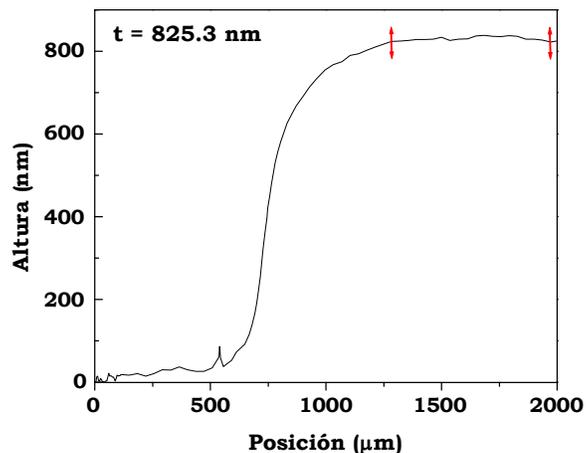
Material	n
Si	3.42 [25]
$\text{Si}_3\text{N}_4$	2.02 [17]
$\text{SiO}_2$	1.46 [25]

**Tabla 3.3.** Índices de refracción de referencia.

Cabe señalar que el índice de refracción efectivo de una película delgada es muy sensible a su composición, su porosidad y lo abrupto de la interfaz película/sustrato. Además, puesto que en un elipsómetro de nulidad (longitud de onda fija) el espesor  $t$  se vuelve una función cíclica de los ángulos elipsométricos, se debe corroborar su medida mediante otra técnica. Como referencia, se presentan los índices de refracción del Si cristalino, SiO<sub>2</sub> y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en la Tabla 3.3.

## 5. Perfilometría.

Para tener una medida más confiable del espesor de las películas depositadas se cubrió una zona del sustrato durante cada proceso de PECVD. Después se midió el escalón mediante un perfilómetro marca Sloan Dektak IIA. El espesor se calculó a partir de la altura promedio observada en la zona de depósito. En la Figura 3.4 se muestra un perfil representativo y la zona donde se midió el espesor.



**Figura 3.4.** Perfil representativo de una muestra de 825.3 nm de espesor. Las flechas señalan el intervalo donde se calculó la altura promedio.

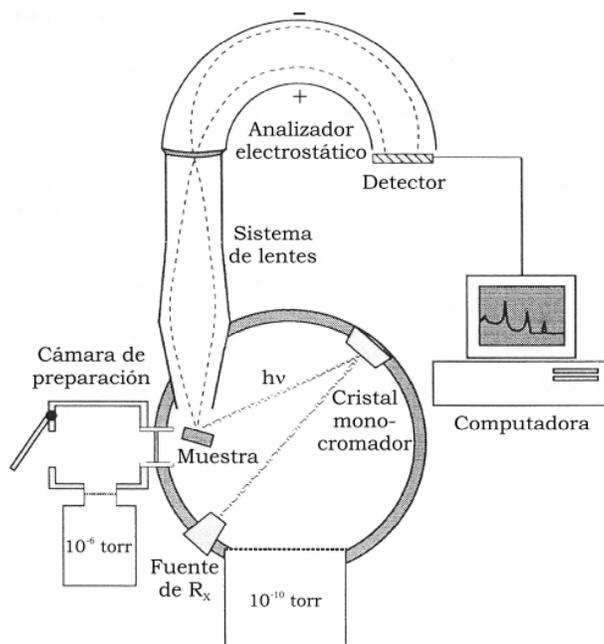
## 6. Espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS).

La espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS-*X ray Photoelectron Spectroscopy*) permite realizar el análisis químico de una superficie. Tiene como fundamento el efecto fotoeléctrico donde la luz que incide sobre una superficie provoca que los electrones del material sean expulsados. Cuando la energía

incidente es mayor a la energía de enlace del electrón, éste es arrancado de la superficie y obtiene una energía cinética  $E_k$  que puede ser medida. De acuerdo a la Ecuación de Einstein (3.6), la energía de enlace  $E_B$  está dada por:

$$E_B = h\nu - E_k \quad (3.6)$$

Generalmente se usan rayos X característicos de Mg (1253.6 eV) o Al (1486 eV) como fuente de excitación por lo que la energía  $h\nu$  es conocida. Los equipos de XPS requieren de ultra alto vacío ( $\sim 10^{-10}$  Torr) pues los fotoelectrones deben poder moverse de la muestra al detector sin dispersarse para poder medir de manera precisa su energía cinética. Además, se debe evitar la contaminación o degradación de la muestra ya que el análisis abarca una profundidad  $< 10$  nm.



**Figura 3.5.** Esquema representativo de un equipo de XPS (Reproducido de [26]).

Para medir la energía cinética de los fotoelectrones se utiliza un analizador de energía. El más común es el analizador electrostático hemisférico que consiste en dos hemisferios de radios  $R_1$  y  $R_2$  (Figura 3.5). Se aplica una diferencia de potencial entre ambos llamada “energía de paso” que es igual a la energía potencial en la línea central entre ambos hemisferios. Típicamente se aplican 5-25 eV para espectros de alta resolución (región pequeña de energía) y 100-200 eV para espectros amplios. Mediante un detector multicanal se puede contar el

número de fotoelectrones que llegan con una determinada energía cinética. En este caso se utilizó un equipo marca VG Microtech Multilab ESCA 2000.

En un espectro amplio de XPS se pueden observar los picos de fotoemisión que son intensos y angostos ( $\sim 1$  eV) [26]. Éstos permiten identificar los elementos presentes en la superficie ya que la posición de cada pico corresponde a un orbital específico (s, p, d, etc.) de cada elemento de la muestra. Cuando hay superposición de picos, se toma más de uno para identificar el elemento presente. El área del pico es proporcional a la concentración del elemento correspondiente, a la sección transversal de fotoionización (que indica la probabilidad en que la radiación X genere un fotoelectrón a partir de un orbital  $j$  de un elemento  $i$ ), a la longitud de camino libre medio inelástico de los fotoelectrones y a constantes instrumentales. Un conocimiento adecuado de los parámetros anteriormente mencionados permite realizar un análisis cuantitativo de composición de la superficie analizada. Además, el corrimiento del pico proporciona información sobre el entorno molecular, estado de oxidación, átomos enlazantes, etc. Este análisis se debe realizar mediante un espectro de alta resolución en donde se analice sólo la región entorno al pico de interés.

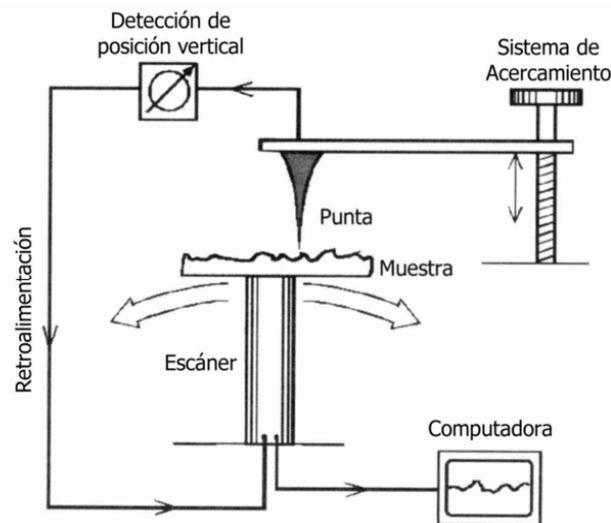
Si se requiere conocer el perfil de concentración de una muestra, se realiza una erosión iónica de la superficie, generalmente con argón, y se obtienen los espectros correspondientes a cada profundidad. En general, el análisis de espectros de XPS es complicado y se necesita un software adecuado para el análisis (identificación y deconvolución de picos, cuantificación, etc.). Asimismo, se requiere conocer en detalle el proceso de erosión iónica en la superficie, así como sus efectos para poder dar una interpretación adecuada.

## **7. Microscopía de fuerza atómica (AFM).**

La microscopía de fuerza atómica (AFM-*Atomic Force Microscopy*) permite “observar” la morfología superficial. En general, un microscopio de AFM consta de una punta montada sobre un “cantilever” que es una lámina de material flexible y reflejante con geometría triangular o rectangular (Figura 3.6) [27]. Un sistema mecánico acerca la punta a la vecindad de la muestra y un “escáner” piezoeléctrico mueve la muestra bajo la punta (o viceversa) en un patrón de

barrido. Las interacciones de Van der Waals entre la punta y los átomos de la superficie causan que el cantilever se doble. Un detector sensible a la posición mide la deflexión del cantilever durante el barrido. Mediante un sistema de cómputo se controla el escáner y se convierten las deflexiones medidas en un mapa de la topografía de la superficie.

Las imágenes de AFM de este trabajo se obtuvieron en un equipo Jeol JSPM-4210 con puntas de silicio MikroMasch NSC15 de radio de curvatura  $< 10$  nm y en los casos de alta resolución se utilizaron puntas con radio de curvatura  $\sim 1$  nm (MikroMasch DP15/HIRES/AIBS/15). Las imágenes fueron procesadas y medidas mediante el software WinSPM Version 407 (.22), © 1989–1999.



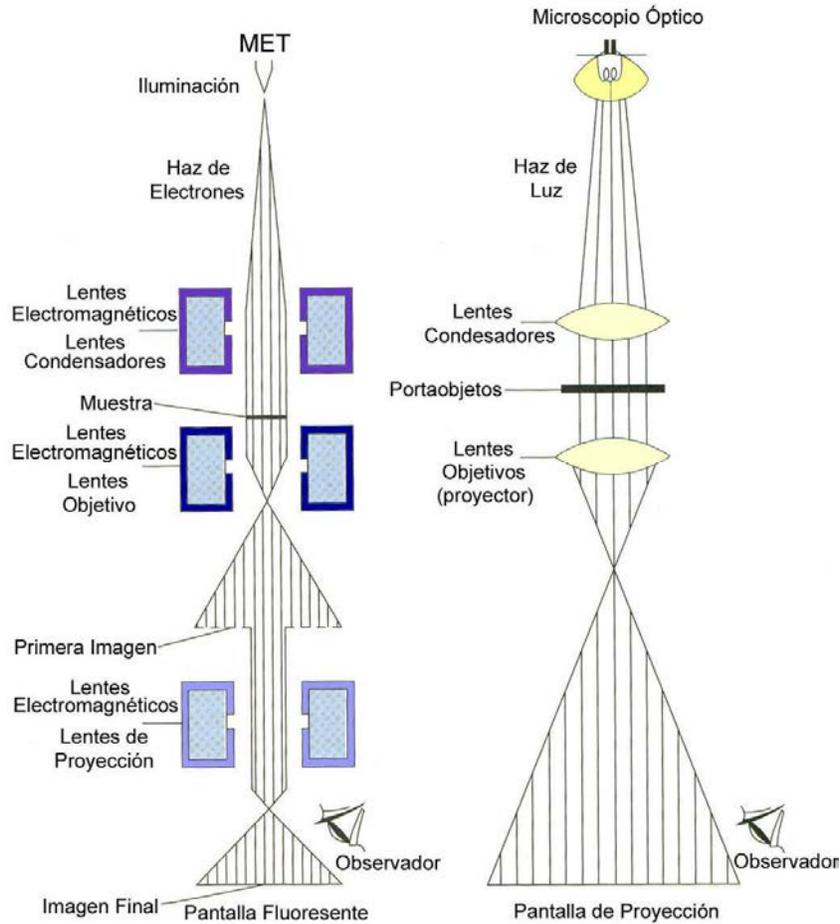
**Figura 3.6.** Esquema representativo de un microscopio de AFM (Reproducido de [27]).

## 8. Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM).

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM-*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) permite medir el tamaño y densidad de los nanocúmulos de silicio embebidos en la película de nitruro de silicio. Asimismo, se puede determinar si su estructura es cristalina o amorfa. Su principio de funcionamiento es muy similar al de un microscopio óptico (Figura 3.7), pero en lugar de utilizar un haz de luz, se usa un haz de electrones para visualizar escalas muy pequeñas. El límite de resolución de un microscopio está descrito mediante la ecuación 3.7:

$$s = \frac{0.61 \cdot \lambda}{NA} \quad (3.7)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los electrones del haz y  $NA$  es la apertura numérica. En un microscopio electrónico  $NA$  es del orden de 0.01 debido a la imperfección de las lentes electromagnéticas [25]. La longitud de onda de los electrones depende del voltaje de aceleración con que opera el microscopio. Los microscopios electrónicos de transmisión operan con voltajes desde 100kV hasta 1MV. A los microscopios que suministran la energía necesaria para llegar a resoluciones que permitan observar el arreglo atómico de un material se les conoce como microscopios electrónicos de alta resolución.



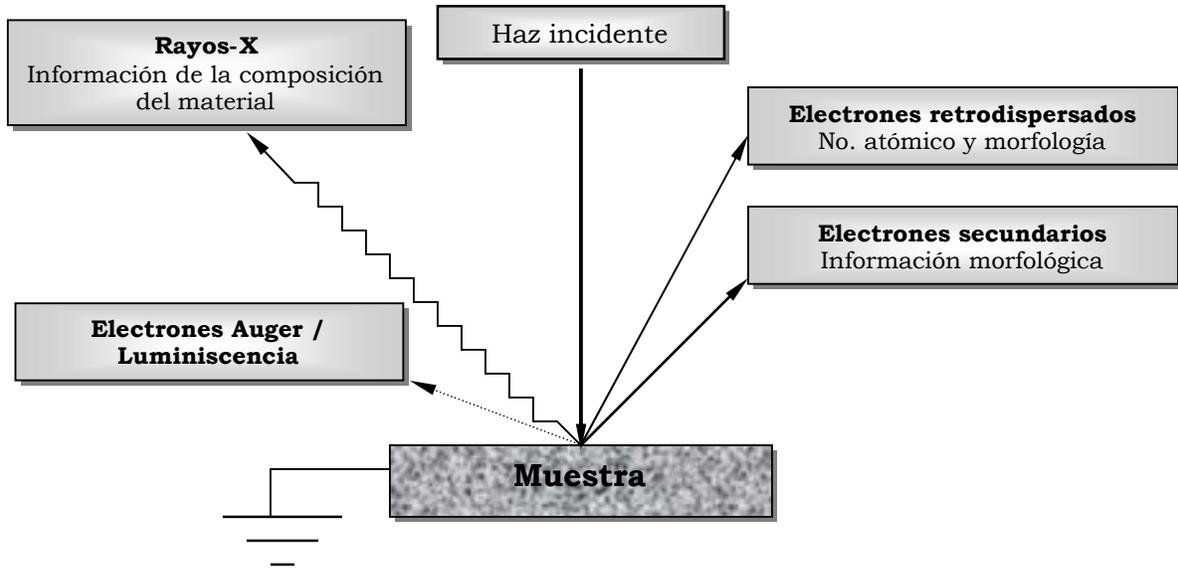
**Figura 3.7.** Comparación entre los sistemas de lentes de un microscopio electrónico de transmisión (izquierda) y un microscopio óptico (derecha).

Las micrografías de HRTEM se obtuvieron con un microscopio de emisión de campo marca (JEM-2010 F), con un voltaje de aceleración de 200 KV, cerca del foco de Scherzer, con una aberración esférica de 0.5 mm y una resolución teórica de 0.20 nm.

Como se requiere que el haz de electrones atraviese las muestras, éstas deben ser adelgazadas mecánicamente con lijas de SiC hasta obtener un espesor menor a 10 micrómetros. Luego son erosionadas mediante iones de Ar para producir un orificio cuya orilla tiene la transparencia necesaria para que el material sea observado en el microscopio. En este caso se prepararon muestras en sección transversal (XTEM) y con adelgazamiento paralelo a la superficie.

### **9. Microscopía electrónica de barrido (SEM).**

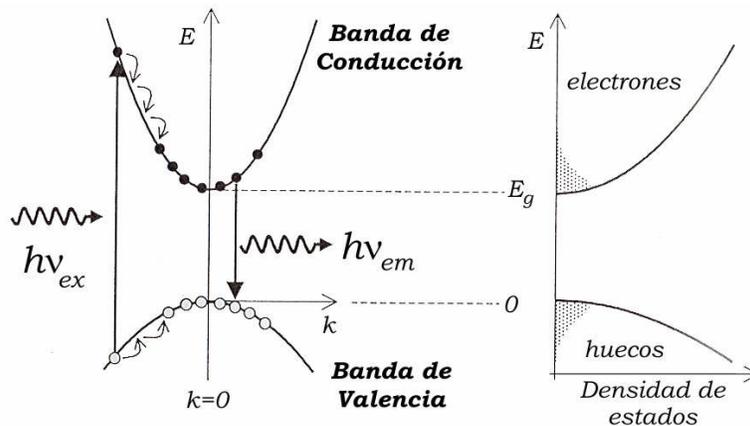
La microscopía electrónica de barrido (*SEM-Scanning Electron Microscopy*) permite observar la morfología superficial y la microestructura de los materiales. A diferencia de la microscopía electrónica de transmisión, los voltajes de aceleración en este caso se encuentran entre 5 y 30 kV. El arreglo de un microscopio electrónico de barrido permite dirigir el haz de electrones verticalmente a través de una columna. Luego pasa a través de un conjunto de lentes magnéticas llamadas condensadoras donde es reducido hasta un diámetro de 2-10 nm. Las lentes objetivo enfocan y dirigen el haz hacia un punto de la superficie de la muestra. En este caso la resolución está limitada por el diámetro del haz de electrones. Cuando el haz de electrones interacciona con el material se producen varias señales (Figura 3.8) que se registran en diferentes detectores. Unas bobinas de barrido mueven el haz de electrones sobre toda la superficie a observar. Las señales de electrones secundarios o de electrones retrodispersados correspondientes a cada punto son enviadas a un monitor produciendo una imagen clara de la topografía de la muestra. Las micrografías de SEM de este trabajo se obtuvieron en un equipo XL 30 FEG/SIRION. Se observaron secciones transversales de muestras clivadas y superficies.



**Figura 3.8.** Distintas señales producidas mediante la interacción de un haz de electrones con la superficie de un material.

### 10. Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL).

Los átomos de un material pueden emitir luz espontáneamente cuando sus electrones decaen desde un estado excitado a otro de menor energía. A este proceso se le llama luminiscencia. La fotoluminiscencia (PL-*Photoluminescence*) es el proceso de emisión de luz que se observa en un material después de haber absorbido fotones de mayor energía. La generación de luz por luminiscencia está íntimamente ligada a los mecanismos de relajación inherentes al material de estudio.



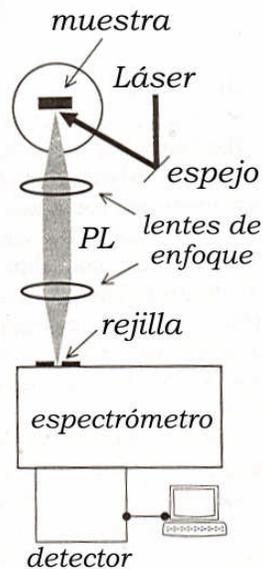
**Figura 3.9.** Esquema correspondiente a un proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor de brecha directa. (Reproducido de [28]).

En la Figura 3.9 se muestra una representación esquemática de un proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor de brecha directa. Los fotones de excitación provienen de una fuente luminosa, generalmente un láser o lámpara. Esto inyecta electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Para que esto sea posible, la energía de los fotones de excitación debe ser mayor a la brecha prohibida ( $E_g$ ) del semiconductor estudiado.

Los electrones inicialmente son inyectados a un estado superior en la banda de conducción y casi inmediatamente pierden energía emitiendo fonones de una determinada energía y momento que satisfacen las leyes de conservación. Este proceso ocurre muy rápidamente en un sólido ( $\sim 10^{-13}$  s) en comparación con los tiempos de recombinación radiativa ( $\sim 10^{-9}$  s) [28], hasta que los electrones alcanzan el mínimo en la banda de conducción (BC). El proceso inverso ocurre con los huecos en la banda de valencia (BV).

El electrón sólo puede pasar de la BC a la BV emitiendo un fotón cuando existe un estado desocupado en la banda de valencia. Esto produce distribuciones térmicas de electrones y huecos en los bordes de las bandas lo cual induce una distribución de energías de emisión alrededor de  $E_g$ . Sin embargo, el proceso de recombinación de electrones y huecos puede involucrar también estados discretos en medio de la brecha prohibida introducidos por defectos y/o la emisión de fonones o electrones Auger.

El dispositivo experimental que se utiliza para la espectroscopía de fotoluminiscencia está esquematizado en la Figura 3.10. La muestra es iluminada por un láser o lámpara intensa. La energía de excitación debe ser superior a  $E_g$  para inducir la emisión. La luminiscencia se produce a menor energía y en todas direcciones. Una porción de la luz emitida se enfoca mediante un sistema de lentes hacia la entrada de un espectrómetro. El espectro se registra midiendo la intensidad emitida en cada longitud de onda con un detector que generalmente consiste en un tubo fotomultiplicador.



**Figura 3.10.** Esquema del dispositivo experimental utilizado para medir espectros de fotoluminiscencia. (Reproducido de [28]).

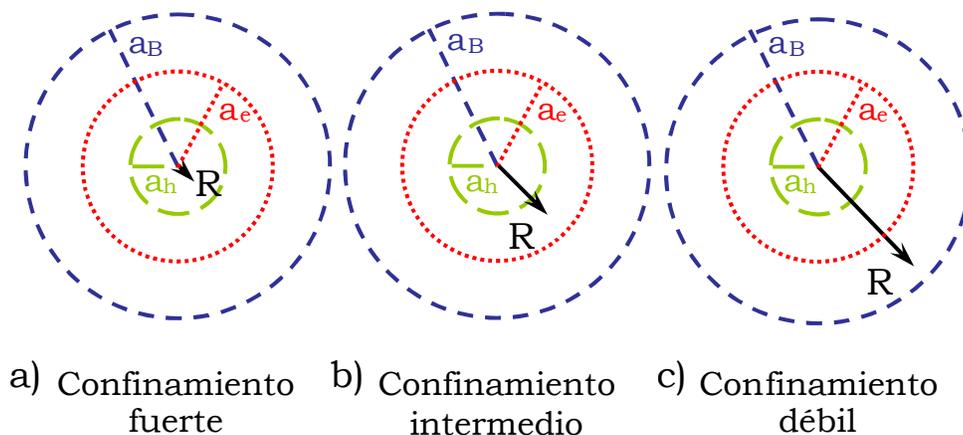
En nuestro caso, las fuentes de excitación fueron un láser de Ar con  $\lambda=488.0$  nm a una potencia de excitación de 20 mW, o bien, un láser de He-Cd con  $\lambda= 325$  nm a una potencia de 10 mW. La radiación emitida por la muestra se enfocó hacia la entrada de un monocromador doble marca 1403-SPEX. La detección se realizó mediante un fotomultiplicador RCA-C31034 enfriado termoelectricamente acoplado a un contador de fotones. Todos los espectros son corregidos automáticamente para eliminar las contribuciones atribuidas al dispositivo de medición.

## IV. MODELOS DE FOTOLUMINISCENCIA EN NANOCÚMULOS DE SILICIO.

Desde el descubrimiento de fotoluminiscencia en silicio poroso (p-Si) [3] se han propuesto numerosos mecanismos para explicar las diferentes observaciones experimentales de luminiscencia en nanocúmulos de silicio (nc-Si). A continuación se detallan las teorías más representativas.

### A. Modelo de confinamiento cuántico (QCE).

Un sistema confinado es aquél en donde la partícula de estudio se encuentra limitada por barreras de potencial. Los efectos de confinamiento cuántico (QCE- *Quantum Confinement Effects*) surgen cuando las dimensiones de confinamiento son del orden de la longitud de onda de la función de onda de la partícula [29]. Si representamos el radio de un nc-Si por  $R$  y lo comparamos con los radios del electrón ( $a_e$ ) y del hueco ( $a_h$ ), y el radio de Bohr del excitón (par electrón-hueco generado)  $a_B = a_e + a_h$ , se pueden distinguir tres regímenes de confinamiento [30], esquematizados en la Figura 4.1.



**Figura 4.1.** Regímenes de confinamiento dependiendo de las relaciones entre los radios:  $a_e$  (electrón),  $a_h$  (hueco),  $a_B$  (Bohr) y  $R$  (nc-Si).

En el caso del confinamiento fuerte (Figura 4.1a), el radio de confinamiento  $R$  es menor a los radios del electrón, del hueco y de Bohr, por lo que se considera al

electrón y al hueco partículas independientes, ambas sujetas al confinamiento. En el caso del confinamiento intermedio (Figura 4.1b),  $a_h < R < a_e$  y  $a_B$ , el hueco interactúa con el electrón por medio de la fuerza coulombiana y el electrón es considerado una partícula confinada. Por último, en el caso del confinamiento débil (Figura 4.1c),  $a_h$  y  $a_e < R < a_B$ , se considera que el par electrón-hueco (excitón) está sujeto al confinamiento. Los radios correspondientes en el caso del silicio cristalino son:  $a_e=3.19$  nm,  $a_h=2.11$  nm y  $a_B= 5.30$  nm <sup>[29]</sup>, por lo que se considera que los efectos de confinamiento dejan de apreciarse para nc-Si con diámetros superiores a 10 nm.

En un semiconductor la consecuencia inmediata del confinamiento cuántico es un incremento en la energía de la brecha prohibida y un incremento en la probabilidad de la recombinación radiativa. Existen varias teorías y métodos de cómputo para calcular la energía del gap óptico de los nc-Si en función de su tamaño (R).

### 1. Aproximación de masa efectiva (EMA).

La aproximación de masa efectiva (*EMA-Effective Mass Approximation*) <sup>[29, 30]</sup> considera barreras de potencial infinitas en la superficie de los nc-Si y bandas de energía parabólicas. Aún cuando es la aproximación más idealizada, es la más utilizada para comparar con valores experimentales de absorción o emisión <sup>[31, 32]</sup>. En el régimen de confinamiento débil se considera al excitón como una cuasipartícula y la cuantización ocurre en el movimiento del excitón (se modifican los grados de libertad de traslación). Resolviendo la ecuación de Schrödinger para el par e-h y asumiendo que la energía Coulombiana es el término dominante, la diferencia en la energía entre el estado base y el primer estado excitado  $\Delta E$  está descrita por la ecuación 4.1:

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \quad (4.1)$$

donde  $M= m_e^* + m_h^*$  es la suma de las masas efectivas del electrón ( $m_e^*$ ) y del hueco ( $m_h^*$ ) y R es el radio del nc-Si.

De esta manera, la energía correspondiente al gap óptico ( $E_{op}$ ) del par electrón-hueco con respecto a la energía del gap óptico del silicio en bulto ( $E_g$ ) es:

$$E_{op} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \quad (4.2)$$

Para el caso de confinamiento intermedio se considera que éste afecta en mayor medida a los electrones, mientras que el movimiento de los huecos estará dominado por la fuerza Coulombiana entre huecos y electrones. Asimismo, se considera que la masa efectiva del electrón es mucho menor que la masa efectiva del hueco. Resolviendo la ecuación de Schrödinger para el electrón confinado, tomando en cuenta estas consideraciones, el cambio en energía para el primer estado excitado es:

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* R^2} \quad (4.3)$$

En este caso, la relación entre  $E_{op}$  y  $E_g$  es:

$$E_{op} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* R^2} \quad (4.4)$$

Cuando se tiene confinamiento fuerte se ignora el término Coulombiano y se considera al electrón y al hueco como partículas independientes en la ecuación de Schrödinger. En este régimen el cambio en energía está dado por:

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \quad (4.5)$$

donde aparece ahora la masa reducida del excitón  $\mu$ :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (4.6)$$

De esta manera,  $E_{op}$  (del electrón y el hueco confinados) se expresa con respecto a  $E_g$  como:

$$E_{op} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \quad (4.7)$$

En general, se espera que las brechas ópticas de los nc-Si se sobreestimen utilizando EMA. Se han realizado algunas comparaciones de  $E_{op}$  calculadas i) por EMA y ii) mediante simulaciones semiempíricas con combinaciones lineales de orbitales moleculares, para nc-Si de diferentes tamaños [33]. Se observaron resultados muy similares para nc-Si con tamaños superiores a 1.5 nm por lo que se estima que EMA es una primera aproximación adecuada para describir la dependencia de  $E_{op}$  con R en nc-Si.

## 2. Aproximación de masa efectiva corregida.

Se ha observado que cuando los nc-Si disminuyen de tamaño la interacción Coulombiana entre electrones y huecos no sólo es significativa, sino que además aumenta [34], por lo que debe ser incluida en el régimen de confinamiento fuerte. Al resolver la ecuación de Schrödinger incluyendo este término así como una energía de correlación entre el electrón y el hueco se obtiene que la energía en función del tamaño R se expresa como [29, 30]:

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786 e^2}{\epsilon_r R} + 0.248 E_R \quad (4.8)$$

donde aparecen la carga del electrón ( $e$ ) y la permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ) en el término Coulombiano y la energía de Rydberg ( $E_R$ ) en el término de correlación. La energía de Rydberg está dada por la Ecuación 4.9, donde  $m_0$  es la masa en reposo del electrón.

$$E_R = \left( \frac{13.606 m_0 \mu}{\epsilon_r^2} \right) eV \quad (4.9)$$

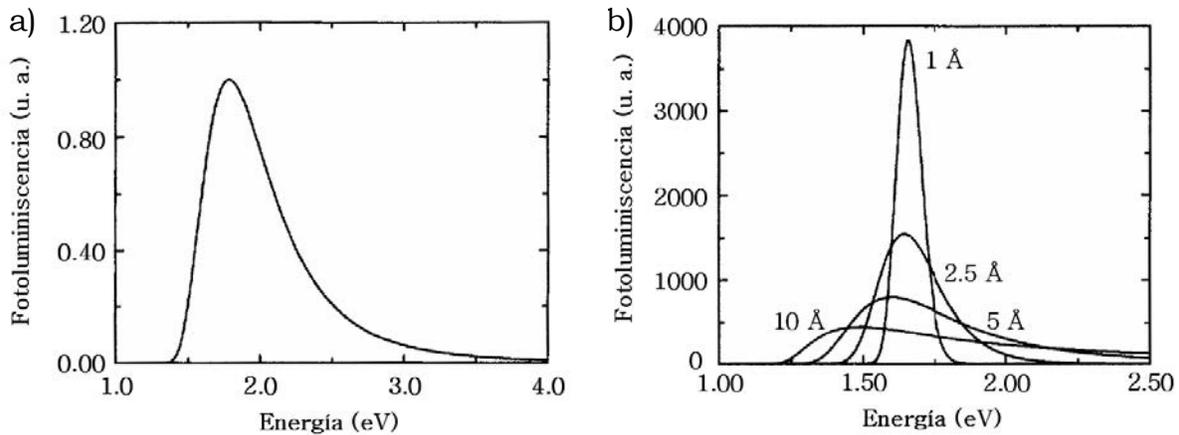
Esto produce una mejor aproximación. Sin embargo, cálculos posteriores [34-36] han incluido hipótesis más adecuadas a la realidad como son: barreras de potencial finitas en la superficie de los nc-Si, funciones de onda que pueden propagarse fuera del diámetro de los nc-Si o bandas de energía no parabólicas. Esto trae como consecuencia que la energía varíe como  $R^{-\delta}$  donde  $1 < \delta < 2$  en el segundo término de la ecuación 4.8.

## 3. Influencia de la distribución de tamaños en la emisión.

La presencia de una distribución de tamaños de nc-Si es inherente a cualquier método de obtención de los mismos. Trabajos previos han demostrado que es razonable suponer una distribución normal de tamaños ( $P_d$ ) alrededor de un diámetro promedio ( $d_0$ ) dada por [29]:

$$P_d = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(d-d_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.10)$$

donde  $d$  es el diámetro de los nc-Si y  $\sigma$  es la desviación estándar.



**Figura 4.2.** a) Espectro de fotoluminiscencia simulado para nc-Si con diámetro promedio de 40 Å y 10% de dispersión en tamaños. b) Efecto de cambiar la desviación estándar de una distribución de tamaños alrededor de  $d_0=50$  Å. (Reproducidos de [28])

Puesto que la relajación de las reglas de selección es mayor en nc-Si de menor tamaño, su eficiencia de recombinación radiativa es mucho mayor que la de nc-Si de diámetros mayores. Esto causa una desviación de la forma gaussiana del espectro de fotoluminiscencia como se muestra en la Figura 4.2a [29]. Esta asimetría es más apreciable cuando el tamaño promedio de los nc-Si disminuye. Cuando aumenta la desviación estándar de la distribución de tamaños, se puede observar un corrimiento del pico principal hacia energías menores acompañado de una disminución en la intensidad de emisión (Figura 4.2b).

#### 4. Influencia de la cristalinidad de los nanocúmulos de silicio.

La emisión fotoluminiscente se ha observado experimentalmente en nc-Si cristalinos y amorfos [31, 32]. La diferencia entre ambas es que para un mismo diámetro de nc-Si, la energía de emisión es mayor en los nanocúmulos cristalinos que en los amorfos. Esto se debe a que las funciones de onda están más localizadas en los nc-Si amorfos por lo que son menos sensibles al efecto de confinamiento [37].

Sin embargo, los nc-Si cristalinos retienen el carácter de semiconductores indirectos hasta dimensiones más pequeñas que los amorfos. La relajación en las reglas de selección que permite las transiciones directas se debe fundamentalmente a la ruptura de la simetría en las funciones de onda al pasar

del sistema macroscópico al nanocúmulo. Por esta razón la probabilidad de que ocurra recombinación radiativa directa aumenta a medida que disminuye el tamaño de los nc-Si cristalinos, o bien, cuando se introducen defectos en su estructura que reducen la simetría [38]. Por lo tanto, se habla de nanocúmulos de gap “cuasidirecto” puesto que, en muchos casos, la recombinación es asistida por fonones [39]. Otra propiedad que se ha relacionado con la simetría es el tiempo de recombinación. En nc-Si con menor simetría se observa mayor eficiencia de emisión debido a que el tiempo de recombinación disminuye [37, 40].

## **B. Luminiscencia ocasionada por defectos.**

La teoría de confinamiento cuántico no puede describir correctamente las observaciones experimentales en donde la influencia de la superficie de los nc-Si (o su interfaz con la matriz) en sus propiedades luminiscentes es significativa [14]. Para tener un panorama más amplio y lograr una descripción correcta de los mecanismos probables de emisión en un sistema de nc-Si embebidos en una matriz dieléctrica se presentan a continuación las teorías que toman en cuenta la influencia de la pasivación superficial de los nc-Si y la emisión atribuida a defectos en la interfaz con la matriz.

### **1. Influencia de la pasivación superficial de nanocúmulos de silicio.**

La configuración de estabilidad de un nanocúmulo de silicio está invariablemente ligada a un proceso de reconstrucción de la superficie donde se busca eliminar los enlaces sueltos. La reconstrucción superficial provoca una distorsión significativa en los enlaces correspondientes a los átomos de la superficie con respecto de los átomos en el centro del nc-Si. Por lo tanto se introducen estados asociados a estos defectos en el gap óptico de los nc-Si [11]. Esto es mucho más evidente en el caso de nc-Si cristalinos que en los amorfos.

Todos los modelos de confinamiento cuántico anteriormente descritos asumen una pasivación completa de la superficie de los nc-Si con enlaces de hidrógeno. Esto implica que no se consideran estados introducidos por defectos superficiales ya que, teóricamente, el gap óptico de un nc-Si pasivado con H antes del proceso

de relajación de la estructura no tiene defectos asociados al proceso de reconstrucción superficial [11].

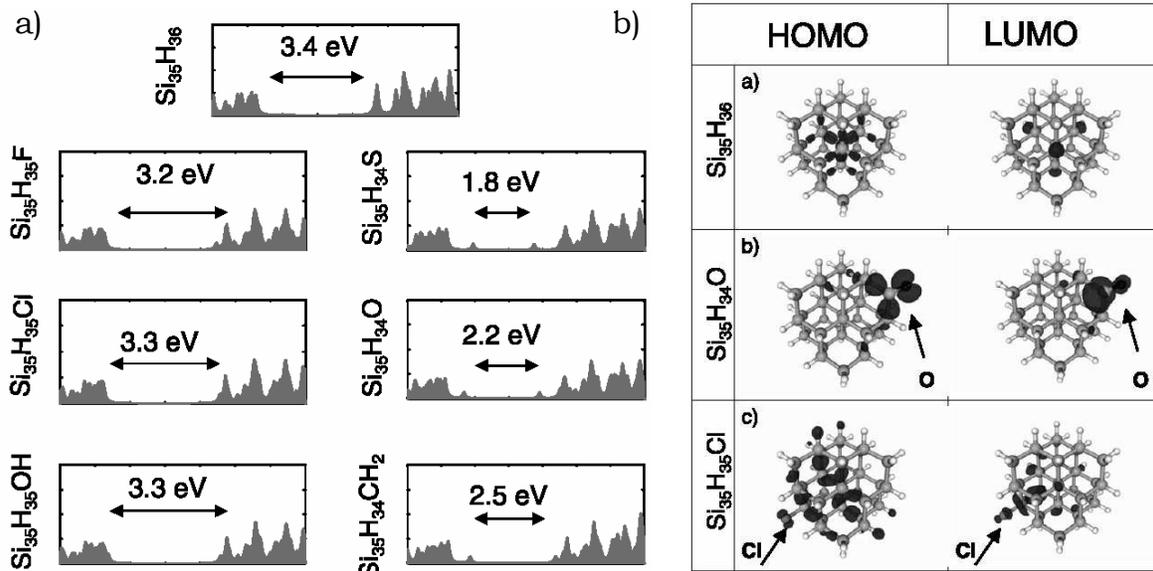
Sin embargo, en la mayoría de los casos se tienen otros enlaces en la superficie de los nc-Si. Además, a medida que el tamaño de los nc-Si disminuye, se incrementa considerablemente la razón superficie/volumen por lo que sus propiedades físicas y químicas están ligadas a la reconstrucción superficial, pasivación y química de la superficie, en general.

Debido a esto, se han realizado numerosas modelaciones moleculares para investigar la influencia de la pasivación superficial en el gap óptico de los nanocúmulos de Si [12-13, 41-43]. Estas simulaciones generalmente calculan la brecha energética entre los orbitales moleculares HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) de nc-Si cristalinos para describir cualitativamente las tendencias del gap óptico, pues el cálculo cuantitativo subestima el valor real de  $E_{op}$  [41].

En general, se ha encontrado que la presencia de grupos pasivantes enlazados mediante un enlace simple reduce muy poco el gap óptico de los nc-Si con respecto al caso de pasivación completa con hidrógeno mientras que pasivantes con enlaces dobles disminuyen considerablemente el tamaño del gap óptico [41]. En la Figura 4.3a se muestra el cálculo teórico de la densidad de estados para nc-Si de 1.1 nm de diámetro en cuya superficie se introducen diferentes pasivantes. En la columna de la izquierda se muestra el efecto de reemplazar un enlace de H por enlaces simples de -OH, -F o -Cl, en cada caso. Se puede observar que el tamaño del gap óptico disminuye muy poco: de 3.4 eV a 3.2 eV en el caso de F y a 3.3 eV en el caso de Cl y OH. En la columna de la derecha se reemplazan dos hidrógenos por enlaces dobles =O, =S o =CH<sub>2</sub>, respectivamente. Contrario al caso anterior, el gap óptico disminuye de 3.4 eV a 2.5 eV en el caso de CH<sub>2</sub>, a 2.2 en el caso de O y hasta casi la mitad (1.8 eV) en el caso de S.

Asimismo, se calculó la densidad de probabilidad de los orbitales HOMO y LUMO de nc-Si con diferentes pasivantes y se observó que la presencia de enlaces dobles en la superficie introduce estados localizados alrededor de ellos. Estos estados localizados son insensibles al tamaño de los nc-Si. Como se muestra en la Figura 4.3b la introducción de un enlace doble de oxígeno produce que la densidad de probabilidad de los orbitales HOMO y LUMO se concentre en la vecindad de éste.

En cambio, con la introducción de cloro no se observa una localización de la densidad de probabilidad de estos orbitales en una zona específica.



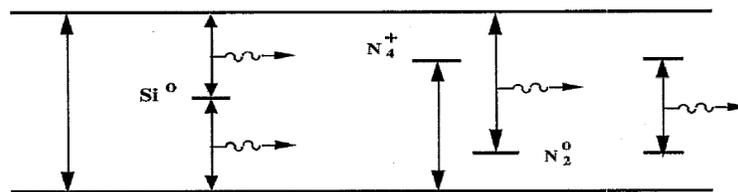
**Figura 4.3.** a) Densidad de estados calculada para nc-Si de 1.1 nm con la introducción de diferentes pasivantes. b) Densidad de probabilidad de HOMO y LUMO comparando la presencia de oxígeno y cloro en la pasivación con hidrógeno. (Reproducidos de [41])

La misma sensibilidad del gap óptico a la presencia de enlaces dobles se presenta con cualquier enlace que distorsione significativamente la hibridación  $sp^3$  de la superficie como el puente Si-O-Si o Si-N-Si. Además, recientemente se ha confirmado que este efecto está relacionado con la introducción de esfuerzos en la superficie, más que con la simetría [42, 12]. De esta manera, se presenta una disminución en el tamaño del gap óptico de los nc-Si mediante la introducción de enlaces superficiales que induzcan mayor distorsión (y por lo tanto mayor tensión), sin importar el elemento o compuesto enlazante. Esta disminución es progresiva con el número de enlaces que se introducen hasta llegar a un valor de saturación [42].

## 2. Defectos relacionados con nitruro de silicio.

Numerosos trabajos han reportado fotoluminiscencia en películas de nitruro de silicio amorfo. Existen tres bandas de emisión comúnmente reportadas alrededor de 1.8 eV (689 nm), 2.3 eV (539 nm) y 3.0 eV (413 nm). Estas bandas se han relacionado fundamentalmente con la presencia de enlaces sueltos de Si o N,

respectivamente. De acuerdo al modelo propuesto [43, 44], éstos enlaces introducen estados localizados en el gap óptico del nitruro de silicio. Las bandas observadas por fotoluminiscencia corresponden a diferentes transiciones entre estados localizados y las bandas de conducción o valencia o entre dos estados localizados. En particular, la emisión alrededor de 2.3 eV se atribuye en todos los casos al enlace suelto de silicio (llamado centro  $K^0$  o  $Si^0$ ) que introduce un estado localizado justo en el centro de la brecha. Por otro lado, los enlaces relacionados con nitrógeno introducen estados localizados cercanos a la banda de conducción ( $N_4^+$ ) y a la banda de valencia ( $N_2^0$ ). La emisión alrededor de 3 eV proviene de la recombinación entre una de las bandas y uno de estos estados como se muestra esquemáticamente en la Figura 4.4. Por otro lado, la recombinación entre estados localizados da lugar a la emisión alrededor de 1.8 eV.



**Figura 4.4.** Esquema de las transiciones responsables de la emisión fotoluminiscente en nitruro de silicio amorfo. (Reproducido de [43])

### 3. Defectos relacionados con óxido de silicio.

Los nanocúmulos de silicio embebidos en una matriz de óxido de silicio ( $SiO_x$ ) o el silicio poroso oxidado son de los sistemas más estudiados [3-5, 9, 14, 16]. Los defectos en la interfaz nc-Si/ $SiO_x$  se han modelado teóricamente [14]. A través de estos estudios se han caracterizado principalmente dos bandas de fotoluminiscencia que no exhiben sensibilidad al tamaño de los nc-Si y sí dependen del tratamiento superficial que se lleve a cabo: exposición al ambiente o tratamiento térmico a temperaturas  $< 700$  °C en diferentes atmósferas como  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$  o Ar. La primera de estas bandas aparece alrededor de 1.8-1.9 eV (688-652 nm) y la segunda entre 2.7-3.1 eV (450-400 nm). La primera se atribuye a la presencia de vacancias de oxígeno en la interfaz nc-Si/ $SiO_x$  [4, 45] mientras que la segunda se ha relacionado con estados en la interfaz de los nc-Si introducidos por la presencia de enlaces Si-O-Si o Si=O [14, 38, 46]. Es importante mencionar que estos defectos son estables aún para tratamientos térmicos hasta temperaturas del orden de los 700 °C.

## **V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En este capítulo se presenta un análisis de las primeras etapas de nucleación y crecimiento de nanocúmulos de silicio (nc-Si) sobre diferentes sustratos y la influencia de las condiciones de depósito (tiempo, presión y dilución en  $H_2$ ) sobre las dimensiones de los nc-Si así como en su densidad (Sección A). Se propone un modelo de crecimiento de nc-Si a partir de este análisis. Después, en la sección B, se realizan estructuras multicapas de nitruro de silicio ( $SiN_x$ ) y nanocúmulos de silicio ( $SiN_x/nc-Si/SiN_x$ ) cuidando que las condiciones de depósito favorezcan la formación de nc-Si de alturas menores a 4 nm entre las barreras de  $SiN_x$  para obtener confinamiento unidimensional (altura). Se mide la fotoluminiscencia de estas estructuras y se analiza en términos del modelo de confinamiento cuántico en la aproximación de la masa efectiva discutido en el capítulo anterior. En la sección C se realizan depósitos de películas delgadas de  $SiN_x$  con nc-Si autogenerados durante el proceso de depósito buscando obtener confinamiento tridimensional en este caso. Se analiza la influencia de las condiciones de depósito en la fotoluminiscencia de estas muestras y nuevamente se discute ésta en términos del modelo de confinamiento cuántico, ahora en tres dimensiones. En la sección D se muestra una comparación de los métodos de depósito de nc-Si presentados en las secciones B y C en términos de la estabilidad de las películas obtenidas y la intensidad de fotoluminiscencia observada.

### **A. Cinética de crecimiento de nanocúmulos de silicio sobre diferentes sustratos.**

#### **1. Estudio de la formación de nanocúmulos de silicio en superficie por microscopía de fuerza atómica.**

Debido a que las propiedades asociadas al confinamiento cuántico en nc-Si dependen en gran medida de su tamaño, dispersión de tamaño, estructura (cristalina o amorfa) y densidad numérica, se requiere controlar el proceso de formación de los mismos. En trabajos anteriores se mostró que el uso de halogenuros de silicio como gases precursores en el proceso de PECVD permite

controlar la dispersión de tamaño y la densidad de los nc-Si [47-49]. Sin embargo, las primeras etapas de nucleación y crecimiento de nc-Si han sido poco estudiadas.

Por lo tanto, se investigó la cinética de crecimiento de nanocúmulos de silicio sobre diferentes sustratos por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) para evaluar la influencia de las condiciones experimentales como son: el tiempo y la presión de depósito, la superficie del sustrato y la dilución en H<sub>2</sub> durante el proceso de depósito. Las condiciones de depósito de las muestras analizadas en esta sección se presentan a continuación.

Para estudiar la influencia del tiempo de depósito en la formación y crecimiento de nc-Si se depositaron muestras con las siguientes condiciones:

Potencia de RF	Presión de la cámara	Temperatura del sustrato	Fr[SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Fr[H <sub>2</sub> ]	Sustratos	Tiempo de depósito
10 W	350 mTorr	200 °C	2 sccm	20 sccm	<b>Silicio Vidrio</b>	<b>30 s 60 s 120 s 600 s</b>

**Tabla 5.1.** Condiciones de depósito utilizadas para observar la influencia del tiempo de depósito en la nucleación y crecimiento de nanocúmulos de silicio.

Para estudiar la influencia del tipo de sustrato y la presión de la cámara en el tamaño y densidad de nc-Si se realizó un depósito simultáneo sobre cuatro diferentes sustratos con los parámetros indicados a continuación:

Potencia de RF	<b>Presión de la cámara</b>	Temperatura del sustrato	Fr[SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Fr[H <sub>2</sub> ]	Sustratos	Tiempo de depósito
10 W	<b>500 mTorr</b>	200 °C	2 sccm	20 sccm	<b>Silicio Cuarzo Vidrio SiN<sub>x</sub></b>	30 s

**Tabla 5.2.** Condiciones utilizadas para observar la influencia de la presión de la cámara y el tipo de sustrato sobre la nucleación y crecimiento de nanocúmulos de silicio.

Finalmente, se analizó la influencia de la dilución en H<sub>2</sub> sobre el tamaño y densidad de nc-Si depositados con las siguientes condiciones:

Potencia de RF	Presión de la cámara	Temperatura del sustrato	Fr[SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Fr[H <sub>2</sub> ]	Sustrato	Tiempo de depósito
10 W	500 mTorr	200 °C	2 sccm	<b>0 sccm</b> <b>20 sccm</b> <b>50 sccm</b> <b>100 sccm</b>	SiN <sub>x</sub>	30 s

**Tabla 5.3.** Condiciones utilizadas para observar la influencia de la dilución en H<sub>2</sub> sobre la nucleación y crecimiento de nanocúmulos de silicio sobre SiN<sub>x</sub>.

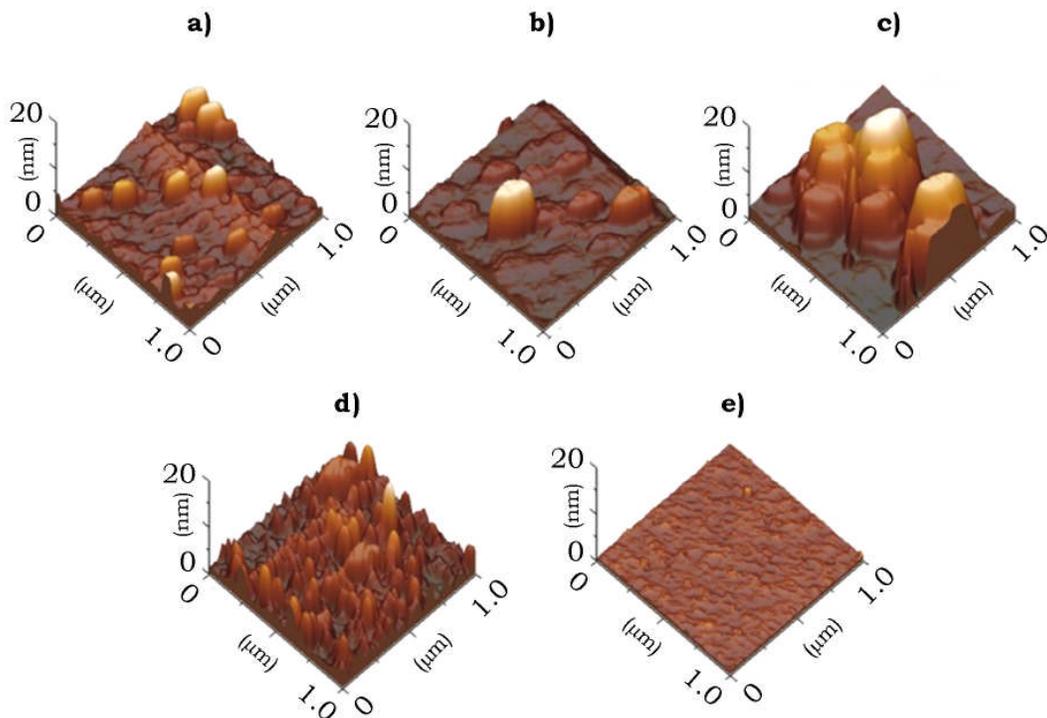
### a) Influencia del tiempo de depósito.

En primera instancia se decidió observar la evolución del crecimiento de nc-Si en función del tiempo de depósito. Para esta primera serie de muestras (Tabla 5.1) se utilizaron sustratos de silicio cristalino tipo n con orientación (100) de alta resistividad (~200 Ω·cm) y vidrio Corning. Cabe recordar que todos los sustratos se limpiaron previamente a su introducción en la cámara de depósito como se especificó en el capítulo III.

Es importante mencionar que en todas las muestras se cubrió una zona del sustrato para tener un área de referencia y el resto fue área de depósito. Se obtuvieron imágenes de topografía por AFM en cinco regiones diferentes de la superficie para verificar la homogeneidad en la distribución de nc-Si. Para las medidas de tamaño y altura promedio se midió la sección transversal de los nc-Si con el software WinSPM Version 407 (.22). Se realizó una estadística de entre 30 y 80 partículas en las diferentes regiones analizadas. También se midió la densidad de partículas por cm<sup>2</sup> contando el número de partículas en diferentes imágenes. En el caso del sustrato de vidrio, el contraste permitió el uso del software para realizar el recuento de partículas. En todos los demás casos se seccionaron las imágenes de 1 μm × 1 μm y de 0.5 μm × 0.5 μm para contar manualmente las partículas presentes en cada sección. Nuevamente se realizó una estadística con las densidades medidas en las cinco diferentes regiones observadas en cada caso.

La imagen de AFM de la Figura 5.1a muestra que durante los primeros 30 segundos de crecimiento se forman islas de forma ovalada con secciones

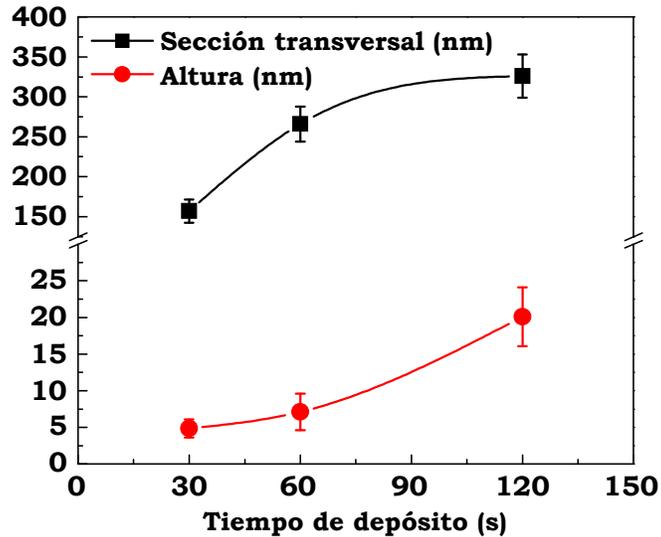
transversales promedio de  $150 \text{ nm} \times 80 \text{ nm}$ . Después de un minuto de depósito (Figura 5.1b) estas islas incrementan sus dimensiones a  $270 \text{ nm} \times 135 \text{ nm}$  manteniendo su forma inicial. Sin embargo, a partir de 120 segundos de depósito (Figura 5.1c), las islas ovaladas comienzan a coalescer y aparecen columnas circulares en medio de ellas. La Figura 5.1d muestra una segunda etapa de crecimiento dominada por cúmulos circulares en la superficie con un diámetro promedio de  $85 \text{ nm}$ . Este crecimiento circular tiene lugar sobre una primera capa compuesta por las islas ovaladas observadas en un principio. Algunas de las crestas planas ovaladas aún pueden observarse entre los cúmulos circulares. Es importante notar que la forma y tamaño de los nanocúmulos que crecieron directamente sobre el sustrato cristalino es muy diferente a la de los nanocúmulos que crecieron sobre las islas ovaladas. Se incluye una imagen representativa de la superficie del sustrato de silicio como referencia (Figura 5.1e).



**Figura 5.1.** Imágenes de AFM mostrando las primeras etapas de crecimiento de nc-Si sobre sustrato de silicio cristalino para los primeros a) 30 s, b) 60 s, c) 120 s y d) 600 s. Se incluye una imagen representativa del sustrato de silicio e).

En la gráfica de la Figura 5.2 se puede observar que el crecimiento de los nc-Si directamente sobre el sustrato de silicio ocurre preferentemente en la dirección de

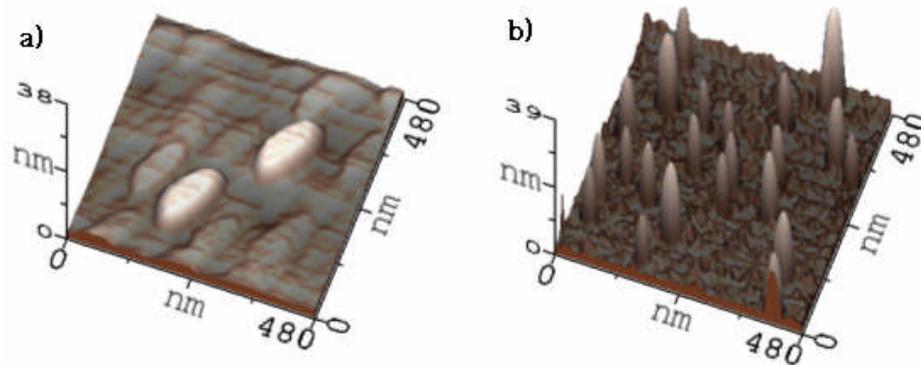
la superficie ya que la sección transversal de los óvalos es alrededor de un orden de magnitud mayor que la altura de los nc-Si.



**Figura 5.2.** Comparación entre la evolución de la sección transversal y la altura de los nc-Si formados sobre sustrato de silicio en los primeros 120 s de crecimiento.

#### **b) Influencia de la superficie del sustrato y la presión de depósito.**

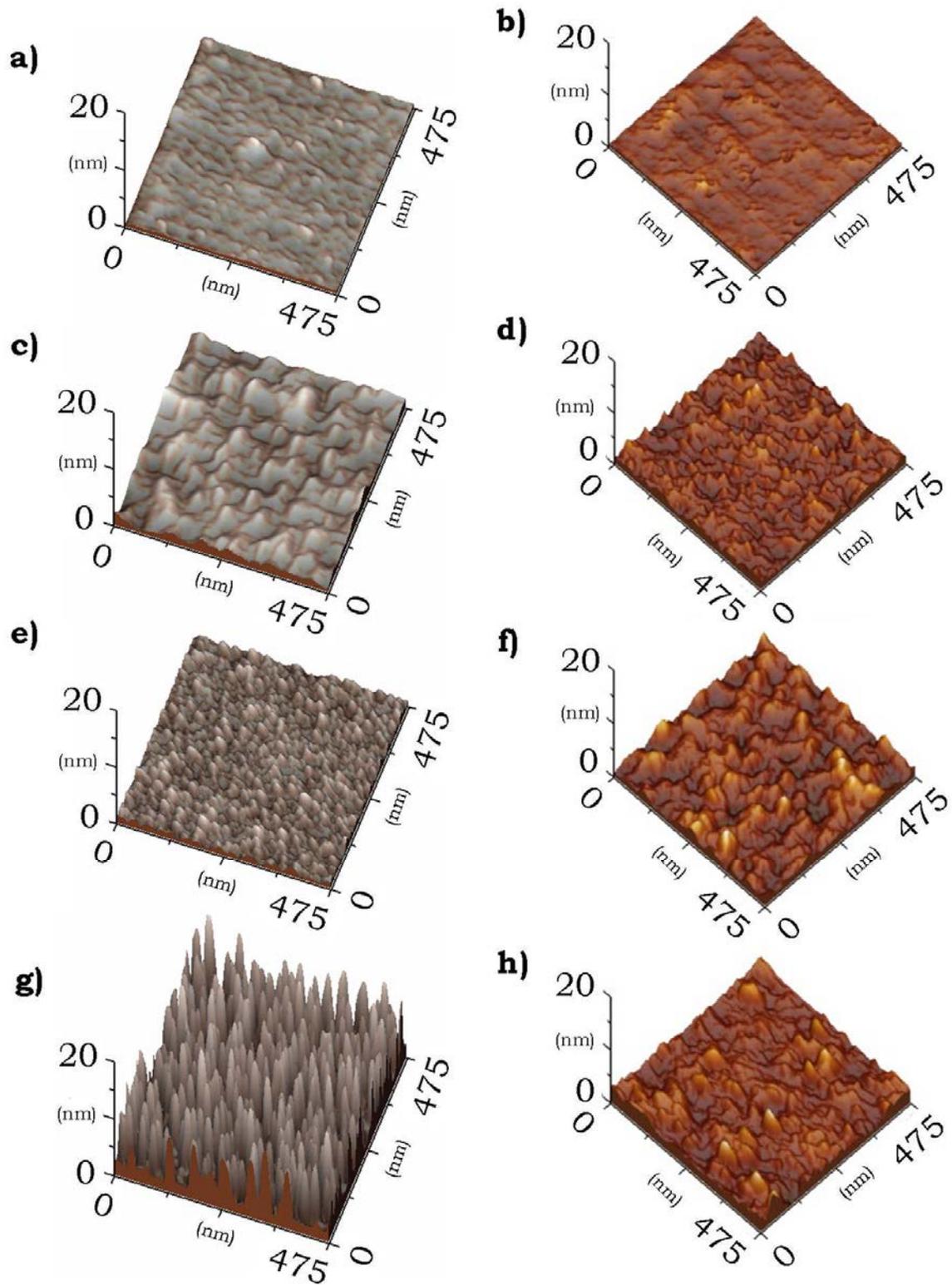
A partir de la observación de los diferentes crecimientos obtenidos en función del tiempo de depósito sobre un mismo sustrato (silicio), se investigó la morfología superficial de los nc-Si crecidos simultáneamente en sustrato de vidrio Corning con las condiciones especificadas en la Tabla 5.1. En la Figura 5.3 se puede observar nuevamente la diferencia en forma y tamaño de los nc-Si crecidos en una y otra superficie durante los primeros 30 s. Mientras que los nc-Si que se forman sobre silicio tienen forma ovalada y plana, los nc-Si formados sobre vidrio tienen forma circular, son de menor diámetro (~35 nm) y su altura (~17 nm) es alrededor de 4 veces mayor que en silicio. Esto indica que el crecimiento columnar es favorecido sobre vidrio mientras que para el caso del sustrato de silicio ocurre en la dirección de la superficie. Además, cabe notar que la densidad de cúmulos en la superficie del sustrato es casi un orden de magnitud mayor en vidrio ( $1.21 \times 10^{10}$  cúmulos/cm<sup>2</sup>) que en silicio ( $1.57 \times 10^9$  cúmulos/cm<sup>2</sup>).



**Figura 5.3.** Imágenes de AFM de las muestras depositadas simultáneamente por 30 s sobre a) silicio cristalino y b) vidrio Corning.

Posteriormente, se decidió investigar el efecto de la presión de depósito sobre la forma y densidad de los nanocúmulos de silicio formados en distintas superficies. Para tal efecto, se realizó un depósito simultáneo sobre cuatro diferentes sustratos: silicio cristalino, vidrio Corning, cuarzo y una película de nitruro de silicio amorfo ( $\text{SiN}_x$ ) de aproximadamente 150 nm depositada sobre un sustrato de silicio. Las condiciones de depósito se indican en la Tabla 5.2.

En la Figura 5.4 se pueden observar las distintas morfologías que se obtuvieron. Se puede apreciar inmediatamente que el tamaño de los nc-Si formados en la superficie del silicio cristalino (Figura 5.4a) es mucho menor que en el caso de las muestras depositadas a 350 mTorr (Figura 5.3a), si bien, su forma sigue siendo ovalada. El crecimiento sobre vidrio (Figura 5.4g) sigue siendo columnar con cúmulos circulares. Sin embargo, se puede apreciar un aumento significativo en la densidad de nc-Si sobre la superficie en comparación con la muestra depositada a 350 mTorr (Figura 5.3b). Para el caso del nitruro de silicio (Figura 5.4e), se obtiene una densidad similar a la muestra depositada simultáneamente sobre vidrio, pero con nanocúmulos de menor tamaño, y en el caso del sustrato de cuarzo (Figura 5.4c), se observan cúmulos ovalados pero de mayor tamaño y de mayor altura que los de la muestra depositada simultáneamente sobre silicio. Las imágenes de topografía de los sustratos de silicio, cuarzo,  $\text{SiN}_x$  y vidrio se incluyen en las Figuras 5.4b, 5.4d, 5.4f y 5.4h, respectivamente.



**Figura 5.4.** Imágenes de AFM de las muestras depositadas simultáneamente por 30 s, a 500 mTorr sobre a) silicio cristalino, c) cuarzo, e) nitruro de silicio y g) vidrio Corning. La topografía de los sustratos de b) silicio cristalino, d) cuarzo, f) nitruro de silicio y h) vidrio Corning sin depósito se muestra como referencia.

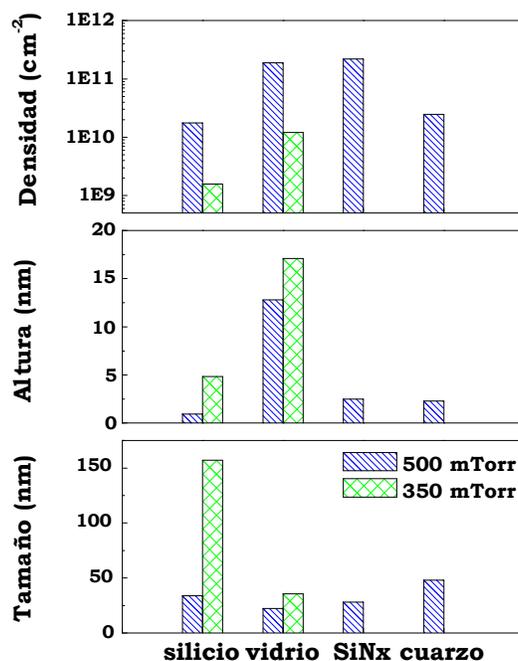
En la Tabla 5.4 se muestran las rugosidades promedio ( $R_{prom}$ ) de las zonas correspondientes al sustrato y al depósito, respectivamente, para las muestras depositadas a 500 mTorr así como las dimensiones promedio de los nc-Si que se forman sobre la superficie en cada caso. La rugosidad promedio se midió utilizando el software WinSPM Version 407 (.22). Este software utiliza la siguiente relación para determinar  $R_{prom}$ :

$$R_{prom} = \frac{1}{S_0} \int_0^{X_{max}} \int_0^{Y_{max}} |f(x, y) - Z_0| dx dy \quad (5.1)$$

donde  $f(x, y)$  es la altura en cada punto de la imagen,  $Z_0$  es la altura promedio en la imagen y  $S_0$  es el área de la imagen de longitud  $X_{max}$  y ancho  $Y_{max}$ .

Sustrato	$R_{prom}$ Sustrato	$R_{prom}$ Depósito	Altura nc-Si	Tamaño nc-Si
Silicio	0.8 nm	0.4 nm	1.0 nm	32 nm
Cuarzo	0.9 nm	1.1 nm	2.3 nm	50 nm
SiN <sub>x</sub>	1.2 nm	2.1 nm	2.5 nm	28 nm
Vidrio	2.3 nm	4.15 nm	12.8 nm	22 nm

**Tabla 5.4.** Medidas de rugosidad promedio en las zonas del sustrato y del depósito y dimensiones de los nc-Si formados en muestras crecidas simultáneamente a 500 mTorr.



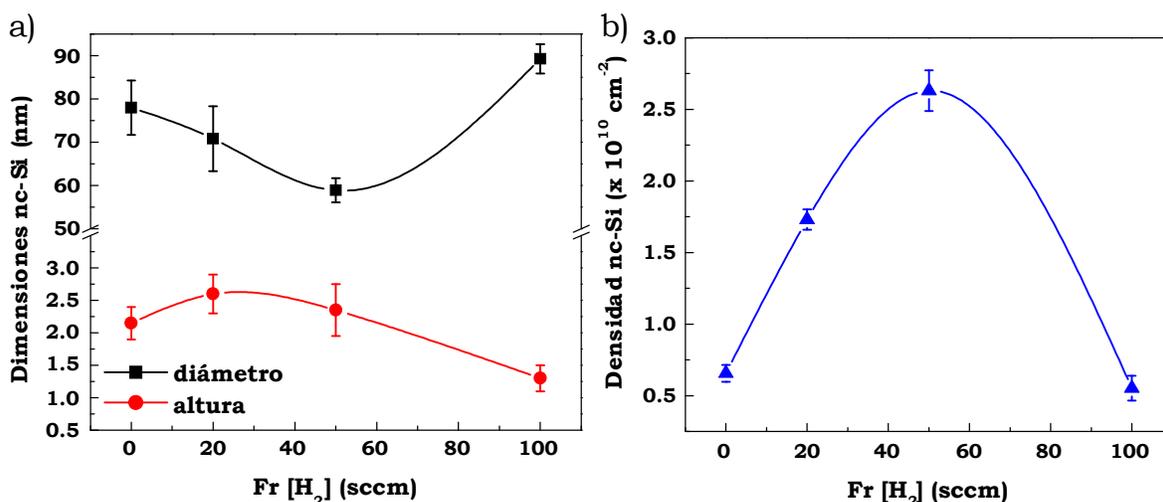
**Figura 5.5.** Gráficas comparando tamaño promedio, altura promedio y densidad promedio de nc-Si formados sobre diferentes sustratos y con diferentes presiones de depósito.

En la Figura 5.5 se muestra una comparación del tamaño promedio, la altura promedio y la densidad promedio de nanocúmulos sobre los distintos sustratos. También se incluyen los datos correspondientes para las muestras depositadas a 350 mTorr. Los efectos del incremento de la presión de depósito fueron: disminuir las dimensiones de los nc-Si y aumentar significativamente su densidad.

### c) Influencia de la dilución en H<sub>2</sub> durante el proceso de depósito.

Por último, se investigó la influencia de la dilución en H<sub>2</sub> durante el proceso de PECVD por lo que en esta serie de muestras se utilizaron diferentes tasas de flujo másico de hidrógeno como se muestra en la Tabla 5.3. El sustrato elegido fue SiN<sub>x</sub> por ser el de mayor interés para este trabajo.

Nuevamente por AFM, se midió el tamaño y altura de nc-Si en diferentes zonas de depósito. En la Figura 5.6a se puede observar la influencia de la dilución en H<sub>2</sub> sobre las dimensiones promedio de los nc-Si crecidos sobre SiN<sub>x</sub>. Claramente se muestra que el mínimo en el tamaño promedio se alcanza cuando Fr[H<sub>2</sub>]=50 sccm. Por otra parte, la altura promedio llega a su máximo en 20 sccm y disminuye conforme aumenta la dilución en H<sub>2</sub>. Cabe notar que la mayor densidad de nc-Si también se alcanza a una dilución de 50 sccm (Figura 5.6b). Por otra parte, la altura promedio llega a su máximo en 20 sccm y disminuye conforme aumenta la dilución en H<sub>2</sub>.



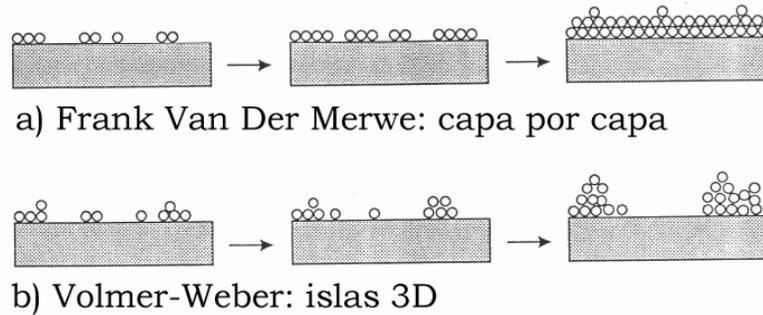
**Figura 5.6.** Influencia de la dilución en H<sub>2</sub> sobre a) dimensiones promedio y b) densidad promedio de nc-Si crecidos sobre SiN<sub>x</sub>.

## **2. Discusión y modelo de crecimiento de nanocúmulos de silicio sobre distintas superficies en función de las condiciones de depósito.**

En esta sección se observó que el crecimiento de nc-Si sobre superficies diferentes tiene lugar en forma de islas que crecen con el tiempo de depósito y, por ende, se observa una coalescencia de estas islas conforme aumenta el tiempo de depósito. Para depósitos realizados simultáneamente sobre diferentes sustratos se presentan diferencias significativas en la forma, tamaño y densidad de nc-Si que indica una influencia marcada del tipo de superficie sobre la cual se realiza el depósito en la nucleación y crecimiento de los nc-Si. Por ejemplo, el crecimiento de nc-Si se da preferentemente en la dirección de la superficie en el caso del sustrato de silicio y es columnar en el caso del sustrato de vidrio. El aumentar la presión de la cámara disminuye apreciablemente las dimensiones de los nc-Si formados en la superficie (independientemente del sustrato utilizado) y aumenta la densidad de partículas/cm<sup>2</sup>. Finalmente, el tamaño lateral de los nc-Si disminuye, alcanza un mínimo y luego aumenta conforme se incrementa la dilución en H<sub>2</sub> utilizada en los depósitos. Por otro lado, tanto la altura de los nc-Si como la densidad observada aumentan, alcanzan un máximo y luego disminuyen. Esto indica que existe una dilución en H<sub>2</sub> óptima que permite minimizar las dimensiones de los nc-Si (y en especial su altura) y maximizar el número de nc-Si por unidad de área.

El proceso de crecimiento a partir de la adsorción de especies en fase gaseosa se puede resumir del siguiente modo [50]: Las especies adsorbidas en fase gaseosa se difunden a través de la superficie del sustrato y se unen entre sí para formar cúmulos (fase de nucleación). Posteriormente los cúmulos (núcleos) crecen para formar islas, ya sea porque se agregan más radicales en fase gaseosa o por la unión de cúmulos adyacentes. Finalmente, las islas se unen entre sí (coalescencia) para formar la película. Si la coalescencia es uniforme en toda la superficie del sustrato de tal manera que se produce un crecimiento continuo que conduce a la adición sucesiva de monocapas bidimensionales se tiene un crecimiento tipo epitaxial o de Frank Van Der Merwe. En cambio, si el crecimiento

se inicia con la formación de islas tridimensionales se tiene un crecimiento de tipo Volmer-Weber. En la Figura 5.7 se ilustran ambos tipos de crecimiento.



**Figura 5.7.** Representación esquemática de los tipos de crecimiento a) Frank Van Der Merwe y b) Volmer-Weber. (Reproducidos de [50]).

Una posible explicación a los distintos tipos de nucleación y crecimiento de nc-Si observados por AFM tiene su origen en tres condiciones principales: la química introducida por los precursores de silicio clorados, la densidad de centros de nucleación generados principalmente por la interacción del hidrógeno atómico con la superficie y la afinidad química de las especies en fase gaseosa con la superficie de crecimiento. Puesto que la temperatura de depósito fue la misma en todos los procesos de depósito (200 °C) se considera que la adsorción y movilidad de la especie (en fase gaseosa) sobre el sustrato estuvo sujeta a la mismas condiciones térmicas en todos los casos. Una vez que las especies precursoras de silicio en fase gaseosa se difunden hacia el sustrato, las reacciones sobre la superficie dependen de la afinidad química de estas especies con la zona de crecimiento, para una temperatura dada.

Se ha observado que el uso de diclorosilano como gas precursor en el proceso de PECVD favorece la obtención de enlaces terminales de Si-Cl en la superficie ya que estos enlaces son mucho más estables (4.75 eV) que los enlaces Si-H (3.4 eV) o Si-Si (2.4 eV) [49, 51]. Por lo tanto, el hidrógeno atómico que colisiona con la zona de crecimiento rompe preferentemente los enlaces Si-Si dejando enlaces sueltos y enlaces Si-H que actúan como centros de nucleación donde se pueden incorporar las especies precursoras de Si en fase gaseosa.

De esta manera se puede explicar el crecimiento “semi-epitaxial” para el sustrato de silicio, ya que la densidad de centros de nucleación producidos por la ruptura preferente de enlaces Si-Si sobre esta superficie es mayor que en los demás

sustratos. Al haber una densidad mayor de islas de silicio sobre esta superficie se provoca una mayor coalescencia de las mismas lo que produce un crecimiento “continuo” tipo Frank Van Der Merwe. De esta manera también se puede explicar que la rugosidad promedio del depósito sobre silicio fuera la mínima.

Para el caso de los sustratos de cuarzo,  $\text{SiN}_x$  y vidrio, la presencia de enlaces Si-Si sobre la superficie compite con otros enlaces más estables como pueden ser Si-Cl, Si-N o Si-O. Por lo tanto, la densidad de centros de nucleación depende de la pasivación de la superficie de crecimiento. El crecimiento columnar ocurre cuando las especies precursoras de silicio en fase gaseosa se incorporan preferentemente unas sobre otras debido a la presencia de enlaces terminales estables sobre la superficie que reduce la densidad de centros de nucleación. Además los radicales  $\text{SiCl}_x$  presentan muy poca movilidad superficial a la temperatura de depósito empleada por lo que el crecimiento en forma de islas (tipo Volmer-Weber) se ve favorecido con el uso de precursores clorados de silicio. Estas columnas crecen lateralmente con el tiempo de depósito mediante la incorporación paulatina de otros radicales precursores de Si en fase gaseosa.

El aumento de la presión de la cámara tiene dos contribuciones principales: aumenta la densidad de radicales precursores de silicio en fase gaseosa y aumenta la cantidad de hidrógeno atómico que interacciona con la superficie de crecimiento. Al incrementar la cantidad de hidrógeno atómico también se incrementa la ruptura de enlaces débiles o meta-estables aumentando los sitios de nucleación sobre los distintos sustratos. Esto incrementa, a su vez, el número de nc-Si que crece sobre la superficie ya que también hay mayor cantidad de radicales precursores de silicio que se incorporan en los centros de nucleación. Por lo tanto, se explica el aumento significativo en la densidad de nc-Si sobre los distintos sustratos cuando la presión de depósito aumenta a 500 mTorr. Por otro lado, al aumentar el número de centros de nucleación, disminuye el crecimiento columnar ya que los radicales precursores de Si en fase gaseosa pueden incorporarse directamente a la superficie y no sólo apilarse unos sobre otros o agregarse lateralmente a las islas ya formadas, explicando así la disminución en las dimensiones de los nc-Si al aumentar la presión.

Similarmente al aumento de presión en la cámara, el aumento de la dilución en  $\text{H}_2$  incrementa el número de enlaces sueltos producidos en la superficie por el

hidrógeno atómico. Con el aumento del hidrógeno también se extrae más cloro ya que los precursores  $\text{SiH}_x\text{Cl}_y$  son inestables y se combinan con el hidrogeno atómico en forma gaseosa produciendo  $\text{HCl}$  [51]. Esto provoca una disminución de enlaces Si-Cl permitiendo de esta manera la formación de más centros de nucleación sobre la superficie. A medida que el número de centros de nucleación aumenta y el número de enlaces terminales Si-Cl disminuye, también disminuye la altura de las islas de silicio formadas sobre la superficie ya que las especies en fase gaseosa pueden depositarse en otras zonas de crecimiento, hasta alcanzar un máximo en la densidad de nc-Si. A partir de este punto, al aumentar la dilución en  $\text{H}_2$ , los nc-Si depositados comienzan a coalescer por lo que la densidad superficial disminuye y sus dimensiones laterales aumentan. Por lo tanto, existe una dilución óptima que permite obtener una máxima densidad de nc-Si sobre la superficie con las dimensiones más pequeñas posibles (antes de que las islas coalescan) que podrían dar lugar a efectos de confinamiento.

Cabe mencionar que se ha observado la formación de nc-Si en la zona del plasma en procesos PECVD que se depositan directamente sobre el sustrato [47, 48]. Puesto que las condiciones de depósito (potencia de RF 5-30 W, presión de la cámara 1 Torr) y el tipo de reactor de PECVD (acoplamiento capacitivo, placas paralelas, separación de 4.5 cm) que ha sido utilizado en estos trabajos es muy similar a las empleadas en este trabajo de tesis, no se descarta la posibilidad de que se puedan generar nc-Si en la fase gaseosa. Sin embargo, esto depende muy sensiblemente del producto Pd (presión de la cámara por distancia entre los electrodos), por lo cual se necesitarían estudios de dispersión de luz en el plasma para corroborar esta hipótesis.

## **B. Fotoluminiscencia de estructuras multicapas de nitruro de silicio y nanocúmulos de silicio.**

El principal interés de realizar estructuras multicapas de nanocúmulos de silicio con barreras de nitruro de silicio se debe a que mediante los parámetros de depósito se puede obtener un control adecuado sobre la altura de los nc-Si y su densidad, como se observó en la sección anterior. Cuando la altura de los nc-Si es menor de 4 nm se puede tener confinamiento fuerte en la dirección perpendicular a la superficie de crecimiento y esto puede dar origen a emisión fotoluminiscente en el intervalo visible del espectro electromagnético. Sin embargo, como se explicó anteriormente, la pasivación de la superficie de los nc-Si también juega un papel preponderante en las características de la emisión [15, 52], por lo que las interfaces de las multicapas deben tener el mínimo posible de defectos y/o enlaces sueltos para minimizar los centros de recombinación no radiativa.

### **1. Depósito y caracterización de estructuras multicapas SiN<sub>x</sub>/nc-Si/SiN<sub>x</sub>.**

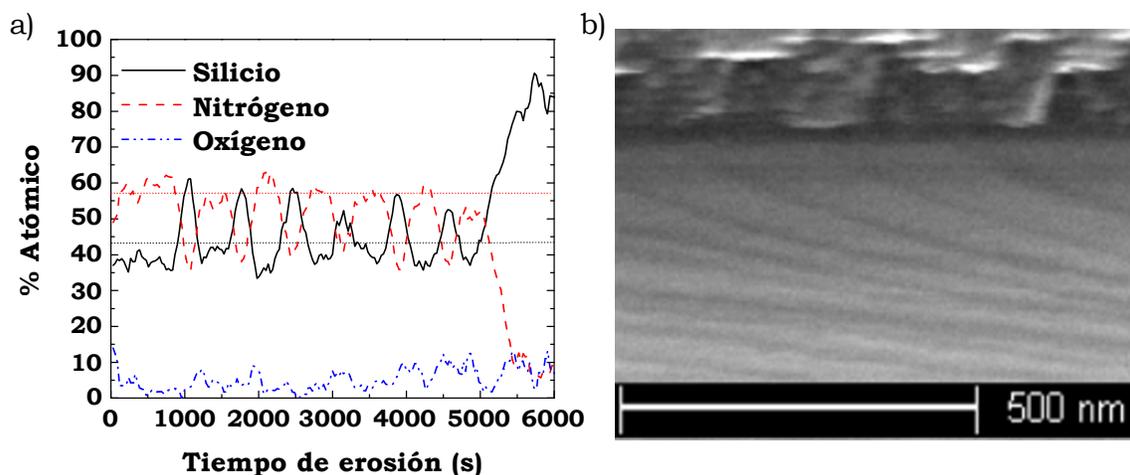
Para la primera estructura multicapas se realizaron 6 ciclos de SiN<sub>x</sub>/nc-Si. Las condiciones de depósito del SiN<sub>x</sub> fueron seleccionadas con base en un estudio previo [17] para obtener un nitruro con características cercanas al estequiométrico (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Por otro lado, las condiciones de depósito de los nc-Si se escogieron similares a las de la muestra ilustrada en la figura 5.4e donde la densidad de nc-Si sobre la superficie fue de  $2.2 \times 10^{11}$  partículas/cm<sup>2</sup> y su altura promedio fue de 2.5 nm.

En la Tabla 5.5 se muestra el resto de los parámetros utilizados. El tiempo de depósito se eligió de forma que el espesor estimado de las barreras de SiN<sub>x</sub> fuera de ~10 nm y las “capas” de nc-Si fueran de ~2.5 nm. Para finalizar, se depositó una última capa de SiN<sub>x</sub> durante 2 minutos. El espesor total de la estructura multicapas medido por perfilometría fue de 114.8 nm. Su índice de refracción efectivo, suponiendo que se tiene un material transparente a 632.8 nm (i.e.  $k=0$ ), fue de 2.16.

SiN <sub>x</sub>	Potencia = 30 W Presión = 350 mTorr Temperatura = 200 °C	Fr[SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] = 2 sccm Fr[Ar] = 50 sccm Fr[NH <sub>3</sub> ] = 5 sccm	Tiempo = 60 s
nc-Si	Potencia = 10 W Presión = 500 mTorr Temperatura = 200 °C	Fr[SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] = 2 sccm Fr[H <sub>2</sub> ] = 20 sccm	Tiempo = 30 s

**Tabla 5.5.** Condiciones utilizadas para el depósito de nitruro de silicio (SiN<sub>x</sub>) y nanocúmulos de silicio (nc-Si) en una estructura multicapas de 6 ciclos.

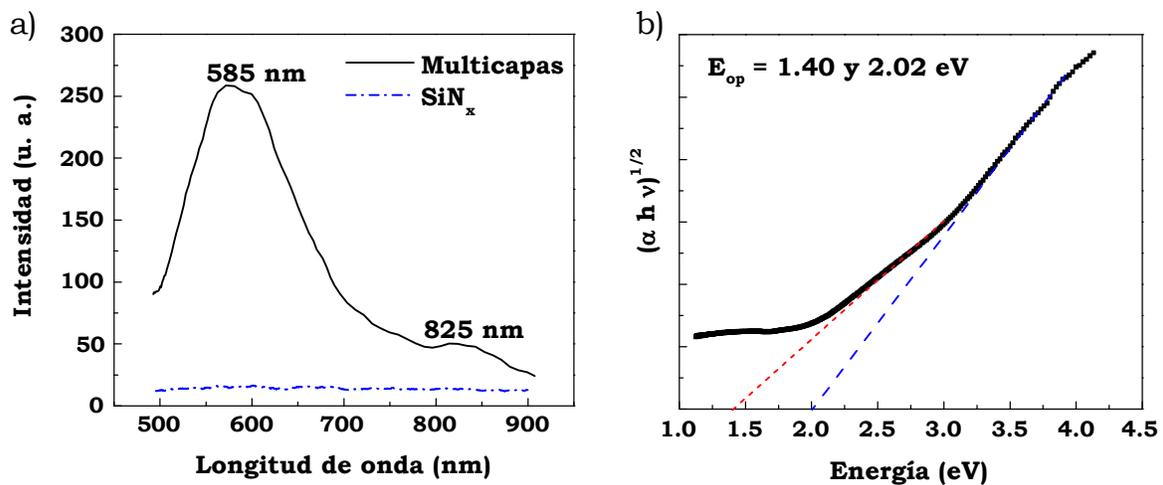
La Figura 5.8a muestra un perfil de XPS donde se analiza la composición de la estructura multicapas. Para este análisis se erosionó la superficie de la muestra en intervalos de 30 segundos con un haz de iones de Ar de 1 μA y 3 kV. Se pueden observar las zonas enriquecidas en silicio correspondientes a los nc-Si y las zonas correspondientes al SiN<sub>x</sub>. Asimismo, se puede apreciar un contenido de oxígeno de alrededor del 10%, sobretodo en las capas más cercanas al sustrato. Esto puede deberse al óxido nativo que se forma en la superficie del sustrato de silicio, aún después de su limpieza y ataque en solución “P”. Por otro lado, se obtuvo una micrografía por SEM de la sección transversal de la muestra (Figura 5.8b) que confirma la estructura multicapas.



**Figura 5.8.** a) Perfil de concentraciones atómicas obtenido por XPS. Las líneas punteadas horizontales corresponden a la composición del Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. b) Sección transversal obtenida por SEM de una estructura multicapas SiN<sub>x</sub>/nc-Si/SiN<sub>x</sub>.

A continuación se muestra la fotoluminiscencia (PL) a temperatura ambiente de la muestra depositada sobre silicio sin ningún tratamiento (Figura 5.9a). La excitación se realizó con un láser de Argón ( $\lambda=488.0$  nm) a una potencia de 20 mW. Para observar la posible contribución de las barreras de SiN<sub>x</sub> a la PL de la

estructura multicapas, se depositó una capa de  $\text{SiN}_x$  bajo las mismas condiciones especificadas en la Tabla 5.5 durante 12 min y se obtuvo un espesor de 103.5 nm. Asimismo, se midió la absorción de la estructura multicapas depositada sobre sustrato de vidrio Corning en el rango UV-visible. Puesto que la transmisión observada se encontraba entre el 90% y el 100%, se considera que la reflexión introduce un error menor al 10% en las medidas. A partir de los datos de absorción se realizó una gráfica de Tauc (Figura 5.9b) para determinar la energía del gap óptico ( $E_{op}$ ) de la estructura multicapas como se describió en la Ecuación 3.3. La brecha óptica de la referencia de  $\text{SiN}_x$  obtenida también a partir de una gráfica de Tauc fue de 4.87 eV.

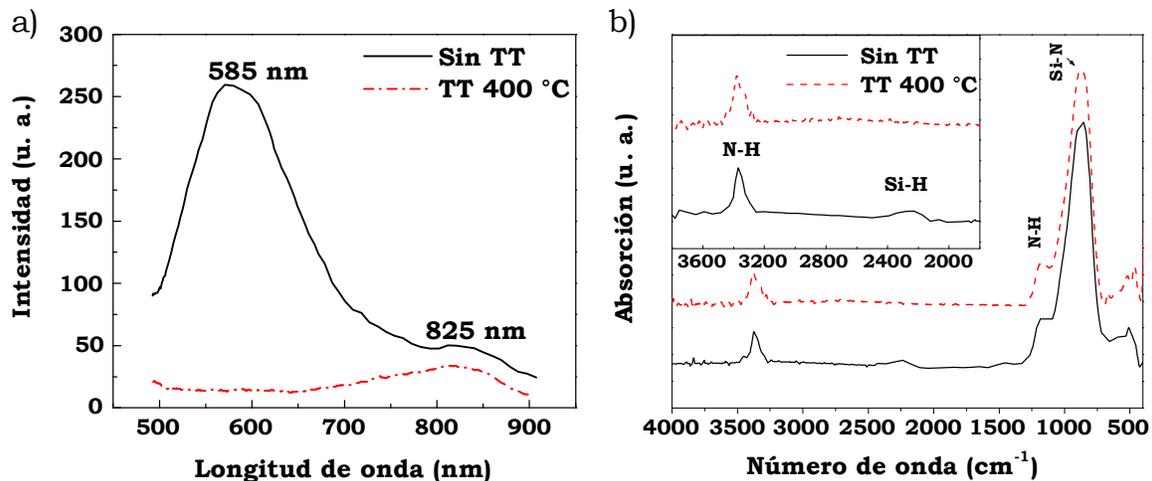


**Figura 5.9.** a) Fotoluminiscencia de una estructura multicapas  $\text{SiN}_x/\text{nc-Si}/\text{SiN}_x$  de 6 ciclos y una capa de referencia de  $\text{SiN}_x$ . b) Gráfica de Tauc de la estructura multicapas.

En la Figura 5.9a se puede ver que la emisión de la estructura multicapas tiene dos bandas centradas en 585 nm (2.12 eV) y 825 nm (1.50 eV). Estas bandas pueden ser atribuidas a la presencia de nc-Si en la estructura ya que para la matriz de  $\text{SiN}_x$  no se observó emisión en el intervalo estudiado. Por otro lado, en la Figura 5.9b se pueden distinguir dos bordes de absorción en la muestra correspondientes a energías de 2.0 eV y 1.4 eV.

## 2. Influencia de la pasivación superficial en la fotoluminiscencia de estructuras multicapas $\text{SiN}_x/\text{nc-Si}/\text{SiN}_x$ .

Para investigar los posibles mecanismos que originan la PL de la estructura multicapas se le realizó un tratamiento térmico (TT) a 400 °C por 1 hora en vacío. De esta manera se puede estudiar la influencia del hidrógeno en la pasivación superficial de los nc-Si, ya que a esa temperatura se espera que se rompan los enlaces Si-H y que haya efusión de hidrógeno de la muestra. A fin de corroborar esto, se realizó un análisis por FTIR de la estructura multicapas antes y después del tratamiento térmico.



**Figura 5.10.** Espectros de a) fotoluminiscencia y b) absorción infrarroja de la estructura multicapas de 6 ciclos antes y después de tratamiento térmico a 400 °C por 1 h en vacío.

Se puede observar que después del tratamiento térmico, la banda de PL alrededor de 585 nm desaparece y la banda alrededor de 825 nm disminuye su intensidad (Figura 5.10a). Esto se acompaña de una disminución por debajo del límite de detección ( $\sim 1\%$ ) de los enlaces Si-H en la región de 2160–2220  $\text{cm}^{-1}$  como se puede apreciar en el inserto de la Figura 5.10b. También hay una muy ligera disminución de los enlaces N-H en los picos alrededor de 1175  $\text{cm}^{-1}$  y 3360  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los modos de doblamiento (“*bending*”) y estiramiento (“*stretching*”), respectivamente [17, 23]. Por lo tanto, se puede inferir que existen numerosos enlaces sueltos, sobretodo en la superficie de los nc-Si y las interfaces  $\text{SiN}_x/\text{nc-Si}$ , después del tratamiento térmico.

Buscando mejorar desde un inicio la pasivación por hidrógeno de las interfaces SiN<sub>x</sub>/nc-Si, se depositó una nueva estructura multicapas de 36 ciclos aumentando el flujo de H<sub>2</sub> a 100 sccm durante el depósito de los nc-Si. En este caso se utilizó una dilución en Argón de 50 sccm durante ambos procesos para facilitar la descarga (pues el H<sub>2</sub> es un gas dieléctrico que dificulta el inicio de la descarga a bajas potencias de RF). Sin embargo, el Ar puede generar centros de nucleación adicionales a los creados por hidrógeno atómico lo que afecta la coalescencia de las islas de silicio, por lo que probablemente los nc-Si correspondientes a este depósito tengan dimensiones mayores a los observados por AFM en la sección A de este capítulo para la misma dilución de hidrógeno (Figura 5.6).

Las condiciones de depósito están especificadas en la Tabla 5.6. La primera y última capas del SiN<sub>x</sub> tuvieron un tiempo de depósito de 5 minutos. El espesor total de la estructura multicapas fue de 1005.5 nm y su índice de refracción efectivo fue de 1.77 (nuevamente asumiendo que es un material transparente).

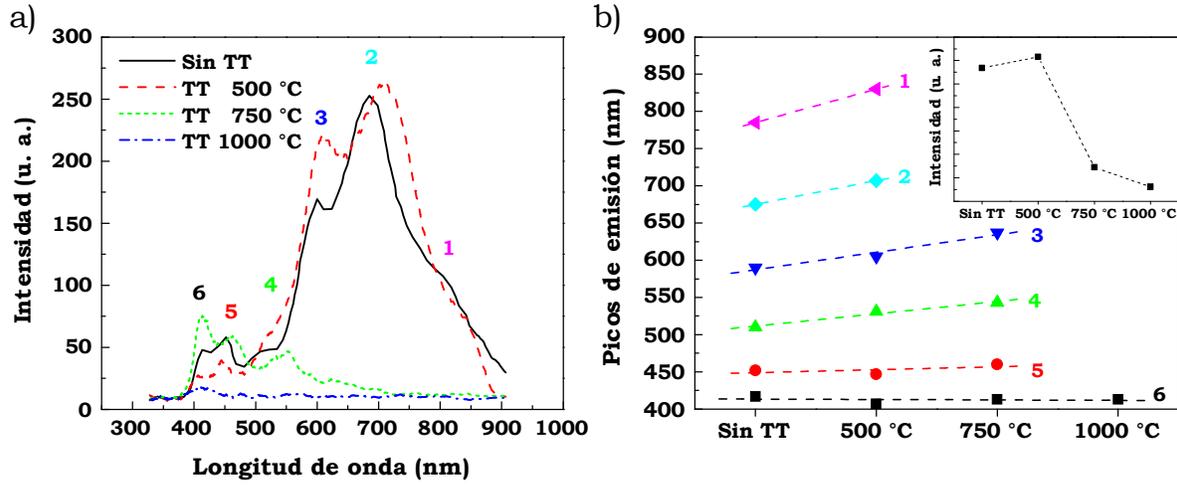
SiN <sub>x</sub>	Potencia 30 W	Presión 350 mTorr	Temperatura 200 °C	Fr[SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] = 2 sccm Fr[NH <sub>3</sub> ] = 5 sccm Fr [Ar] = 50 sccm	Tiempo 120 s
nc-Si	Potencia 10 W	Presión 500 mTorr	Temperatura 200 °C	Fr[SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] = 2 sccm Fr[H <sub>2</sub> ] = 100 sccm Fr [Ar] = 50 sccm	<b>Tiempo 30 s</b>

**Tabla 5.6.** Condiciones utilizadas para el depósito de nitruro de silicio (SiN<sub>x</sub>) y nanocúmulos de silicio (nc-Si) en una estructura multicapas de 36 ciclos.

En esta ocasión se le realizaron tres diferentes tratamientos térmicos a la estructura multicapas en atmósfera de N<sub>2</sub> puro para favorecer la pasivación de los enlaces sueltos que quedan en las interfaces SiN<sub>x</sub>/nc-Si cuando hay efusión de hidrógeno. Los tratamientos se hicieron durante 1 hora a 500 °C, 750 °C y 1000 °C.

En la figura 5.11a se muestran los espectros de fotoluminiscencia de la estructura multicapas sin tratamiento y con tratamiento a las temperaturas antes presentadas. Para la excitación se utilizó un láser de He-Cd (λ=325.0 nm) a una potencia de 10 mW. Cabe mencionar que se realizó un depósito de SiN<sub>x</sub> de 1 μm de espesor con las mismas condiciones de la Tabla 5.6 como referencia y no

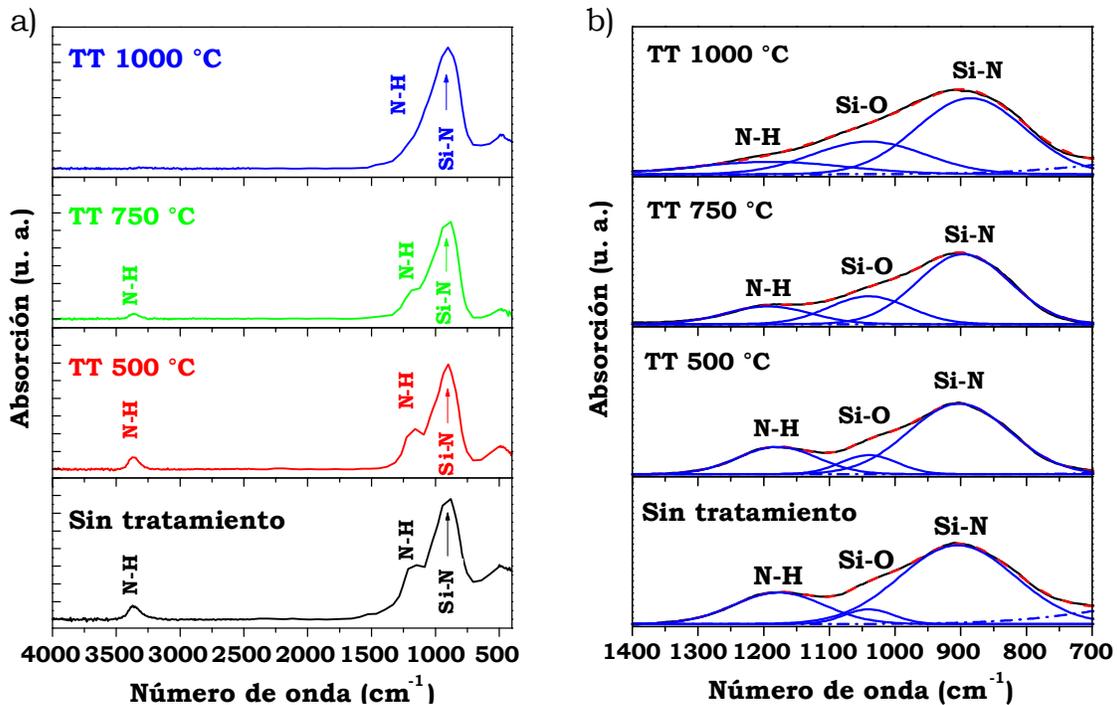
se obtuvo emisión alguna, detectable a temperatura ambiente, como ocurrió en el caso de la estructura de 6 ciclos.



**Figura 5.11.** a) Espectros de fotoluminiscencia y b) corrimiento de los principales picos de emisión antes y después de tratamientos térmicos a 500 °C, 750 °C y 1000 °C para una estructura multicapas de 36 ciclos. El inserto de b) muestra la evolución de la intensidad integrada de fotoluminiscencia con los tratamientos térmicos.

En el espectro de la muestra sin tratamiento se distinguen 6 picos de emisión con los más intensos alrededor de 590 y 675 nm. Se puede observar un corrimiento significativo hacia mayores longitudes de onda de todos los picos entre 500 nm y 800 nm conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico (Figura 5.11b). Por el contrario, las bandas alrededor de 410 y 450 nm mantienen su posición casi inalterada. Después del tratamiento térmico a 750 °C los picos entre 700 y 900 nm desaparecen por completo mientras que sólo se observa una ligera emisión alrededor de 410 nm después del tratamiento térmico a 1000 °C.

En esta ocasión el tratamiento a 500 °C aumenta levemente la intensidad de la PL como se observa en el inserto de la Figura 5.11b, en contraste con la muestra de 6 ciclos donde la emisión en el intervalo 400-700 nm desaparecía por completo después del tratamiento a 400 °C en vacío. Sin embargo, la emisión disminuye drásticamente a partir de los 750 °C hasta casi desaparecer a 1000 °C. Cabe mencionar que estas últimas dos muestras presentaron fracturas en su superficie después del tratamiento térmico. Esto fue notablemente mayor en la muestra con tratamiento a 1000 °C en donde incluso se produjo desprendimiento de algunas zonas del depósito.



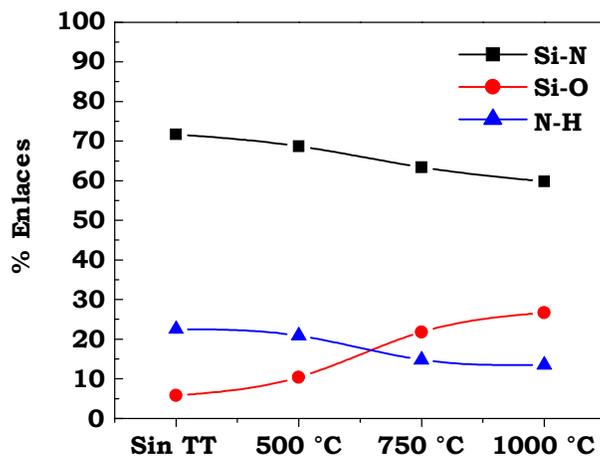
**Figura 5.12.** a) Espectros de absorción infrarroja sin y con tratamientos térmicos a 500 °C, 750 °C y 1000 °C para una estructura  $\text{SiN}_x/\text{nc-Si}/\text{SiN}_x$  de 36 ciclos. b) Deconvolución de la zona entre 700 y 1400  $\text{cm}^{-1}$  en cada caso.

También se analizó por FTIR la evolución de los enlaces relacionados con hidrógeno en función del tratamiento térmico de la estructura multicapas (Figura 5.12a). Fue notable la ausencia de enlaces Si-H en la región de 2160–2220  $\text{cm}^{-1}$  desde un principio. Sin embargo, es clara la disminución de los enlaces N-H en la región alrededor de 3360  $\text{cm}^{-1}$  como se puede apreciar en la Figura 5.12a.

Al realizar un análisis detallado de la región entre 700 y 1400  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 5.12b) se encontraron tres bandas principales alrededor de 900  $\text{cm}^{-1}$ , 1050  $\text{cm}^{-1}$  y 1180  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los modos de estiramiento de los enlaces Si-N y Si-O y al modo de doblamiento del enlace N-H, respectivamente [23]. Se puede apreciar cómo el pico correspondiente al enlace Si-O aumenta su intensidad con la temperatura de tratamiento, mientras que el enlace N-H disminuye significativamente como se esperaba.

Se realizó una cuantificación del porcentaje de enlaces en esa zona mediante las áreas correspondientes a cada una de las gaussianas con respecto al área total. Las tendencias se muestran en la Figura 5.13. Se confirma el aumento del Si-O desde 5% hasta 25%. Por otro lado, tanto el Si-N como el N-H disminuyen en un

10%. A partir de estas observaciones se puede concluir que se intensifica un proceso de oxidación de la estructura multicapas con su exposición al aire, conforme aumenta la temperatura del tratamiento. Esto es consistente con el hecho de que la estructura, al fracturarse, muestra mayor tendencia a oxidarse cuando se expone al ambiente.



**Figura 5.13.** Porcentaje de enlaces presentes en la zona entre 700 y 1400  $\text{cm}^{-1}$  en función de los diferentes tratamientos térmicos de una estructura multicapas de 36 ciclos.

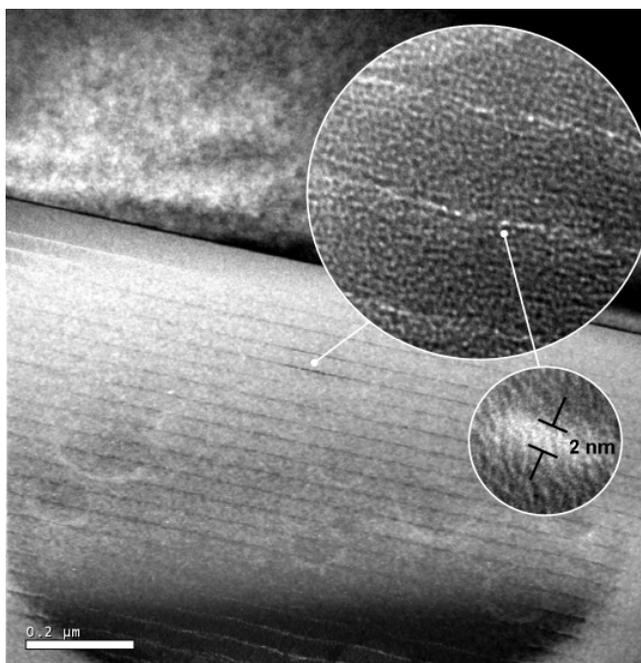
### 3. Entonación de la emisión fotoluminiscente mediante el tiempo de depósito.

Puesto que una de las principales características que se busca en un dispositivo luminescente es controlar el “color” de la emisión, se realizó un depósito de 36 ciclos con las condiciones presentadas en la Tabla 5.7. Puesto que se disminuyó el tiempo de depósito de los nc-Si a 20 s en este caso, se espera que la altura promedio de los nc-Si disminuya con respecto a la estructura depositada anteriormente por 30 s (Tabla 5.6). Una altura menor estaría asociada a un confinamiento mayor en la dirección perpendicular a la superficie de crecimiento provocando un corrimiento hacia menores longitudes de onda de la emisión fotoluminiscente.

SiN <sub>x</sub>	Potencia 30 W	Presión 350 mTorr	Temperatura 200 °C	Fr[SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] = 2 sccm Fr[NH <sub>3</sub> ] = 5 sccm Fr [Ar] = 50 sccm	Tiempo 120 s
nc-Si	Potencia 10 W	Presión 500 mTorr	Temperatura 200 °C	Fr[SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] = 2 sccm Fr[H <sub>2</sub> ] = 100 sccm Fr [Ar] = 50 sccm	<b>Tiempo 20 s</b>

**Tabla 5.7.** Condiciones utilizadas para el depósito de nitruro de silicio (SiN<sub>x</sub>) y nanocúmulos de silicio (nc-Si) en una estructura multicapas de 36 ciclos.

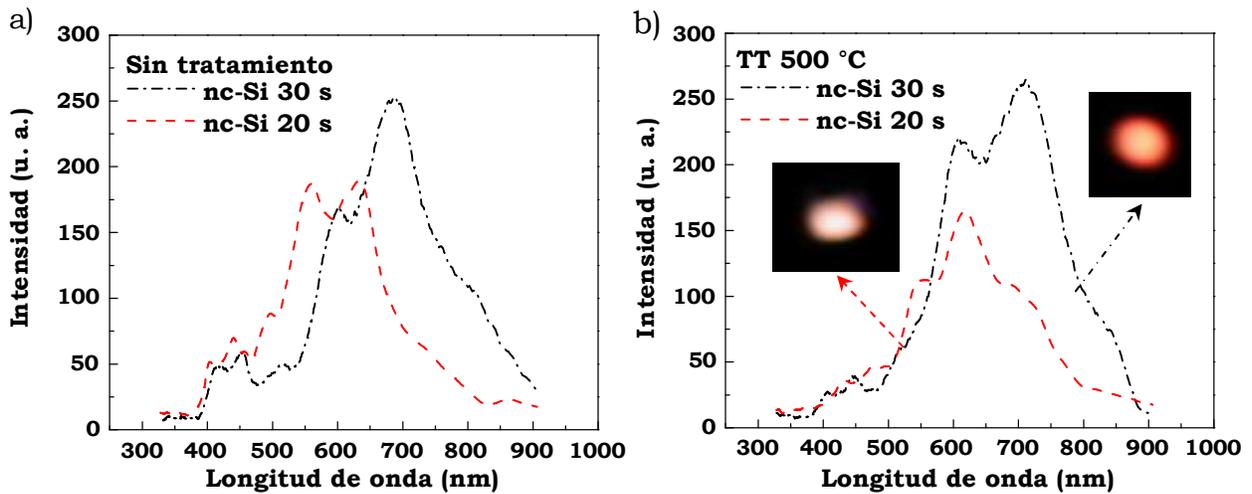
En la Figura 5.14 se muestra una imagen de HRTEM de la sección transversal de esta muestra. Se puede observar claramente la estructura multicapas. El espesor de las barreras de SiN<sub>x</sub> está entre 25 y 30 nm. Los nc-Si tienen una altura promedio de 2 nm, mientras que sus dimensiones laterales se encuentran entre 8 y 25 nm. El espesor total de esta estructura fue 984.6 nm y su índice de refracción efectivo asumiendo un material transparente fue de 1.75.



**Figura 5.14.** Micrografía por HRTEM de la sección transversal de una estructura SiN<sub>x</sub>/nc-Si/SiN<sub>x</sub> de 36 ciclos con tiempo de depósito de nc-Si de 20 s. Los insertos muestran acercamientos a las barreras de SiN<sub>x</sub> y a un nc-Si.

Tal como en el caso anterior, se realizaron tratamientos térmicos a la estructura multicapas a 500 °C, 750 °C y 1000°C en atmósfera de N<sub>2</sub> por 1 hora. Las muestras tratadas a 750 °C y 1000 °C se fracturaron nuevamente y su emisión

fue prácticamente nula. Es por esto que sólo se muestran las comparaciones entre la PL de las estructuras depositadas a 20 y 30 s antes y después del tratamiento térmico a 500 °C (Figura 5.15). Además se muestran fotografías del color de la emisión después del tratamiento de cada una de las estructuras multicapas. La estructura depositada por 20 s tiene una emisión amarilla, mientras que la estructura depositada por 30 s muestra color rojo, comprobándose así que se puede obtener entonación de la PL mediante el tiempo de depósito de los nc-Si.

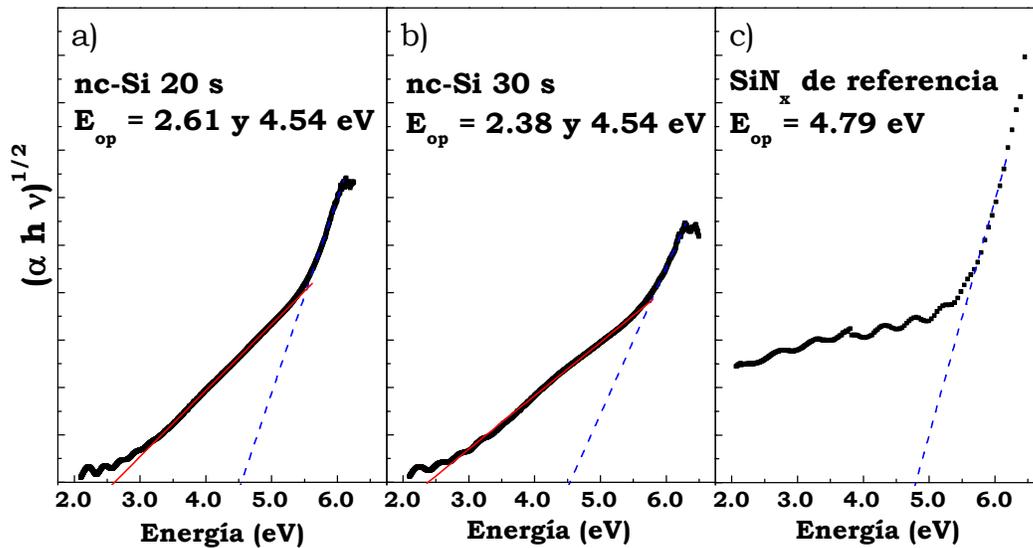


**Figura 5.15.** Espectros de fotoluminiscencia de dos estructuras SiN<sub>x</sub>/nc-Si/SiN<sub>x</sub> de 36 ciclos con tiempos de depósito de nc-Si de 20 y 30 s a) antes y b) después de tratamiento térmico a 500 °C en atmósfera de N<sub>2</sub> por 1 h.

Además de observarse un corrimiento hacia menores longitudes de onda al disminuir el tiempo de depósito, se encontró un corrimiento en el borde de absorción mediante medidas en el rango UV-visible de las estructuras multicapas depositadas sobre sustrato de cuarzo antes del tratamiento térmico. Se realizaron gráficas de Tauc que se ilustran en la Figura 5.16 para determinar la energía de las brechas ópticas ( $E_{op}$ ) correspondientes.

Para mayor claridad, se incluye la gráfica de Tauc de la referencia de SiN<sub>x</sub> que tiene  $E_{op} = 4.79$  eV. En el caso de las estructuras SiN<sub>x</sub>/nc-Si/SiN<sub>x</sub> se observan dos bordes de absorción, uno en 4.54 eV que atribuimos a las barreras de SiN<sub>x</sub> y otro que corresponde a la presencia de nc-Si en la estructura. Este último tiene un corrimiento hacia mayores energías al disminuir el tiempo de depósito (y la altura promedio) que es consistente con el modelo de confinamiento cuántico.

Realizando una estimación burda con una sola gaussiana de las emisiones entre 500 y 900 nm correspondientes a las muestras sin tratamiento, se obtienen picos en 598 nm (2.08 eV) y 684 nm (1.82 eV) para los depósitos de 20 s y 30 s, respectivamente. Estas emisiones muestran un corrimiento de 0.53 eV y 0.56 eV con respecto a las brechas ópticas obtenidas a partir de las gráficas de Tauc que pueden deberse a la intervención de fonones en el proceso de recombinación radiativa [53].



**Figura 5.16.** Gráficas de Tauc de estructuras  $\text{SiN}_x/\text{nc-Si}/\text{SiN}_x$  de 36 ciclos con tiempos de depósito de nc-Si de a) 20 s y b) 30 s. c) Referencia de  $\text{SiN}_x$  sin nc-Si.

#### 4. Posibles mecanismos de fotoluminiscencia en estructuras multicapas $\text{SiN}_x/\text{nc-Si}/\text{SiN}_x$ .

Claramente la presencia de nc-Si en la estructura es la responsable de la emisión puesto que no se observó ninguna PL en las referencias de  $\text{SiN}_x$ . Con base en los resultados observados, se pueden proponer dos mecanismos principales de fotoluminiscencia en estructuras multicapas  $\text{SiN}_x/\text{nc-Si}/\text{SiN}_x$ . El primero es confinamiento cuántico unidimensional en los nc-Si producido en la dirección perpendicular a la superficie de crecimiento y el segundo es recombinación radiativa debida a defectos en la interfaz  $\text{SiN}_x/\text{nc-Si}$ .

**a) Confinamiento cuántico unidimensional en nc-Si pertenecientes a estructuras SiN<sub>x</sub>/nc-Si/ SiN<sub>x</sub>.**

De acuerdo a la aproximación de masa efectiva de la teoría de confinamiento cuántico descrita en el capítulo IV, las ecuaciones 4.2, 4.4 y 4.7 relacionan la energía de la brecha óptica ( $E_{op}$ ) con el radio de un nc-Si esférico  $R$  para los casos de confinamiento débil, intermedio y fuerte, respectivamente. En general, estas ecuaciones tienen la forma:

$$E = E_g + \frac{C}{d^2} \quad (5.2)$$

donde  $C$  es una constante de confinamiento que depende principalmente de las masas efectivas del hueco y/o del electrón y  $d$  es el diámetro del nc-Si. Si se pasa de una simetría esférica a una rectangular, se tendría que:

$$E = E_g + C' \left( \frac{1}{L_x^2} + \frac{1}{L_y^2} + \frac{1}{L_z^2} \right) \quad (5.3)$$

donde  $L_x$ ,  $L_y$  y  $L_z$  son las dimensiones laterales del nc-Si en las direcciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , respectivamente y  $C'$  sería la constante de confinamiento en este caso.

Existen muchos modelos teóricos y ajustes experimentales que han calculado los valores de  $E_g$  y  $C$  en la ecuación 5.2 para nc-Si amorfos o cristalinos embebidos en matrices dieléctricas distintas a partir de valores conocidos de energías ( $E$ ) de absorción o emisión correspondientes a nc-Si de dimensiones conocidas ( $d$ ) [31, 37, 54-56]. En este caso, se ha elegido el modelo propuesto por Kim *et al* [54] ya que se trata de un ajuste experimental basado en medidas de fotoluminiscencia a temperatura ambiente y medidas por HRTEM del diámetro de nc-Si cristalinos embebidos en una matriz de SiN<sub>x</sub> amorfo. Los nc-Si son generados durante el proceso de depósito por PECVD a partir de mezclas de silano (SiH<sub>4</sub>) y nitrógeno puro (N<sub>2</sub>) en condiciones de potencia (5 W), presión (0.5 Torr) y temperatura (250 °C) similares a las usadas en los depósitos de esta sección. El ajuste realizado a partir de sus datos experimentales da lugar al siguiente modelo de confinamiento cuántico [54]:

$$E = 1.16 + \frac{11.8}{d^2} \quad (5.4)$$

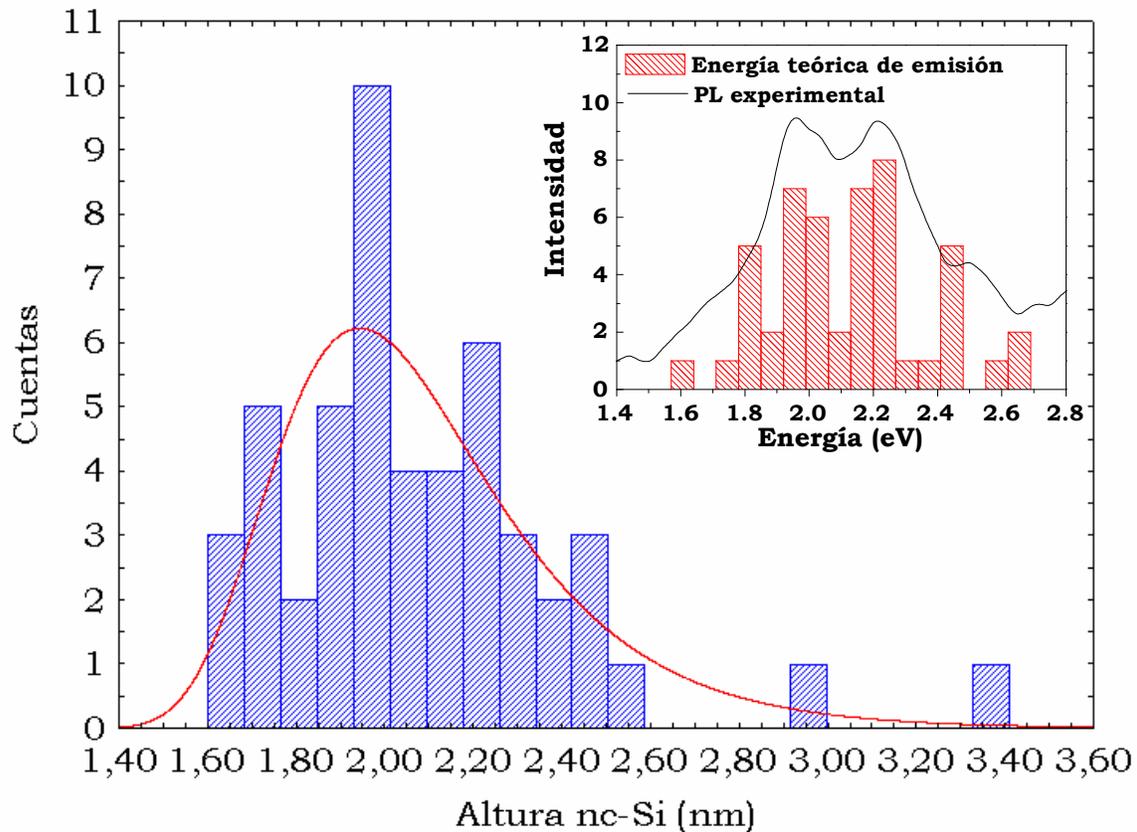
El valor de  $E_g$  que se obtuvo con el ajuste realizado en ese trabajo es similar a la energía del silicio cristalino en bulto (1.12 eV) y la constante de confinamiento está dentro del intervalo (7-14) obtenido por diferentes cálculos teóricos para nc-Si cristalinos <sup>[55]</sup>.

En nuestro caso particular la ecuación para el modelo de confinamiento unidimensional en función de la altura  $h$  de los nc-Si se eligió como:

$$E = 1.16 + \frac{3.9}{h^2} \quad (5.5)$$

donde se dividió la constante de confinamiento de la ecuación 5.4 entre tres ya que sólo se toma en cuenta el confinamiento en la dirección perpendicular a la superficie (altura). Esto es debido a que las dimensiones laterales de los nc-Si observados por AFM en la sección A y por HRTEM en esta sección son generalmente mayores a 10 nm por lo que no se presenta el fenómeno de confinamiento en las direcciones paralelas a la superficie. Además, trabajos anteriores han encontrado que el uso de precursores clorados de silicio en el proceso de PECVD favorece la obtención de nc-Si cristalinos a temperaturas de crecimiento similares a las empleadas en este trabajo <sup>[49, 51]</sup> por lo cual se eligió un modelo de confinamiento correspondiente a nc-Si cristalinos.

En la Figura 5.17 se muestra la distribución de alturas medidas por HRTEM en la estructura multicapas de 36 ciclos con 20 s de depósito de nc-Si. Las alturas medidas van desde 1.6 hasta 3.4 nm. Se puede observar que la mayor cantidad de nc-Si tiene una altura entre 1.9 y 2.0 nm. A partir de la ecuación 5.5 de confinamiento cuántico unidimensional, se calcularon las energías teóricas de emisión correspondientes a las alturas medidas por HRTEM. Después se realizó un histograma con esas energías de emisión calculadas. En el inserto de la figura 5.17 se muestra la comparación del histograma teórico de energías de emisión y la fotoluminiscencia observada experimentalmente. Se puede apreciar que existe una gran similitud entre ambas. Cabe aclarar que también se hizo el cálculo de la emisión teórica utilizando un modelo de confinamiento para nc-Si amorfos <sup>[31]</sup> pero la energía calculada teóricamente presentaba un corrimiento de entre 80 y 100 nm con respecto a la fotoluminiscencia observada experimentalmente, por lo que reforzamos la hipótesis de que el uso de precursores clorados permite obtener nc-Si cristalinos.



**Figura 5.17.** Distribución de alturas medidas por HRTEM de la estructura multicapas de 36 ciclos con 20 s de depósito de nc-Si. El inserto muestra la comparación entre la energía de emisión calculada teóricamente y la fotoluminiscencia experimental.

Una característica propia de la fotoluminiscencia originada por confinamiento cuántico es un corrimiento a menores longitudes de onda (mayor energía) cuando las dimensiones de los nc-Si disminuyen. Esta característica se pudo comprobar cuando se disminuyó la altura promedio de los nc-Si mediante el tiempo de depósito (Figura 5.15). Asimismo, la brecha de absorción depende de la altura promedio de los nc-Si, como se pudo confirmar en la Figura 5.16, fenómeno atribuido también al confinamiento cuántico [35, 52]. Estas dos observaciones confirman la presencia de fenómenos de confinamiento en los nc-Si limitados por barreras de SiN<sub>x</sub> obtenidos en esta sección.

## **b) Recombinación radiativa debida a defectos en la interfaz $\text{SiN}_x/\text{nc-Si}$ .**

El estado superficial de los nc-Si tiene una influencia muy importante en su emisión fotoluminiscente. Como se indicó en el capítulo IV, varias investigaciones han concluido que la superficie de los nc-Si debe encontrarse adecuadamente pasivada para favorecer la PL. En el caso de la muestra de 6 ciclos, fue notable la desaparición de la banda alrededor de 2.12 eV tras la efusión de hidrógeno (Figura 5.10a). Asimismo, se observó la desaparición de las bandas de PL en la región entre 500 y 800 nm tras la fracturación de las estructuras multicapas de 36 ciclos después de los tratamientos térmicos a 750 °C y 1000 °C (Figura 5.11a). La disminución de la intensidad de PL puede deberse principalmente a la gran cantidad de enlaces sueltos y defectos que quedan en las estructuras. De esta manera se incrementan los centros de recombinación no radiativa y la fotoluminiscencia prácticamente desaparece.

Por otro lado, la banda alrededor de 1.5 eV observada en la muestra de 6 ciclos permanece después del tratamiento, aunque disminuye su intensidad (Figura 5.10a). Anteriormente esta banda ha sido asociada a regiones de silicio amorfo presentes en las interfaces  $\text{SiN}_x/\text{nc-Si}$  [52]. Estas regiones no desaparecen durante el tratamiento térmico, ya que la temperatura (400 °C) es demasiado baja como para inducir cristalización.

Otro factor que puede influenciar apreciablemente la PL de estas estructuras es la oxidación de la muestra. En el caso de las estructuras multicapas de 36 ciclos, existe un proceso de oxidación que se incrementa conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico al exponer la muestra al ambiente, como se mostró en las Figuras 5.12b y 5.13. Esto da lugar a la presencia de bandas alrededor de 410 y 450 nm atribuidas a la presencia de defectos y/o enlaces Si-O en las interfaces [57]. Como se explicó en el capítulo IV, estas bandas son independientes del confinamiento cuántico en nc-Si por lo que no se observa un corrimiento con el tiempo de depósito (Figura 5.15a).

Tampoco se observa una dependencia de la posición de las bandas alrededor de 410 y 450 nm con el tratamiento térmico (Figura 5.11b). El principal efecto del tratamiento térmico en la estructura multicapas es la efusión de hidrógeno como se pudo apreciar en la Figura 5.12a a partir de la disminución progresiva de las

bandas correspondientes a los enlaces N-H observados en el espectro conforme aumenta la temperatura del tratamiento. Esta efusión de hidrógeno (acompañada muy probablemente de una efusión de Cl proveniente de especies metaestables incorporadas a la película) conlleva un proceso de reconstrucción superficial en donde se incrementan los enlaces Si-O y/o defectos en las interfaces tras la exposición al ambiente de la estructura multicapas lo cual aumentaría la intensidad de las bandas observadas alrededor de de 410 y 450 nm sin alterar significativamente su posición (Figura 5.11b).

La difusión de cúmulos de silicio o la coalescencia de cúmulos separados por barreras de  $\text{SiN}_x$  es altamente improbable a las temperaturas utilizadas para el tratamiento térmico ya que el nitruro de silicio funciona como una barrera de difusión excelente. De hecho, una de las ventajas de realizar estructuras multicapas es que la barrera de  $\text{SiN}_x$  (o  $\text{SiO}_x$ ) mantiene el confinamiento de los nc-Si en la dirección perpendicular al crecimiento (altura) sin importar que se someta a la estructura a tratamientos térmicos con temperaturas del orden de 1000 °C que modifiquen las dimensiones laterales de los nc-Si [58, 59].

Sin embargo, sí se podría modificar el tamaño efectivo de confinamiento en los nc-Si en función del proceso de reconstrucción superficial que se presente durante y después del tratamiento térmico. En el caso específico de la pasivación por oxígeno (o nitrógeno), se podría formar una capa de óxido (o nitruro) alrededor de los nc-Si ocasionando que el tamaño efectivo de confinamiento disminuya. Esto provocaría un corrimiento hacia el azul de la longitud de onda de emisión. Por el contrario, si existieran enlaces sueltos de silicio tras la efusión de hidrógeno en las inmediaciones de la superficie de un nc-Si, el tamaño efectivo de confinamiento podría aumentar ligeramente al incorporarse más silicio a la superficie de éste. Esto provocaría un corrimiento hacia el rojo de la longitud de onda de emisión. La atmósfera y temperatura de tratamiento térmico son determinantes en este cambio de superficie [60].

Aunque el origen del corrimiento a mayores longitudes de onda de los picos presentes entre 500 y 800 nm después del tratamiento térmico a 500 °C (Figura 5.15) no es del todo claro, podría deberse al cambio en los enlaces de la superficie de los nc-Si y/o al aumento en las tensiones presentes en la interfaz. Esto último sería congruente con el hecho de que las estructuras se muestran fracturadas a

mayores temperaturas de tratamiento. Como se explicó en el capítulo IV, se ha demostrado que los enlaces superficiales que rodean a los nc-Si pueden influenciar en gran medida la energía de su brecha prohibida, generalmente disminuyéndola [12, 13]. Asimismo, la presencia de tensiones en la superficie puede ocasionar el mismo efecto de disminución en el gap óptico [42].

En todo caso, se puede observar que el tratamiento térmico a altas temperaturas es perjudicial para la emisión de las estructuras multicapas analizadas en esta sección, contrariamente a las observaciones de algunos grupos en donde la intensidad de fotoluminiscencia aumenta [59].

### **C. Fotoluminiscencia de películas de nitruro de silicio con nanocúmulos de silicio autogenerados durante el proceso de depósito.**

Una vez obtenido el confinamiento unidimensional mediante estructuras multicapas  $\text{SiN}_x/\text{nc-Si}/\text{SiN}_x$  se busca obtener confinamiento tridimensional en nc-Si rodeados por una matriz dieléctrica. Anteriormente se ha observado que en el óxido de silicio ( $\text{SiO}_x$ ) rico en silicio ( $x < 2$ ) se pueden obtener nc-Si mediante tratamiento térmico a temperaturas superiores a 1000 °C. Esto provoca una separación de fases para obtener nc-Si cristalinos embebidos en una matriz amorfa de  $\text{SiO}_2$  [4, 5, 9, 16, 59]. Posteriormente a esta separación de fases, se observa fotoluminiscencia originada por confinamiento en los nanocristales de silicio.

En nuestro caso, se pretende generar nanocúmulos de silicio cristalinos embebidos en una matriz amorfa de  $\text{SiN}_x$ . Se busca obtener la separación de fases durante el proceso de depósito de la matriz de nitruro de silicio, sin necesidad de tratamientos térmicos posteriores. Por lo tanto, se deben encontrar las condiciones para generar la mayor densidad posible de nc-Si y controlar su tamaño promedio con lo cual se podría maximizar la intensidad y entonar la emisión fotoluminiscente, respectivamente.

#### **1. Influencia de la potencia de RF.**

Puesto que las especies precursoras de silicio y el hidrógeno atómico se forman en la zona de la descarga, es muy probable que la nucleación, crecimiento y

coalescencia de nc-Si dentro de la película de SiN<sub>x</sub> dependan de la potencia de radiofrecuencia (RF) disipada en el plasma. A mayor potencia se espera que aumente la cantidad de especies precursoras de silicio en fase gaseosa. Además, la cantidad de hidrógeno atómico (H<sub>at</sub>) en el proceso de depósito es determinante para aumentar la reactividad de los precursores de Si y para la creación de centros de nucleación en la superficie de crecimiento. Estos dos factores influyen en el tamaño final y la densidad de los nc-Si embebidos en la matriz de SiN<sub>x</sub>.

Previamente se había estudiado la influencia de la potencia de RF en el depósito de películas delgadas de SiN<sub>x</sub> por PECVD y se encontró que la descomposición completa del diclorosilano ocurre a potencias muy altas y favorece la formación de un número excesivo de enlaces silicio-silicio [17]. Con base en estos resultados se decidió usar potencias relativamente bajas para generar solamente una descomposición parcial del SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y reducir el número de enlaces Si-Si dentro de la película. De esta forma se busca favorecer la formación de nc-Si de tamaño reducido dentro de la matriz de nitruro de silicio. Para estudiar sistemáticamente el efecto de la potencia RF en las características y propiedades de los nc-Si, se compararon tres películas de SiN<sub>x</sub> depositadas con diferentes potencias de RF. Las condiciones de depósito se muestran en la Tabla 5.8.

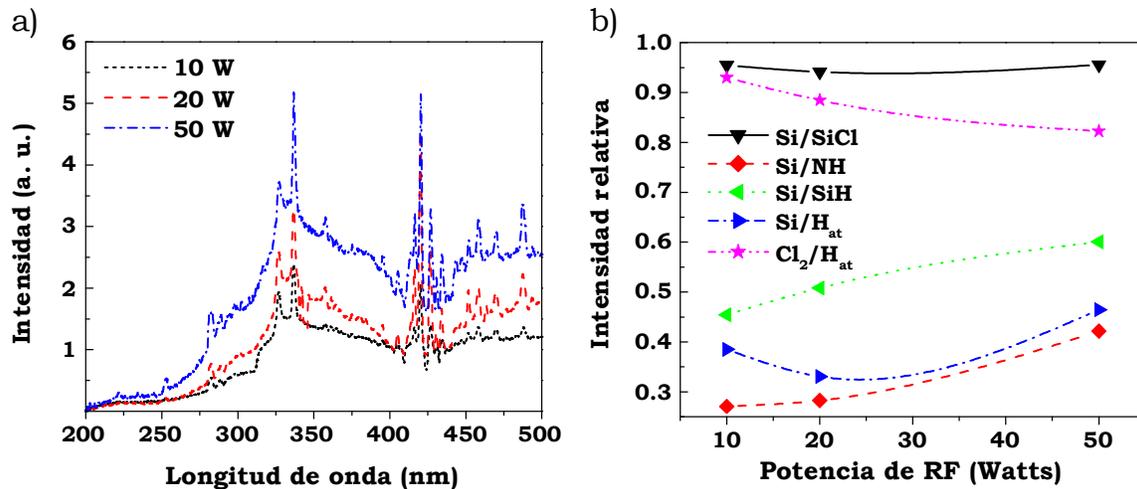
<b>Potencia</b> <b>10 W</b> <b>20 W</b> <b>50 W</b>	Presión 500 mTorr	Temperatura 300 °C	Fr[SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] = 3.2 sccm Fr[H <sub>2</sub> ] = 10 sccm Fr[NH <sub>3</sub> ] = 5 sccm Fr[Ar] = 50 sccm	Tiempo 35 min
--	----------------------	-----------------------	--	------------------

**Tabla 5.8.** Condiciones utilizadas para el depósito de nitruros de silicio (SiN<sub>x</sub>) con nc-Si embebidos, depositados a diferentes potencias de RF.

Para monitorear las especies activas en el plasma se utilizó la espectroscopía óptica de emisión (OES) “in situ” durante los procesos de depósito. En particular, las líneas de interés fueron: 281 nm (SiCl), 288 nm (Si), 325 nm (NH), 414 nm (SiH), 450 nm (Cl<sub>2</sub>) y 486 nm (H<sub>at</sub>). La Figura 5.18a muestra los espectros OES de cada uno de los procesos estudiados.

En los espectros OES se puede apreciar la presencia de una emisión continua entre 250 y 400 nm asociada a la presencia de moléculas de H<sub>2</sub>, SiCl<sub>2</sub> y especies SiH<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> que aumenta con la potencia de RF [17]. Esto indica que la descomposición de las especies precursoras de silicio es incompleta. Por otro lado, se analizaron las intensidades relativas de las especies de interés (Figura 5.18b). Se puede

apreciar que la intensidad relativa de Si con respecto a SiH y NH aumenta con la potencia de RF y permanece casi constante con respecto a SiCl. En cambio, la intensidad relativa de Cl<sub>2</sub> con respecto a H<sub>at</sub> disminuye.

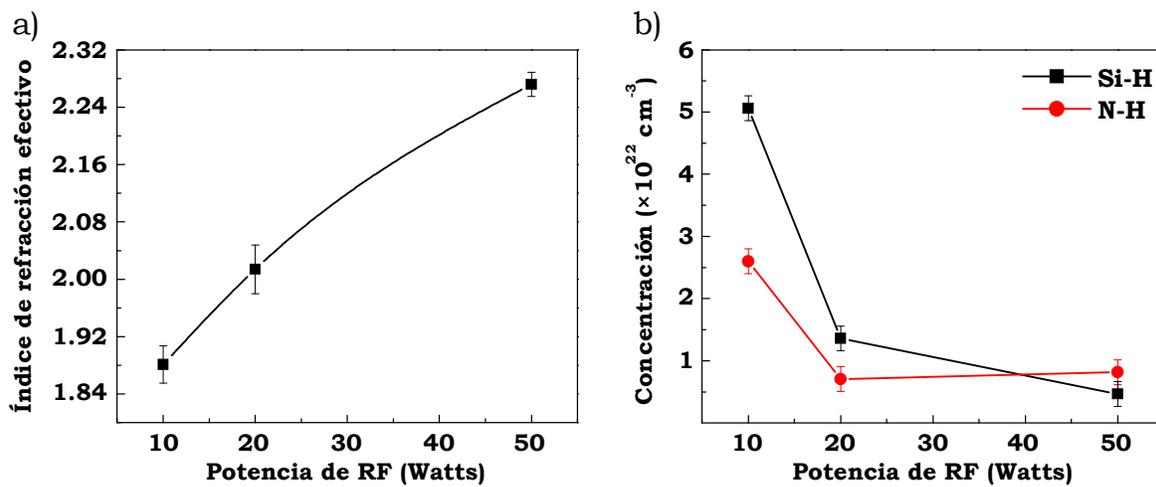


**Figura 5.18.** a) Espectros OES correspondientes a los procesos de depósito de SiN<sub>x</sub> con nc-Si embebidos realizados a 10, 20 y 50 W. b) Intensidad relativa de especies activas en el plasma en función de la potencia de RF.

Con base en estas observaciones se puede inferir que se favorece la incorporación de silicio en la película conforme incrementa la potencia de RF ya que la proporción de Si aumenta con respecto a otras especies en el plasma. Además, el incremento de Si observado podría dar lugar a nc-Si de mayor tamaño promedio ya que el proceso de crecimiento y coalescencia de los nc-Si en la superficie de crecimiento depende de la cantidad de precursores de Si generados en la descarga. Asimismo, se confirma la estabilidad del SiCl con respecto al SiH en presencia de H<sub>at</sub> como se había indicado en la sección A de este capítulo. La disminución de Cl<sub>2</sub> con respecto a H<sub>at</sub> se puede explicar en términos de la formación de HCl que se incrementa a mayores potencias [17]. Esto también daría cuenta de la tendencia del Si con respecto al H<sub>at</sub>, ya que a 50 W éste último disminuye al reaccionar más con los radicales de Cl.

En la Figura 5.19a se puede observar que el índice de refracción efectivo de la película de SiN<sub>x</sub> (que asumiremos transparente a 632.8 nm) aumenta con la potencia de depósito. Esto es consistente con una mayor incorporación de Si como se había inferido por OES. Se descarta la posibilidad de que el índice de refracción aumente debido a un incremento en la densidad de la película con la

potencia de RF ya que, al parecer, ocurre todo lo contrario: la porosidad de la película aumenta con la potencia de RF. De hecho, en el caso de la muestra depositada a 50 W se pudo observar la formación de sales blancas en su superficie al día siguiente de ser depositada. Un análisis por FTIR reveló la presencia significativa de enlaces –OH mediante la banda observada en la región entre 2900-3500  $\text{cm}^{-1}$  [61]. Asimismo, se identificaron bandas alrededor de 1408, 3046 y 3143  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a sales de cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) [62]. Se pudo remover las sales de la superficie al lavar la muestra en acetona y esto ocasionaba la desaparición de las bandas antes mencionadas del espectro. Sin embargo, esto no impidió su nueva formación en días posteriores. Esto indicaría la presencia de muchos enlaces sueltos y/o porosidad en la película que ocasiona su degradación al exponerla al ambiente.



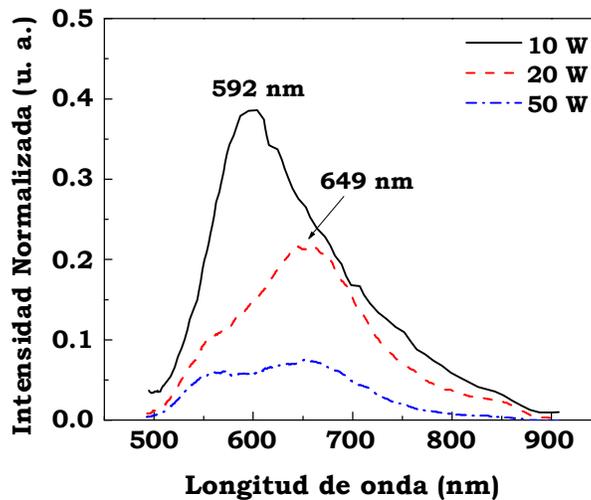
**Figura 5.19.** a) Índice de refracción efectivo y b) concentración de enlaces Si-H y N-H en función de la potencia de depósito de  $\text{SiN}_x$  con nc-Si embebidos.

Por otro lado, la concentración de enlaces Si-H y N-H obtenida por FTIR disminuye al incrementar la potencia como se muestra en la Figura 5.19b. Esta disminución se explica debido a que el aumento de la potencia favorece la eliminación preferencial de los radicales de hidrógeno y cloro para formar HCl, disminuyendo la probabilidad de incorporar Si-H y N-H a la película. El espesor de cada una de las películas medido por perfilometría se presenta en la Tabla 5.9.

Potencia (W)	Espesor (nm)
10	144.7
20	374.0
50	490.8

**Tabla 5.9.** Espesores de películas delgadas de SiN<sub>x</sub> con nc-Si depositadas a diferentes potencias de RF.

A continuación se presentan los espectros de fotoluminiscencia correspondientes a cada una de las películas depositadas (Figura 5.20). La longitud de onda y potencia de excitación fueron 488 nm y 20 mW, respectivamente. La intensidad de PL está normalizada con respecto al espesor de cada una de las muestras.



**Figura 5.20.** Espectros de fotoluminiscencia de SiN<sub>x</sub> con nc-Si embebidos depositados con diferentes potencias de RF.

La mayor intensidad normalizada de PL se produce para la muestra depositada a 10 W que tiene su máxima emisión a 592 nm (2.09 eV). El espectro es asimétrico lo cual podría ser atribuido a la distribución de tamaños de los nc-Si [29], como se explicó en el capítulo IV. Para la muestra depositada a 20 W, el pico de emisión se corre a 649 nm (1.91 eV) y se puede distinguir una banda alrededor de 555 nm (2.23 eV) de menor intensidad. Estas dos últimas bandas se mantienen en el espectro de la muestra depositada a 50 W, pero con diferentes intensidades relativas. Además se puede apreciar que la intensidad total de emisión disminuye considerablemente al aumentar la potencia de depósito.

El corrimiento hacia mayores longitudes de onda de la muestra depositada a 20 W, con respecto a la depositada a 10 W, se puede explicar debido a que los nc-Si incorporados en la película aumentan su tamaño promedio al aumentar la potencia como se había inferido a partir de los resultados de OES. Un aumento mayor en la potencia (50 W) favorece la aglomeración de nc-Si en la película pues se incrementan los radicales de silicio y los centros de nucleación producidos por  $H_{at}$ . El incrementar en exceso el tamaño de los nc-Si es contraproducente pues se dejan de apreciar los efectos de confinamiento cuántico. Posiblemente para la película depositada a 50 W, la mayoría de los nc-Si incorporados tenga un tamaño demasiado grande como para presentar emisión en el visible. Sólo los nc-Si con diámetros menores a 6 nm contribuirían a la PL en el intervalo observado. Por otro lado, la disminución en intensidad con la potencia del plasma podría estar relacionada con el aumento de defectos, sobretodo enlaces sueltos, incorporados en las películas conforme aumenta la potencia de RF. El proceso de extracción de H y Cl en forma de HCl promovido a mayores potencias puede dejar enlaces sueltos en la superficie de crecimiento que no alcanzan a ser pasivados, aumentando los centros de recombinación no radiativa.

A partir de estos resultados se puede inferir que el uso de bajas potencias de RF durante el depósito tiene dos consecuencias principales:

- (i) Promueven la formación de nc-Si de menor tamaño y permiten su incorporación a la película de  $SiN_x$  minimizando la aglomeración. Esto origina que la emisión se pueda observar en la región del visible.
- (ii) Se minimiza la cantidad de enlaces sueltos incorporados a la película lo cual disminuye la probabilidad de recombinación no-radiativa y, por lo tanto, la intensidad de la fotoluminiscencia aumenta.

## **2. Influencia de los gases precursores: dilución en hidrógeno y razón diclorosilano/amoniaco.**

En la sección A de este capítulo se observó que una de las maneras de controlar el tamaño de los nc-Si depositados sobre la superficie de  $SiN_x$  fue mediante la dilución en  $H_2$  durante el proceso de PECVD. Por lo tanto, una vez establecida la potencia de trabajo (10 W), se investigó la influencia de la dilución en hidrógeno

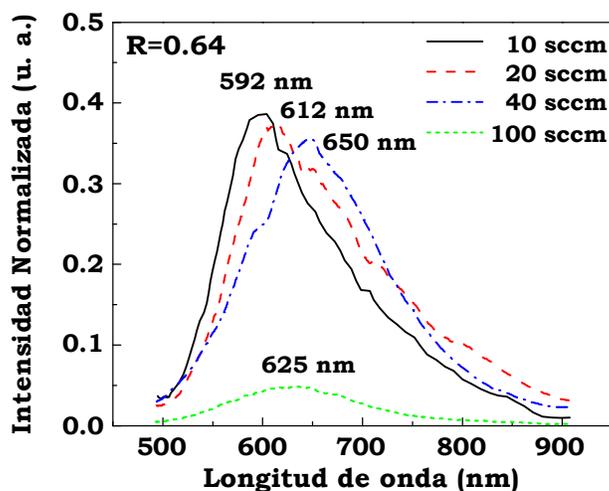
en las propiedades fotoluminiscentes de las películas de SiN<sub>x</sub> enriquecidas con Si. Con este fin se realizaron 3 depósitos con diferentes diluciones de H<sub>2</sub>, para comparar con el depósito previo realizado a 10 sccm. Las condiciones de depósito se encuentran especificadas en la Tabla 5.10 y los espesores correspondientes se pueden observar en la Tabla 5.11.

Potencia 10 W	Presión 500 mTorr	Temperatura 300 °C	Fr[SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] = 3.2 sccm Fr[NH <sub>3</sub> ] = 5 sccm Fr[Ar] = 50 sccm	<b>Fr[H<sub>2</sub>]</b> <b>20 sccm</b> <b>40 sccm</b> <b>100 sccm</b>	Tiempo 35 min
------------------	-------------------------	-----------------------	---	---	------------------

**Tabla 5.10.** Condiciones utilizadas para el depósito de nitruros de silicio (SiN<sub>x</sub>) con nc-Si embebidos depositados con diferentes diluciones de H<sub>2</sub>.

Fr[H <sub>2</sub> ] (sccm)	Espesor (nm)
10	144.7
20	277.7
40	418.1
100	494.5

**Tabla 5.11.** Espesores de películas delgadas de SiN<sub>x</sub> con nc-Si depositadas con diferentes flujos máxicos de H<sub>2</sub>.



**Figura 5.21.** Espectros de fotoluminiscencia de SiN<sub>x</sub> con nc-Si embebidos depositados con diferentes diluciones de H<sub>2</sub>.

La emisión que se obtuvo en cada caso se muestra en la Figura 5.21. Todas las muestras se midieron a temperatura ambiente con un láser de Ar ( $\lambda=488.0$  nm) y 20 mW de potencia. Asimismo, se normalizaron todos los espectros con el espesor

de las muestras respectivas (Tabla 5.11). En el gráfico se especifica la razón entre flujos máscicos de diclorosilano/amoniaco ( $R = Fr[SiH_2Cl_2]/Fr[NH_3]$ ) utilizada para estos depósitos.

Nuevamente se observan espectros asimétricos de fotoluminiscencia para los procesos con medianas diluciones de  $H_2$ . También se puede apreciar un corrimiento a mayores longitudes de onda (592-650 nm) acompañado de una pequeña disminución de intensidad conforme aumenta el flujo máscico de  $H_2$  entre 10 y 40 sccm. En contraste, es notable la caída drástica en intensidad para el depósito con la mayor dilución (100 sccm). Además, y su emisión más intensa ocurre alrededor de 625 nm.

Por otro lado, es razonable suponer que el proceso de autogeneración de los nc-Si depende en mayor medida de dos factores en el proceso de depósito: la cantidad de silicio que se encuentra disponible en la cámara y la cantidad de hidrógeno que promueve la formación de centros de nucleación en la superficie de crecimiento. Para corroborar esta hipótesis se realizaron nuevos depósitos con diferentes flujos máscicos de diclorosilano e hidrógeno. Por comodidad, se tomó como referencia la razón  $R = Fr[SiH_2Cl_2]/Fr[NH_3]$  para indicar el incremento en la cantidad relativa de silicio durante el depósito. Las diferentes combinaciones de  $R$  y  $Fr[H_2]$  se indican en la Tabla 5.12. Para mayor claridad, en esta tabla también se incluye el caso  $R=0.64$  que se describió anteriormente. El resto de las condiciones se mantuvieron iguales a las especificadas en la Tabla 5.10. Los espesores correspondientes se muestran en la Tabla 5.13.

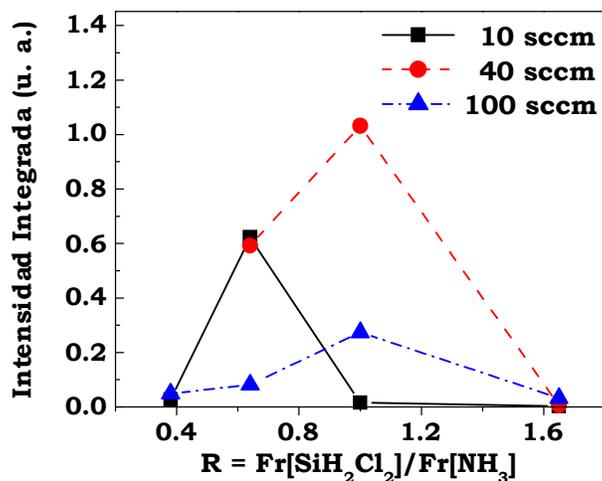
R =0.38	R=0.64	R=1	R=1.65
Fr[H <sub>2</sub> ]=10 sccm			
Fr[H <sub>2</sub> ]=100 sccm	Fr[H <sub>2</sub> ]=40 sccm	Fr[H <sub>2</sub> ]=40 sccm	Fr[H <sub>2</sub> ]=40 sccm
	Fr[H <sub>2</sub> ]=100 sccm	Fr[H <sub>2</sub> ]=100 sccm	Fr[H <sub>2</sub> ]=100 sccm

**Tabla 5.12.** Diferentes combinaciones de  $R = Fr[SiH_2Cl_2]/Fr[NH_3]$  y  $Fr[H_2]$  utilizadas para el depósito de nitruro de silicio con nc-Si embebidos.

	R =0.38	R=0.64	R=1	R=1.65
Fr[H <sub>2</sub> ]=10 sccm	322.1 nm	144.7 nm	590.0 nm	3 $\mu m <$
Fr[H <sub>2</sub> ]=40 sccm	-	418.1 nm	421.7 nm	2908.6 nm
Fr[H <sub>2</sub> ]=100 sccm	220.0 nm	494.5 nm	472.8 nm	1654.8 nm

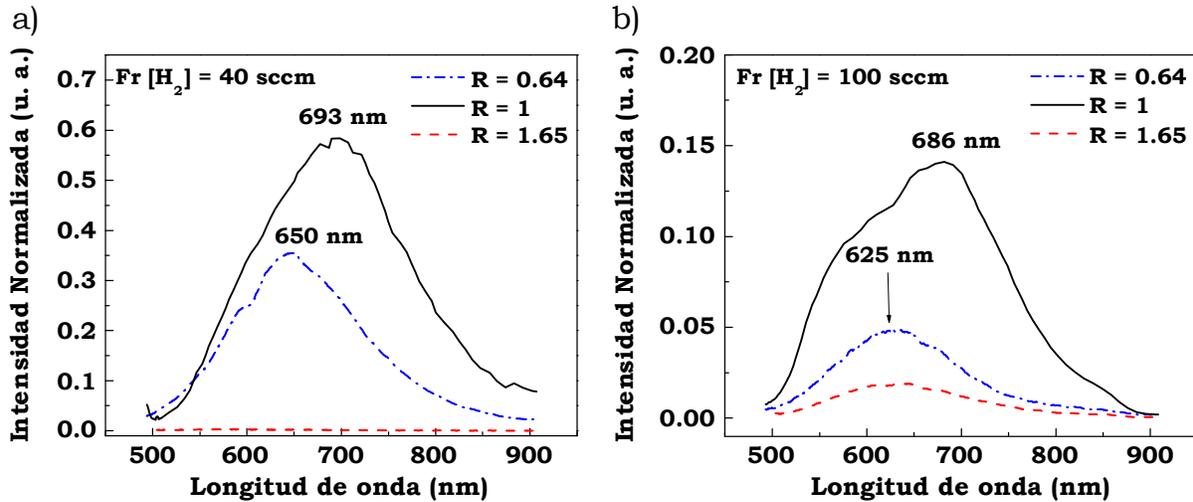
**Tabla 5.13.** Espesores de las películas de  $SiN_x$  depositadas con diferentes combinaciones de  $R = Fr[SiH_2Cl_2]/Fr[NH_3]$  y  $Fr[H_2]$ .

Se midió la fotoluminiscencia de cada una de las muestras con un láser de Ar a una potencia de 20 mW. Las intensidades integradas de fotoluminiscencia observadas en cada uno de los procesos especificados en la Tabla 5.12 se comparan en la Figura 5.22. A partir de esta gráfica se puede observar que la fotoluminiscencia se deteriora significativamente en los extremos:  $R=0.38$  y  $R=1.65$ . Otro detalle importante es que la máxima emisión se obtiene para diferentes combinaciones de  $R$  y  $Fr[H_2]$  en cada serie. En el caso de la dilución con 10 sccm de hidrógeno, la máxima intensidad se obtiene para el depósito con  $R=0.64$ , mientras que para las diluciones restantes la mayor emisión ocurre cuando  $R=1$ . Además, nuevamente se puede apreciar que la intensidad de fotoluminiscencia descende drásticamente al incrementar el flujo másico de  $H_2$  a 100 sccm, sin importar la razón  $R$  utilizada. La relación óptima pareciera ser  $R=1$ ,  $Fr[H_2]=40$  sccm.



**Figura 5.22.** Comparación de la intensidad integrada de fotoluminiscencia para distintas combinaciones de  $R$  y  $Fr[H_2]$  utilizadas para el depósito de nc-Si embebidos en  $SiN_x$ .

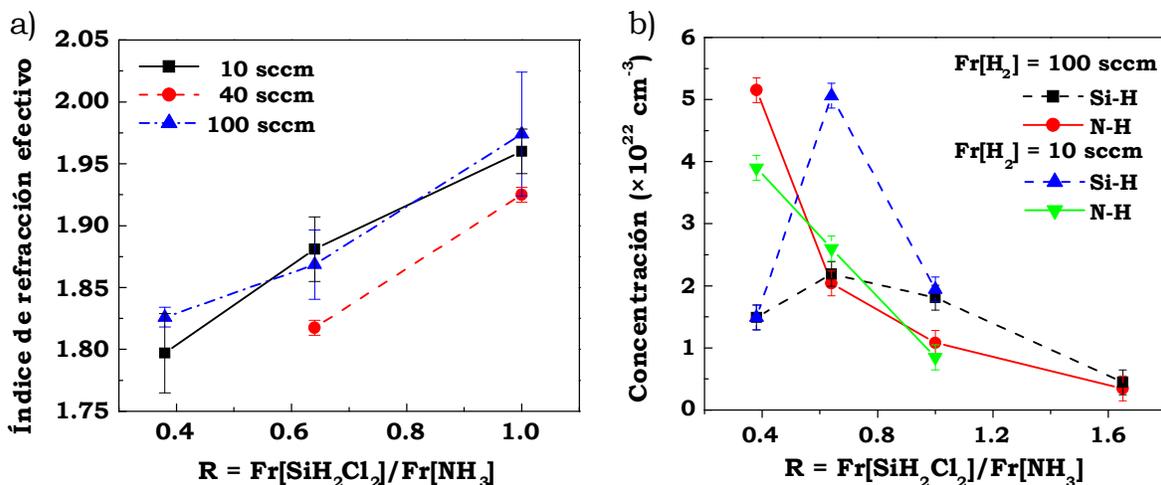
Los espectros de fotoluminiscencia para las diluciones de  $H_2$  de 40 y 100 sccm se muestran en la Figura 5.23 a y b, respectivamente. Es importante notar el cambio en la escala entre estas dos figuras. En el caso de la dilución de  $H_2$  de 10 sccm, la única emisión apreciable se ha mostrado ya en las Figuras 5.20 y 5.21.



**Figura 5.23.** Espectros de fotoluminiscencia en función de la razón R para a) 40 sccm y b) 100 sccm de H<sub>2</sub> utilizados durante el depósito de nc-Si embebidos en SiN<sub>x</sub>.

Al incrementar la cantidad de diclorosilano utilizado en el depósito se espera que se incorporen nc-Si de mayor tamaño en la película de nitruro de silicio lo cual explicaría el corrimiento hacia mayores longitudes de onda observado en la Figura 5.23a. Además, en la figura 5.24a se muestra que el índice de refracción efectivo de las películas aumenta con R para todas las diluciones de hidrógeno utilizadas. Esto reforzaría la hipótesis de que el SiN<sub>x</sub> queda más enriquecido en silicio. Cabe mencionar que se midió el índice de refracción efectivo en distintos puntos de las películas para verificar su homogeneidad. El índice de refracción efectivo reportado en la Figura 5.24a corresponde al promedio de las medidas realizadas y las barras de error muestran la desviación estándar de la distribución. Por lo tanto, se puede observar que las películas depositadas a 40 sccm fueron las más homogéneas.

Por otro lado, en la Figura 5.24b se observa una disminución de los enlaces N-H calculados por FTIR conforme aumenta la cantidad de diclorosilano en el depósito. En cambio, los enlaces Si-H alcanzan un máximo y después disminuyen. La reducción en el contenido de hidrógeno de la película está relacionada con el aumento de cloro durante el proceso de depósito. Esto favorece la extracción de HCl como ya se ha mencionado a lo largo de este capítulo.

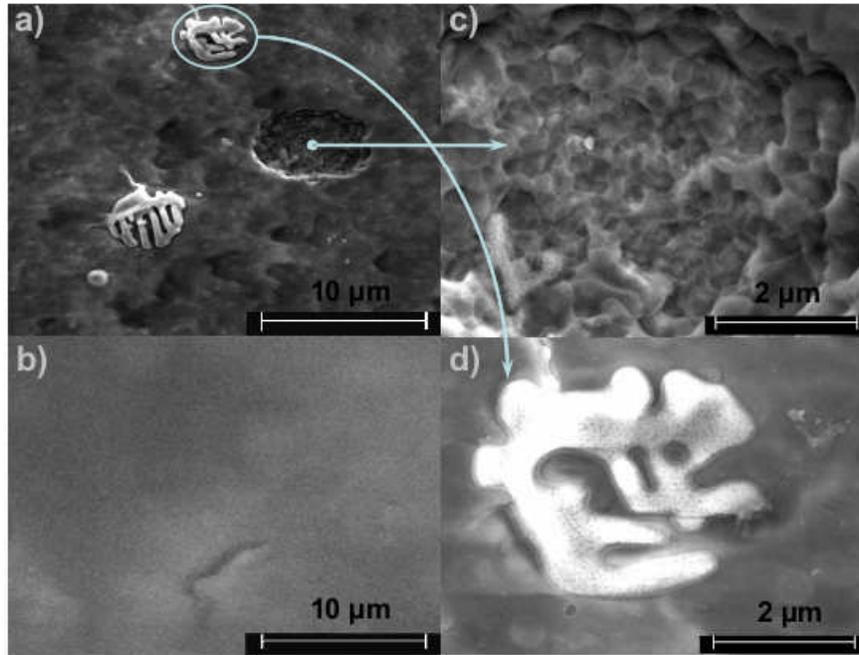


**Figura 5.24.** a) Índice de refracción efectivo y b) concentraciones de enlaces en función de  $R$  para distintas diluciones de  $H_2$  utilizadas para el depósito de nc-Si embebidos en  $SiN_x$ .

Sin embargo, el exceso de cloro está detrás de la baja eficiencia de fotoluminiscencia para los depósitos realizados con  $R=1.65$ . Las tasas de depósito de estos procesos fueron mucho mayores ( $\sim 90 \text{ nm/min}$ ) en comparación con las anteriores ( $<15 \text{ nm/min}$ ), por lo que se presume que son muy porosas. Esto dificultó su caracterización por elipsometría y no se pudo obtener su índice de refracción efectivo, posiblemente por la excesiva rugosidad superficial que ocasionaba una dispersión significativa del haz reflejado. Además, estas películas exhibieron una degradación inmediata con su exposición al ambiente. Este proceso ocurrió más lentamente en el caso de la película depositada con la mayor dilución de hidrógeno. Sin embargo, desde un inicio su espectro de FTIR mostraba una banda muy intensa alrededor de  $584 \text{ cm}^{-1}$  relacionada con enlaces Si-Cl.

En la superficie de estas muestras con exceso de cloro aparecieron nuevamente sales blancas de cloruro de amonio (como se confirmó por FTIR). En las Figuras 5.25a y 5.25b se muestra una comparación de las micrografías de SEM correspondientes a las muestras depositadas con  $R=1.65$  y  $R=1$ , respectivamente. La dilución en  $H_2$  fue de 40 sccm en ambos casos. Se puede observar que la superficie de la muestra depositada con  $R=1$  es muy homogénea como se había notado anteriormente por elipsometría al medir el índice de refracción en varios puntos. En contraste, la superficie de la muestra depositada con  $R=1.65$  exhibe

rastros de explosiones provocadas por las violentas reacciones del exceso de cloro con el ambiente (Figura 5.25c). También se pueden observar las sales de cloruro de amonio que se forman en la superficie de esta película (Figura 5.25d).



**Figura 5.25.** Micrografías SEM de la superficie de películas depositadas con a)  $R=1.65$  y b)  $R= 1$ , para una dilución en  $H_2$  de 40 sccm. También se muestran acercamientos a las zonas con c) cráteres producto de reacciones violentas y d) sales de  $NH_4Cl$ .

En esta sección se encontró que existe una razón óptima de diclorosilano/hidrógeno en donde se obtiene la máxima emisión de fotoluminiscencia. Como ocurrió en la sección A de este capítulo, existe un balance óptimo entre el precursor de Si y la dilución en  $H_2$  que promueve la formación de una mayor densidad de nc-Si. Se puede suponer que el utilizar muy poco diclorosilano en el proceso ( $R=0.38$ ) disminuye considerablemente la formación de estos nanocúmulos en la película ya que la mayoría del silicio estaría formando parte de la matriz de nitruro de silicio. Esto sería consistente con la nula observación de fotoluminiscencia en estos casos. Por otro lado, el uso de demasiado diclorosilano ( $R=1.65$ ) aumenta significativamente la tasa de depósito y resulta en la incorporación de un exceso de cloro en la película. Esto trae como consecuencia la formación de películas porosas que exhiben una degradación inmediata con su exposición al ambiente dado su alto contenido de cloro (Figura 5.25). Por lo tanto, el uso de flujos máxicos intermedios de  $SiH_2Cl_2$

( $R=0.64$  y  $R=1$ ) es lo recomendable para obtener películas de  $\text{SiN}_x$  enriquecidas en Si, homogéneas y más estables.

La dilución en  $\text{H}_2$  permite entonar la emisión fotoluminiscente como se puede observar en la Figura 5.21 por lo que se refuerza la observación previa (sección A de este capítulo) de que juega un papel determinante en el tamaño promedio de los nc-Si. Sin embargo, en el caso de nc-Si autogenerados durante el depósito de  $\text{SiN}_x$ , el aumento en la dilución con  $\text{H}_2$  estaría acompañado por un aumento en el tamaño promedio de los nc-Si dando lugar al corrimiento hacia mayores longitudes de onda que se muestra en la Figura 5.21. Esto es consistente con la tendencia observada al aumentar la potencia de depósito entre 10 y 20 W (Figura 5.20). En ambos casos se genera una mayor cantidad de hidrógeno atómico durante el depósito, uno al generar una mayor descomposición (incremento en potencia) y el otro al aumentar la cantidad de hidrógeno disponible. Como ya se había discutido anteriormente, esto promueve la descomposición del precursor de silicio y aumenta la densidad de centros de nucleación, favoreciendo la coalescencia y produciendo nc-Si de mayor tamaño.

Cabe señalar que demasiado hidrógeno favorece también la extracción de mayor cantidad de cloro de la superficie de crecimiento, lo cual podría provocar un exceso de enlaces sueltos en la superficie que no alcanzan a ser pasivados. Esto podría explicar la baja emisión de fotoluminiscencia observada para todos los casos en que se utilizó una dilución con  $\text{H}_2$  de 100 sccm (Figuras 5.22 y 5.23b). Además, la forma y comportamiento de los espectros de fotoluminiscencia correspondientes a esta dilución es atípica en todos los casos estudiados. A partir de la observación anterior podría suponerse que existen mecanismos asociados a defectos en la emisión observada para las diluciones a 100 sccm. En especial, la banda centrada alrededor de 625 nm es invariable con respecto al incremento de diclorosilano (Figura 5.23b), por lo que se podría asumir que su origen no está asociado con el confinamiento cuántico sino que es producida por defectos.

### 3. Influencia de la presión en la cámara de depósito.

Puesto que se observó en la sección A de este capítulo que la presión en la cámara de depósito disminuía las dimensiones y aumentaba la densidad de los nc-Si depositados sobre la superficie de SiN<sub>x</sub>, se investigó su influencia en la obtención de nc-Si autogenerados durante el proceso de depósito de SiN<sub>x</sub>. A partir de las observaciones experimentales de las secciones anteriores se eligieron los parámetros especificados en la Tabla 5.14. Los espesores obtenidos en cada depósito se reportan en la Tabla 5.15.

Temperatura 300 °C	<b>Presión</b> <b>0.2 Torr</b> <b>0.5 Torr</b> <b>1.0 Torr</b>	Potencia 10 W	Fr[SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] = 5 sccm Fr[H <sub>2</sub> ] = 40 sccm Fr[NH <sub>3</sub> ] = 5 sccm Fr[Ar] = 50 sccm	Tiempo 50 min
-----------------------	---	------------------	--	------------------

**Tabla 5.14.** Condiciones utilizadas para el depósito de nitruro de silicio (SiN<sub>x</sub>) con nc-Si embebidos, depositado a diferentes presiones.

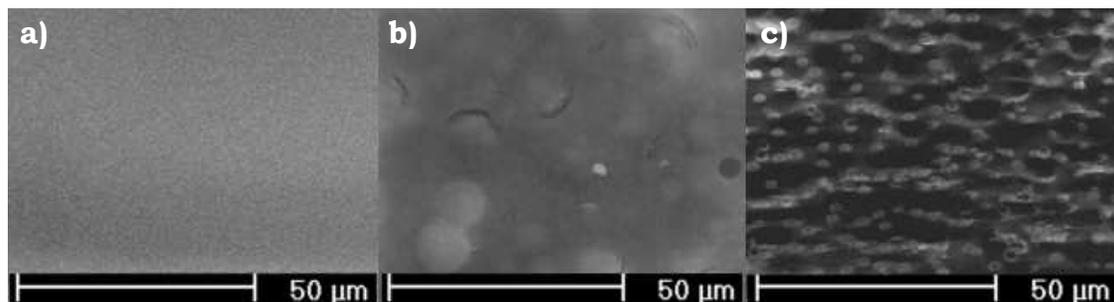
Presión (Torr)	Espesor (nm)
0.2	475.2
0.5	838.8
1.0	1462.7

**Tabla 5.15.** Espesores de películas delgadas de SiN<sub>x</sub> con nc-Si depositadas con diferentes presiones.

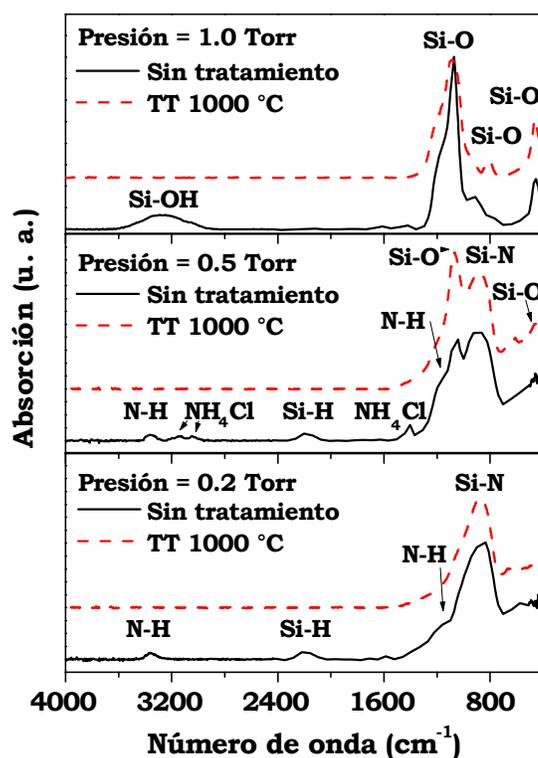
Inmediatamente después del depósito se observó que la película depositada a 1.0 Torr se cubrió con sales de cloruro de amonio. Esto motivó a que se realizara un tratamiento térmico de toda esta serie de muestras a 1000 °C en atmósfera de N<sub>2</sub>. De esta manera se pretendía pasivar los enlaces sueltos y minimizar los defectos estructurales presentes en las películas. En todos los casos se mantuvo una parte del depósito sin tratamiento para comparar su evolución y propiedades con respecto a la parte estabilizada por el tratamiento.

La tasa de depósito obtenida para estas muestras se incrementó considerablemente en función de la presión utilizada (ver los espesores correspondientes en la Tabla 5.15). Realizando un análisis por SEM se encontró que la película depositada a 0.2 Torr tenía una superficie lisa y compacta (Figura 5.26a), mientras que la película depositada a 1.0 Torr mostraba porosidad

abundante (Figura 5.26c). La película depositada a 0.5 Torr mostraba un estado intermedio con algunas fracturas y erosiones (Figura 5.26b).



**Figura 5.26.** Micrografías SEM de la superficie de películas depositadas con diferentes presiones en la cámara: a) 0.2 Torr, b) 0.5 Torr y c) 1.0 Torr.



**Figura 5.27.** Espectros de absorción infrarroja de películas depositadas con diferentes presiones en la cámara: 0.2 Torr, 0.5 Torr y 1.0 Torr con y sin tratamiento térmico a 1000 °C en atmósfera de  $N_2$ .

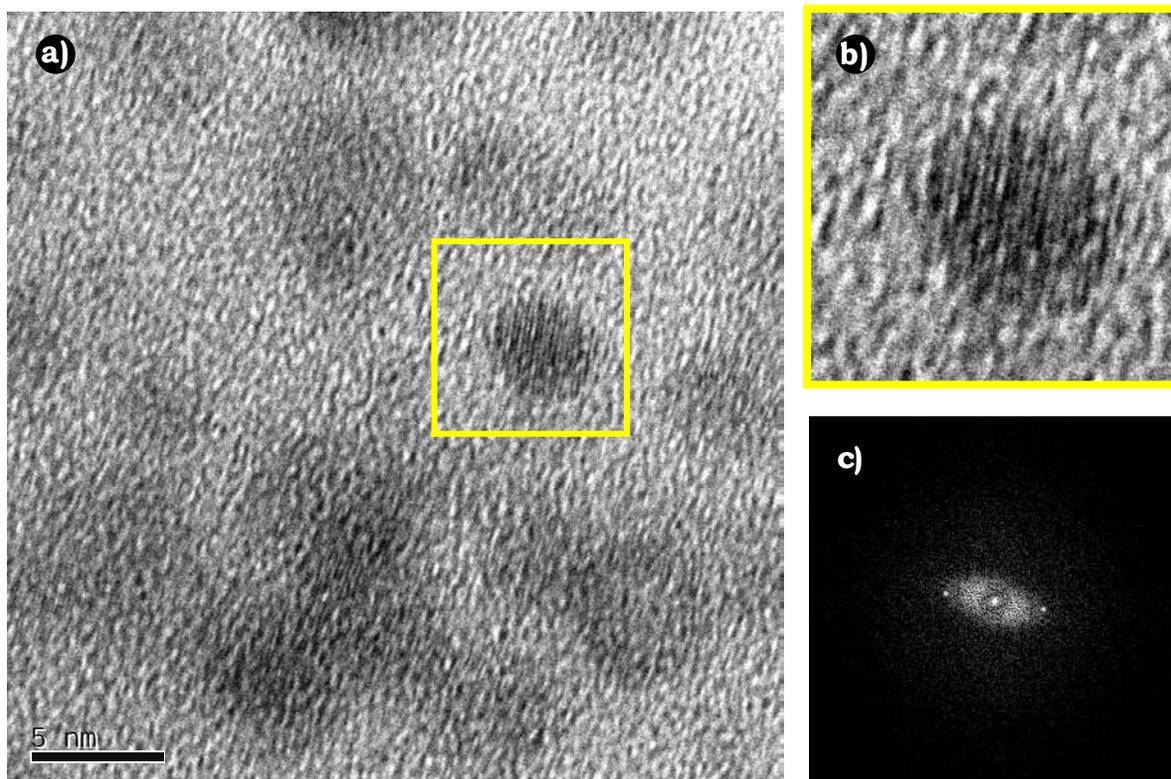
Un análisis por FTIR realizado 24 h después de cada depósito (Figura 5.27) reveló que la exposición al ambiente había transformado las películas originales de  $SiN_x$  en oxinitruro de silicio ( $SiN_xO_y$ ) y óxido de silicio ( $SiO_x$ ) para las muestras depositadas a 0.5 y 1.0 Torr, respectivamente. La única muestra que se mantuvo

como nitruro de silicio fue la depositada a 0.2 Torr. En la Figura 5.27 se puede notar que estas fueron las mismas configuraciones de estabilidad que se alcanzaron en cada caso con el tratamiento térmico. Los espectros de FTIR exhiben inmediatamente la diferencia en los picos principales entre 700 y 1400  $\text{cm}^{-1}$ . La absorción principal corresponde al modo de estiramiento de los enlaces Si-N ( $860 \text{ cm}^{-1}$ ) en la muestra depositada a 0.2 Torr. Por el contrario, la absorción principal de la muestra depositada a 1.0 Torr corresponde inequívocamente al modo de estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O ( $1070 \text{ cm}^{-1}$ ). Para el depósito realizado a 0.5 Torr se observa una combinación de ambos modos. Después del tratamiento térmico se conservan las mismas bandas de absorción principales en cada caso, eliminándose únicamente las contribuciones de enlaces relacionados con hidrógeno como son: Si-H ( $2160 \text{ cm}^{-1}$ ), N-H ( $1175 \text{ cm}^{-1}$  y  $3360 \text{ cm}^{-1}$ ) y Si-OH ( $2900$  a  $3500 \text{ cm}^{-1}$ ).

Esta composición fue corroborada por XPS. En la Tabla 5.16 se muestran las concentraciones atómicas con respecto a silicio de las muestras antes y después del tratamiento térmico. Se puede observar que todas las muestras son ricas en silicio. También se incluyen los índices de refracción efectivos correspondientes. Cabe mencionar que para el caso de la muestra depositada a 1.0 Torr, el valor del índice de refracción efectivo es consistente con su estructura porosa (mayor cantidad de aire considerado como parte de la “película”).

Muestra	Índice de refracción	N/Si	O/Si	Cl/Si
0.2 Torr				
Sin TT	2.03	0.54	0.038	0.25
Con TT	1.99	0.54	0.045	0.23
0.5 Torr				
Sin TT	1.79	0.13	1.58	0.05
Con TT	1.68	0.12	1.59	0
1.0 Torr				
Sin TT	1.29	0.08	1.85	0.03
Con TT	1.27	0.05	1.70	0

**Tabla 5.16.** Índice de refracción y concentraciones atómicas con respecto a silicio obtenidas por XPS para películas de  $\text{SiN}_x$  depositadas a diferentes presiones.

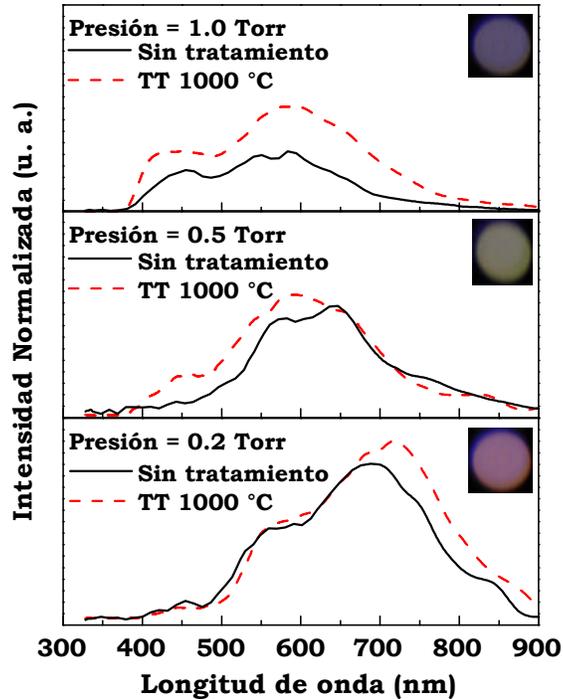


**Figura 5.28.** a) Micrografía de HRTEM donde se pueden observar los nc-Si embebidos en una matriz dieléctrica de  $\text{SiO}_x$  correspondiente a la película depositada a 1.0 Torr. b) Acercamiento a un nc-Si donde se puede ver la orientación de sus planos cristalinos. c) Transformada de Fourier de b) donde aparece el patrón de difracción de los planos.

En el caso de la muestra depositada a 1.0 Torr (cuya emisión se produjo más hacia el azul), se realizó una observación por HRTEM de una muestra preparada en sección transversal (XTEM) para poder medir el tamaño promedio de los nc-Si embebidos en la matriz (Figura 5.28a). En la imagen 5.28b se pueden observar algunos de los planos cristalinos de un nc-Si. Se incluye además la transformada de Fourier de esta imagen que correspondería al patrón de difracción de los planos observados (Figura 5.28c). El tamaño promedio de nc-Si que se obtuvo para una distribución de 100 partículas fue de  $3.5 \pm 0.5$  nm.

La matriz dieléctrica que rodea a los nc-Si varía de acuerdo a la presión de depósito:  $\text{SiN}_x$  para 0.2 Torr,  $\text{SiN}_x\text{O}_y$  para 0.5 Torr y  $\text{SiO}_x$  para 1.0 Torr. Por lo tanto, la influencia de la superficie debe reflejarse en las propiedades fotoluminiscentes de los nc-Si. La longitud de onda de excitación empleada en este caso fue de 325.0 nm correspondiente a un láser de He-Cd para poder

observar la emisión en el azul. La potencia de excitación fue de 10 mW. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente. Las intensidades fueron normalizadas con respecto al espesor de la muestra (Tabla 5.15).



**Figura 5.29.** Espectros de fotoluminiscencia de películas depositadas con diferentes presiones: 0.2 Torr, 0.5 Torr y 1.0 Torr con y sin tratamiento térmico a 1000 °C. Los insertos muestran los colores de la emisión apreciados a simple vista.

En la Figura 5.29 se muestran los espectros de fotoluminiscencia correspondientes a las películas sin tratamiento y con tratamiento térmico para las diferentes presiones empleadas. También se muestran los colores de la emisión en cada caso, apreciados a simple vista: rojo para 0.2 Torr, verde para 0.5 Torr y azul para 1.0 Torr.

Los espectros de fotoluminiscencia observados en la Figura 5.29 se pueden descomponer a grosso modo en dos contribuciones principales: una intensa ubicada entre 900 y 500 nm y una más débil entre 380 y 500 nm. Se puede notar que la emisión principal de luminiscencia correspondiente a las muestras sin tratamiento se corre hacia menores longitudes de onda con el incremento de la presión de depósito. El efecto más significativo del tratamiento térmico es aumentar la intensidad de la emisión.

A partir de estas observaciones, se pueden proponer dos mecanismos principales de emisión para explicar la fotoluminiscencia observada en la Figura 5.29:

confinamiento cuántico para la banda más intensa de emisión (900-500 nm) y presencia de defectos introducidos por enlaces de oxígeno en la superficie de los nc-Si para la banda más débil (380-500 nm).

La emisión producida por confinamiento cuántico unidimensional fue modelada en el caso de multicapas de  $\text{SiN}_x/\text{nc-Si}/\text{SiN}_x$  por la Ecuación 5.5. En el caso de confinamiento tridimensional se utiliza el modelo originalmente propuesto por Kim *et al*, descrito por la Ecuación 5.4. Cabe recordar que este modelo se eligió con base en resultados experimentales de fotoluminiscencia originada por confinamiento cuántico en nc-Si cristalinos ( $E_g=1.16$  eV) embebidos en una matriz de nitruro de silicio amorfa [54].

Los picos principales de emisión correspondientes a las muestras sin tratamiento térmico que se aprecian en la Figura 5.29 se encuentran a 689 nm (1.80 eV), 635 nm (1.95 eV) y 576 nm (2.15 eV). De acuerdo con la ecuación 5.4 esto correspondería a diámetros promedio de 4.29 nm, 3.86 nm y 3.45 nm, respectivamente. Es de notarse la similitud entre el tamaño calculado teóricamente (3.45 nm) y el tamaño promedio medido por HRTEM (3.5 nm) para la muestra depositada con una presión de 1.0 Torr.

El corrimiento hacia menores longitudes de onda observado en la emisión principal de PL de las muestras sin tratamiento térmico estaría relacionado con una disminución del tamaño promedio de los nc-Si embebidos en las películas. La causa más probable de esta reducción de tamaño de los nc-Si generados en las muestras depositadas a presiones mayores es el proceso de oxidación que sufren al ser expuestas al ambiente. A partir de los resultados de XPS se puede ver que la cantidad de cloro disminuye conforme aumenta el contenido de oxígeno. Esto se debe a un complejo proceso de hidrolización/oxidación en donde el cloro es removido y sustituido por O e H [63, 64]. Los átomos de la superficie de los nc-Si quedan enlazados preferentemente a oxígeno formando una capa de óxido que los rodea. Por lo tanto, el tamaño efectivo de confinamiento en los nc-Si se reduce [65]. Esto puede explicar el corrimiento a menores longitudes de onda que se observa en las muestras sin tratamiento térmico.

Por otro lado, el principal efecto del tratamiento térmico es la efusión de hidrógeno de las muestras. Por lo tanto, la superficie de los nc-Si quedaría pasivada con O ó N después del tratamiento. En el caso de las muestras

oxidadas, esta pasivación incluiría un mayor número de defectos relacionados con enlaces Si-O en la interfaz de los nc-Si con la matriz. Como se explicó en el capítulo IV, los defectos relacionados con enlaces Si-O producen una emisión entre 400 y 450 nm que es independiente del tamaño de los nc-Si. Estas bandas son muy débiles para los casos de las muestras sin tratamiento depositadas a 0.2 y 0.5 Torr y sólo están presentes de manera significativa en el espectro de la muestra depositada a 1.0 Torr (que, recordemos, es la más oxidada). Después del tratamiento térmico, estas bandas se intensifican considerablemente en los espectros correspondientes a las muestras depositadas con presiones de 0.5 y 1.0 Torr (Figura 5.29) pero no se aprecia cambio significativo en esa región para la muestra depositada a 0.2 Torr. A partir de estas observaciones se puede asumir que la fotoluminiscencia en la región entre 380 y 500 nm está íntimamente relacionada con el proceso de oxidación que sufren las muestras. Por lo tanto, la emisión en esta región podría ser causada por el incremento de enlaces y/o defectos relacionados con oxígeno.

Otro de los efectos del tratamiento térmico es que disminuye la cantidad de enlaces sueltos presentes en las muestras lo cual explica el aumento en la intensidad de emisión que se manifiesta en todos los casos presentados en la Figura 5.29. Por otra parte, los cambios inducidos en la emisión correspondiente al intervalo entre 900 y 500 nm pueden estar ligados a cambios en la distribución de tamaños de los nc-Si y/o en la superficie de los mismos ocasionados por el proceso de reconstrucción superficial que tiene lugar durante el tratamiento térmico.

En resumen, el aumentar la presión en la cámara de depósito induce un aumento en la porosidad de las películas. Esto a su vez promueve un proceso de oxidación de las mismas al exponerse al ambiente. El tratamiento térmico a 1000 °C puede estabilizar este proceso, minimizando los enlaces sueltos en la película y permitiendo que se alcance la composición óptima al producirse la efusión del Cl y su reemplazo preferente por O, como se observó por XPS.

La oxidación de las películas provoca un corrimiento hacia el azul en su fotoluminiscencia que podría estar asociado con una reducción del tamaño de los nc-Si al producirse una capa de óxido de silicio en su superficie. El tamaño de los nc-Si medidos por HRTEM para la muestra depositada a 1.0 Torr corresponde

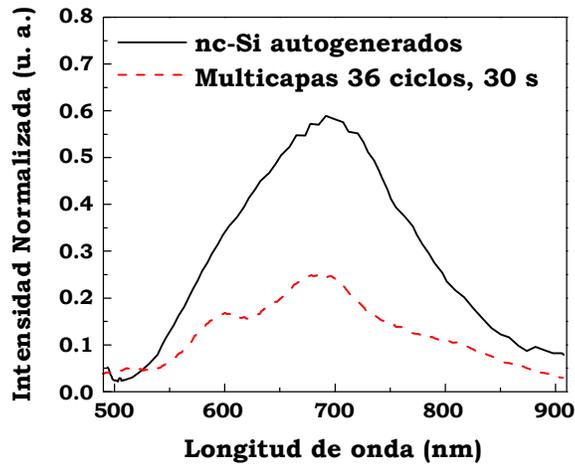
dentro del error experimental al tamaño predicho por el modelo de confinamiento cuántico utilizado. Lo anterior refuerza la hipótesis de que la emisión principal entre 900 y 500 nm podría estar asociada a efectos de confinamiento en nc-Si. Por otro lado, la fotoluminiscencia observada entre 380 y 500 nm es más intensa en las muestras oxidadas que en el nitruro. Además, esta emisión se incrementa después del tratamiento térmico, por lo que podría provenir de defectos relacionados con enlaces Si-O en la superficie de los nc-Si.

#### **D. Comparación de los distintos métodos de obtención de nanocúmulos de silicio embebidos en nitruro de silicio.**

Como se ha mostrado en las secciones anteriores, se obtuvo fotoluminiscencia de nc-Si embebidos en nitruro de silicio mediante dos métodos distintos: en estructuras multicapas y directamente autogenerados durante el proceso de depósito. Además, se obtuvo entonación de la emisión en ambos casos: uno mediante el control del tiempo de depósito de los nc-Si (multicapas) y el otro mediante la dilución en  $H_2$  y el aumento de la cantidad relativa de silicio utilizada durante el depósito (nc-Si autogenerados). En esta sección se realiza una comparación de ambos métodos en función de la intensidad de fotoluminiscencia que se obtuvo para ambos casos. Asimismo, se compara la estabilidad de las películas obtenidas por ambos métodos.

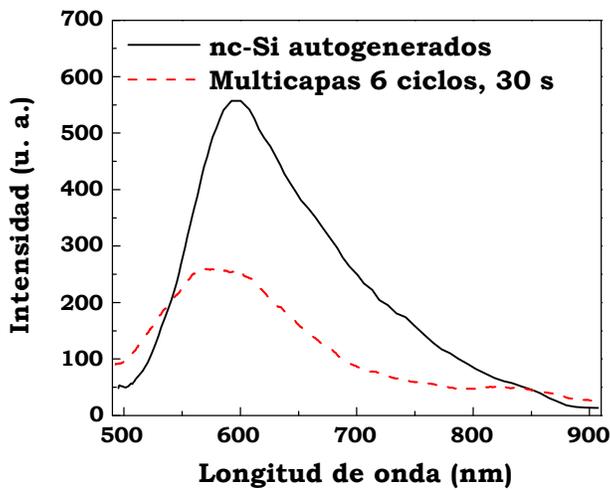
##### **1. Intensidad de fotoluminiscencia.**

Para comparar la emisión de las estructuras multicapas con la emisión obtenida por nc-Si autogenerados en el proceso de depósito, se eligieron las muestras cuya emisión fue máxima en cada uno de los casos. Ambas emisiones se pueden observar en la Figura 5.30. Las emisiones están normalizadas por el espesor de cada una de las muestras: 421.7 nm para los nc-Si autogenerados en  $SiN_x$  y 1005.5 nm para las multicapas. Se puede observar que la emisión más intensa corresponde a la película de  $SiN_x$  con nc-Si autogenerados.



**Figura 5.30.** Comparación entre la fotoluminiscencia de nc-Si autogenerados durante el proceso de depósito de SiN<sub>x</sub> y estructuras multicapas SiN<sub>x</sub>/nc-Si/SiN<sub>x</sub>.

Comparando dos muestras de espesores similares (144.7 nm para los nc-Si autogenerados en SiN<sub>x</sub> y 114.8 nm para las multicapas), se observó nuevamente que la emisión más intensa corresponde a los nc-Si autogenerados durante el proceso de PECVD. En este caso se presenta la emisión sin normalizar en la Figura 5.31.



**Figura 5.31.** Comparación entre la fotoluminiscencia de nc-Si embebidos en una película de SiN<sub>x</sub> y estructuras SiN<sub>x</sub>/nc-Si/SiN<sub>x</sub> para depósitos con espesores similares.

Las diferencias en intensidad de fotoluminiscencia observadas en ambos casos pueden estar relacionadas con las dimensiones del confinamiento. En el caso de las multicapas, sólo los excitones confinados en la dirección perpendicular a la superficie (altura de los nc-Si) contribuirían a la emisión fotoluminiscente. En

cambio, en el caso de los nc-Si autogenerados durante el depósito, se tiene un efecto de confinamiento en tres dimensiones para los excitones que se recombinan radiativamente en nc-Si con radios menores al radio de Bohr del silicio ( $a_B = 5.30$  nm), como se observó en el capítulo IV.

Otra diferencia importante radica en la cantidad de defectos presentes en las interfaces nc-Si/SiN<sub>x</sub>. Cabría esperar que la presencia de defectos en las interfaces fuera más probable en el caso de estructuras multicapas que en el caso de los nc-Si autogenerados durante el proceso de depósito. Estos defectos pueden ser centros de recombinación no-radiativa, por lo que se disminuye la intensidad de la emisión. Esto podría explicar también que las emisiones correspondientes a la estructura multicapas de 6 ciclos y las estructuras de 36 ciclos sean del mismo orden, ya que, a pesar de tener 6 veces más regiones con nc-Si confinados entre barreras de SiN<sub>x</sub>, también se tienen 6 veces más interfaces donde pueden existir defectos que disminuirían la probabilidad de recombinación radiativa.

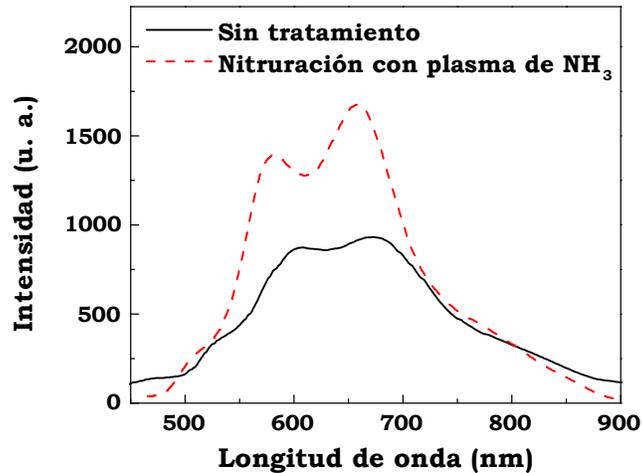
Sorprendentemente, la muestra cuya emisión sin normalizar fue mayor a todas corresponde al depósito realizado a 1.0 Torr. Esta muestra exhibió una porosidad abundante en su superficie y se transformó en SiO<sub>x</sub> después de su exposición al ambiente. No se le incluyó en la comparación con la fotoluminiscencia de estructuras multicapas discutida anteriormente puesto que la matriz circundante de los nc-Si es distinta. Una posible explicación a la intensa fotoluminiscencia observada en este caso podría relacionarse con una mayor eficiencia de luminiscencia al disminuir el tamaño efectivo de confinamiento de los nc-Si y una mejor pasivación superficial al formarse una capa de óxido en la superficie.

Después de someter a esta muestra a un tratamiento térmico a 1000 °C en atmósfera de nitrógeno su fotoluminiscencia aumentó casi al doble (Figura 5.29). Este aumento se atribuyó a la pasivación de enlaces sueltos después del tratamiento. Para corroborar esto se realizaron otros dos depósitos a 1.0 Torr idénticos al especificado en la Tabla 5.14. La diferencia en este caso es que al último se le realizó un proceso de nitruración superficial con plasma de NH<sub>3</sub> con las condiciones especificadas en la Tabla 5.17.

Temperatura 300 °C	Potencia 30 W	Presión 350 mTorr	Fr[NH <sub>3</sub> ] = 5 sccm Fr[Ar] = 50 sccm	Tiempo 50 min
-----------------------	------------------	----------------------	---	------------------

**Tabla 5.8.** Condiciones utilizadas para la nitruración de la superficie de una película con nc-Si autogenerados depositada a 1.0 Torr.

Con este proceso se pretendía mejorar la pasivación superficial de la película y evitar su oxidación al exponerla al ambiente. La mejora en la intensidad de emisión con este tratamiento fue notable (Figura 5.32). Sin embargo, nuevamente se observó su oxidación tras unos días como se discutirá en la siguiente sección.



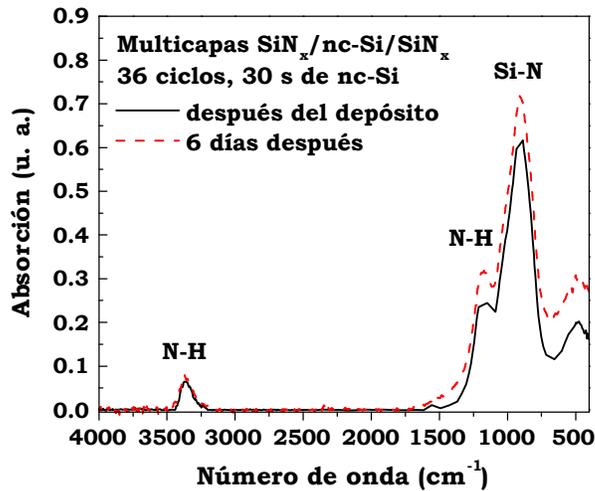
**Figura 5.32.** Comparación entre la fotoluminiscencia de muestras depositadas a una presión de 1.0 Torr con y sin nitruración de la superficie con plasma de NH<sub>3</sub>.

## 2. Estabilidad de las películas analizada por FTIR.

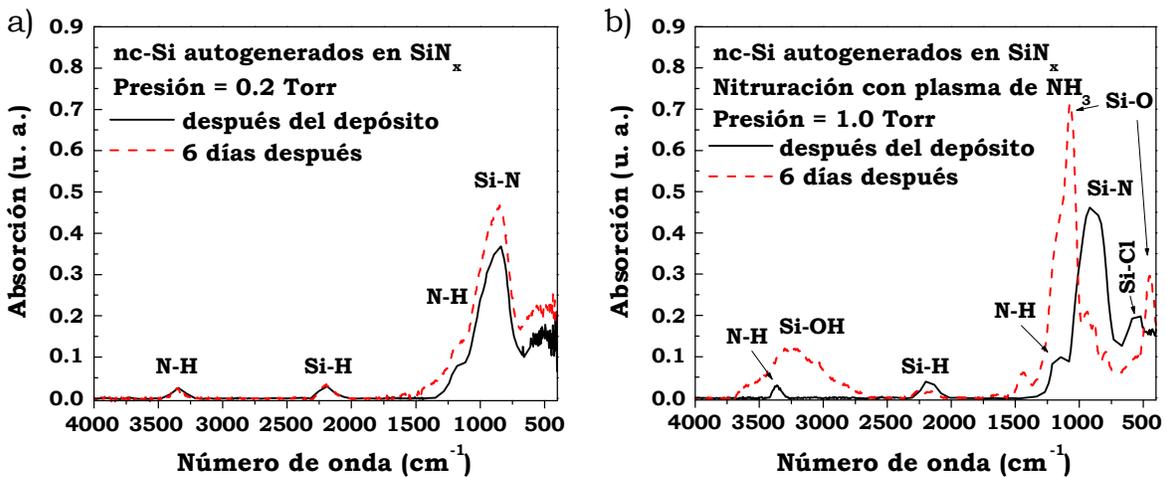
Una característica importante para la aplicación de estas películas en dispositivos electroluminiscentes o de cualquier otro tipo, es que sean estables. Por esta razón se realizó una comparación por FTIR de las películas con mayor emisión de fotoluminiscencia inmediatamente después de su depósito y 6 días después del mismo. En el caso de las estructuras multicapas, no se encontró oxidación apreciable de ninguna de las muestras obtenidas. La Figura 5.33 muestra los espectros de FTIR correspondientes a la estructura multicapas de 36 ciclos y 30 s de depósito de nc-Si.

En el caso de los nc-Si autogenerados durante el proceso de depósito de SiN<sub>x</sub>, la muestra depositada a 0.2 Torr también se mostró estable en este análisis (Figura 5.34a). Por otro lado, las muestras depositadas a 1.0 Torr se convirtieron todas en óxido de silicio, incluyendo la que se nitruró con plasma de NH<sub>3</sub> que se muestra en la Figura 5.34b. Es razonable suponer que la abundante porosidad de las películas depositadas a 1.0 Torr dificulta su completa pasivación con nitrógeno o hidrógeno con el tratamiento de nitruración superficial, por lo que se

sigue observando la oxidación de estas muestras al exponerse al aire. Si bien es cierto que la nitruración retrasa este proceso ya que en el caso de la muestra sin tratamiento se obtiene desde un inicio el espectro de FTIR correspondiente a un óxido de silicio, mientras que en el caso de la muestra nitrurada el espectro de FTIR obtenido inmediatamente después del depósito corresponde a nitruro de silicio.



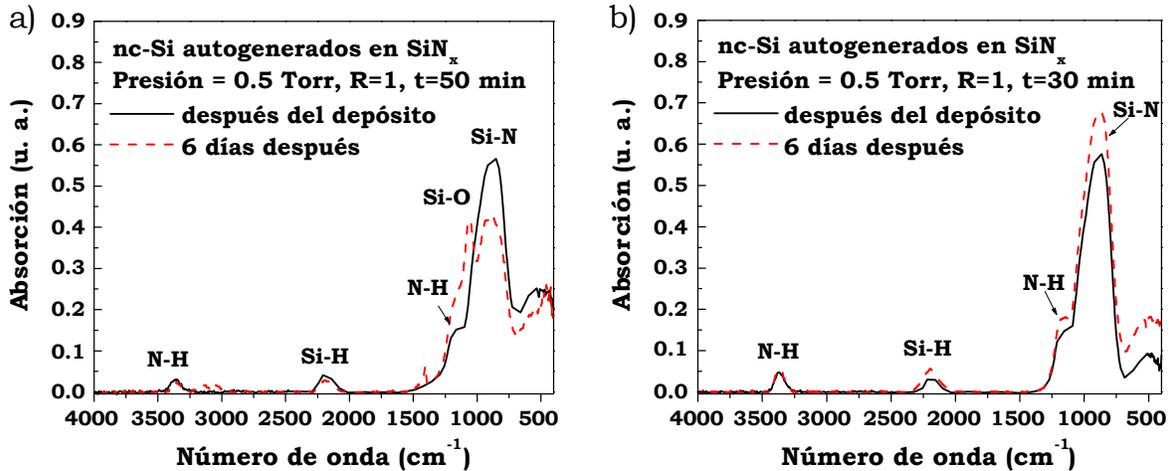
**Figura 5.33.** Análisis por FTIR de una estructura multicapas inmediatamente después de su depósito y 6 días después.



**Figura 5.34.** Análisis por FTIR de películas con nc-Si autogenerados inmediatamente después de su depósito y 6 días después para muestras depositadas con presiones de a) 0.2 Torr y b) 1.0 Torr.

Finalmente, las muestras depositadas a 0.5 Torr exhibieron evoluciones diferentes en función de la razón diclorosilano/amoniaco empleada y del tiempo

de depósito. La muestra depositada con  $R=1$  por 50 min se oxidó parcialmente convirtiéndose en oxinitruro de silicio (Figura 5.35a), mientras que la muestra depositada por 30 min permaneció como  $\text{SiN}_x$  (Figura 5.35b). También las muestras depositadas con  $R=0.64$  se mostraron estables.



**Figura 5.35.** Análisis por FTIR de películas con nc-Si autogenerados inmediatamente después de su depósito y 6 días después para muestras depositadas a 0.5 Torr y  $R=1$  por a) 50 min y b) 30 min.

Un factor determinante en la oxidación de las muestras es la porosidad de las mismas o los defectos estructurales que tengan. Hay que recordar que se observaron fracturas y erosiones en la superficie de la muestra depositada por 50 min (Figura 5.26b) que también contribuyen a intensificar su oxidación. En contraste, la superficie de la muestra depositada por 30 min era muy homogénea y compacta (Figura 5.25b), lo cual puede explicar su estabilidad. Por otro lado, la muestra depositada a 0.2 Torr tampoco mostró oxidación apreciable y cabe recalcar que esta muestra también exhibió una superficie muy compacta y homogénea (Figura 5.26a).

El otro factor a considerar es el exceso de Cl en las películas. El cloro enlazado en la superficie de los nc-Si forma enlaces estables del tipo Si-Cl, mientras que las especies del tipo  $\text{SiH}_x\text{Cl}_y$  son muy inestables por lo que su presencia en la película promovería reacciones de hidrolización/oxidación durante su exposición prolongada al ambiente, como se discutió en la sección C de este capítulo.

A partir de estos resultados se observa que, si bien la obtención de nc-Si autogenerados durante el proceso de PECVD propicia una emisión más intensa

de fotoluminiscencia en comparación con las estructuras multicapas, se debe cuidar que las películas sean compactas y homogéneas y evitar el exceso de Cl en su composición para prevenir su degradación.

## VI. CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se tuvo como objetivo la obtención de nanocúmulos de silicio embebidos en una matriz aislante de nitruro de silicio mediante dos procedimientos distintos: depósitos multicapas y nanocúmulos autogenerados durante el proceso de depósito de la matriz, así como el estudio detallado de sus propiedades fotoluminiscentes. En este contexto se investigaron las primeras etapas de nucleación y formación de nanocúmulos de silicio (nc-Si) sobre diferentes superficies, y en particular sobre  $\text{SiN}_x$  amorfo, durante el proceso de depósito por PECVD. Esto permitió el depósito de estructuras multicapas  $\text{SiN}_x/\text{nc-Si}/\text{SiN}_x$  con un control apropiado de sus propiedades. Después se estudió el proceso de autogeneración de nc-Si durante el depósito de nitruro de silicio.

Puesto que existen muy pocas investigaciones acerca de las primeras etapas de nucleación y crecimiento de nc-Si, se realizó un estudio detallado de la formación y cinética de crecimiento de nc-Si sobre diferentes sustratos. Se encontró que este proceso depende fundamentalmente de tres condiciones principales: i) la química introducida por los precursores de silicio clorados que fomenta un crecimiento tipo Velmer-Weber de islas tridimensionales, ii) la densidad de centros de nucleación generados principalmente por la interacción del hidrógeno atómico con la superficie y iii) la afinidad química de las especies en fase gaseosa con la superficie de crecimiento.

Se investigó el efecto de la introducción de precursores clorados en el proceso de depósito por PECVD. Se encontró que juegan un papel relevante en el proceso de formación de nc-Si y que permiten obtener nc-Si de menor tamaño debido a la estabilidad de los enlaces terminales (Si-Cl) que se introducen durante el proceso de crecimiento. Por otro lado, permiten regular la incorporación de hidrógeno en las películas ya que se observa una extracción preferencial de cloro e hidrógeno mediante la formación de HCl. Este proceso también crea centros de nucleación lo cual puede incrementar la densidad de nc-Si formados en la superficie de manera controlada. Comprender el proceso de formación de nc-Si durante el proceso de depósito por PECVD tiene mucha relevancia, ya que permite adecuar el tamaño y densidad de los nc-Si en función de la aplicación que se requiera.

La aplicación directa del estudio detallado anteriormente permitió la obtención de nanocúmulos de silicio en estructuras multicapas  $\text{SiN}_x/\text{nc-Si}/\text{SiN}_x$ . Se logró obtener confinamiento unidimensional que produjo emisión de fotoluminiscencia en el visible. Mediante un control adecuado de la altura de los nc-Si se logró entonar la longitud de onda de emisión de estas estructuras, lo cual es deseable para su aplicación potencial en dispositivos electroluminiscentes. Asimismo, se estudió la influencia de las interfaces nc-Si/ $\text{SiN}_x$  y se encontró que pueden generar emisión por defectos. Esta emisión podría ser eliminada mediante una pasivación adecuada durante el proceso de depósito o mediante tratamientos posteriores. Asimismo, estos defectos pueden ocasionar procesos de recombinación no-radiativa en detrimento de la intensidad de emisión.

Por otro lado, se estudió la autogeneración de nc-Si durante el proceso de depósito de la matriz de nitruro de silicio. Se encontró que el uso de bajas potencias de RF durante el depósito tiene dos consecuencias principales: i) Promueven la formación de nc-Si de menor tamaño y permiten su incorporación a la película de  $\text{SiN}_x$  minimizando la aglomeración. Esto origina que la emisión se pueda observar en la región del visible. ii) Se minimiza la cantidad de enlaces sueltos incorporados a la película lo cual disminuye la probabilidad de recombinación no-radiativa y, por lo tanto, la intensidad de la fotoluminiscencia aumenta.

Otra de las ventajas observadas por el uso de precursores clorados es que permitió obtener nc-Si cristalinos sin necesidad de tratamientos térmicos a altas temperaturas lo que provocó que se pudiera observar fotoluminiscencia directamente después del depósito. Además, se pudo entonar la emisión de fotoluminiscencia por confinamiento cuántico a través de la dilución en hidrógeno y una razón diclorosilano/amoniaco adecuada.

La variación de la presión de depósito permitió obtener nc-Si embebidos en diferentes matrices dieléctricas debido a la porosidad que induce. Combinando esto con un proceso de oxidación que puede ser controlado se obtiene emisión intensa que también puede ser entonada. Esto podría ser un método alternativo a la obtención de silicio poroso convencionalmente producido por ataque químico. Es muy probable que en este caso los mecanismos de fotoluminiscencia incluyan

una combinación de confinamiento cuántico con emisión ocasionada por la introducción de enlaces Si-O en la superficie de los nanocúmulos de silicio.

Comparando las emisiones obtenidas por ambos métodos se puede concluir que ambos presentan ventajas y desventajas. En el caso de las estructuras multicapas se observó que son estables y el control de la longitud de onda de emisión se puede obtener de manera directa mediante el tiempo de depósito. Sin embargo, presentan una intensidad de emisión menor que en el caso de los nc-Si autogenerados durante el proceso de depósito. Esto podría superarse teniendo especial cuidado de que las interfaces estuvieran lo más libres posible de tensiones y defectos que promuevan recombinación no radiativa. Por otro lado, las películas con nc-Si autogenerados durante el proceso de depósito permiten obtener mayor intensidad de fotoluminiscencia, por lo que podrían ser un candidato más adecuado para su aplicación potencial en dispositivos electroluminiscentes. Sin embargo, se debe cuidar que las películas sean compactas y homogéneas y sin exceso de cloro para prevenir su oxidación. Además, el control del tamaño promedio de los nc-Si no es tan directo como en el caso de las multicapas.

## VII. REFERENCIAS

- [1] L. Pavesi, *J. Phys.: Condens. Matter*, 15 (2003) p. R1169.
- [2] R.T. Collins, P.M. Fauchet, M.A. Tischler, *Physics Today*, Enero (1997) p. 24.
- [3] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, 57 (1990) p. 1046.
- [4] Y.C. Fang, Z.J. Zhang, M. Lu, *J. Lumin.*, 126 (2007) p. 145.
- [5] J.R. Aguilar-Hernández, G. Monroy-Rodríguez, M. Cárdenas-García, G.S. Contreras-Puente, *Mat. Sci. Eng. C*, 27 (2007) p. 1074.
- [6] H.-S. Kwack, Y. Sun, Y.-H. Cho, N.-M. Park, S.-J. Park, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) p. 2901.
- [7] Y. Liu, Y. Zhou, W. Shi, L. Zhao, B. Sun, T. Ye, *Mat. Lett.*, 58 (2004) p. 2397
- [8] R. J. Walters, J. Kalkman, A. Polman, H. A. Atwater, M. J. A. de Dood, *Phys. Rev. B*, 73 (2006) p. 132302.
- [9] D. Riabinina, C. Durand, M. Chaker, F. Rosei, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) p. 073105.
- [10] Y. Ishikawa, N. Shibata, S. Fukasu, *Appl. Phys., Lett.*, 68 (1996) p. 2249.
- [11] L. Liu, C.S. Jayanthi, S.Y. Wu, *J. Appl. Phys.*, 90 (2001) p. 4143.
- [12] L. Dal Negro, J. H. Yi, L. C. Kimerling, S. Hamel, A. Williamson, G. Galli, *Appl. Phys., Lett.*, 88 (2006) p. 183103.
- [13] A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Grossman, G. Galli, *J. Chem. Phys.*, 117 (2002) p. 6721.
- [14] M. V. Wolkin, J. Jorne, and P. M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue, *Phys. Rev. Lett.*, 82 (1999) p. 197.
- [15] K. Chen, Z. Ma, X. Huang, J. Xu, W. Li, Y. Sui, J. Mei, D. Zhu, *J. Non-Cryst. Solids*, 338–340 (2004) p. 448.
- [16] B. Garrido Fernández, M. López, C. García, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie, *J. Appl. Phys.*, 91 (2002) p. 798.
- [17] G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz, J. C. Alonso, *J. Non-Cryst. Solids*, 351 (2005) p. 992.
- [18] S. A. Moshkalyov, M. Machida, D. O. Campos, A. Dulkin, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16 (1998) p. 514.
- [19] B. G. Budaguan, A. A. Popov, A. Y. Sazonov, M. N. Bosyakov, D. I. Grunsky, D. W. Zhuk, *J. Non-Cryst. Solids*, 227–230 (1998) p. 39.
- [20] B. C. Smith, “Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, CRC Press, 1996.
- [21] G. Lucovsky, D.V. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5 (1987) p. 2231.
- [22] S. Rivillon, F. Amy, Y. J. Chabal, M. M. Frank, *Appl. Phys., Lett.*, 85 (2004) p. 2583.
- [23] F. Ay, A. Aydinli, *Opt. Mat.*, 26 (2004) p. 33.
- [24] K. Morigaki, “Physics of amorphous semiconductors”, World Scientific Publishing, 1999.
- [25] D.K. Schroder, “Semiconductor Material and Device Characterization”, John Wiley and Sons, 1998.
- [26] J.C. Vickerman, “Surface Analysis: The principal techniques”, John Wiley and Sons, 1997.
- [27] C. Segovia Urbano, “Estructuras por Microscopia de Fuerza Atómica”, Sociedad Mexicana de Cristalografía, 2003.
- [28] M. Fox, “*Optical properties of Solids*”, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press. 2001.
- [29] P.F. Trwoga, A.J. Kenyon, C.W. Pitt, *J. Appl. Phys.*, 83 (1998) p. 3789.
- [30] A.D. Yoffe, *Adv. Phys.*, 42 (1993) p. 173.
- [31] N.-M. Park, T.-S. Kim, S.-J. Park, *Appl. Phys., Lett.*, 78 (2001) p. 2575.
- [32] B. Garrido, M. López, O. González, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, C. Bonafos, *Appl. Phys., Lett.*, 77 (2000) p. 3143.
- [33] J. Sée, P. Dollfus, S. Galdin, *Phys. Rev. B*, 66 (2002) p. 193307.
- [34] F. A. Reboredo, A. Franceschetti, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) p. 13073.
- [35] S. Ögüt, J. R. Chelikowsky, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, 79 (1997) p. 1770.
- [36] D. V. Melnikov, J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B*, 69 (2004) p. 113305.
- [37] K. Nishio, J. Kōga, T. Yamaguchi, F. Yonezawa, *Phys. Rev. B*, 67 (2003) p. 195304.
- [38] J. Kōga, K. Nishio, F. Yonezawa, T. Yamaguchi, *Physica E*, 15 (2002) p. 182.
- [39] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, J. Diener, F. Koch, *Opt. Mat.*, 17 (2001) p. 35.
- [40] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) p. 3161.
- [41] A. Puzder, A.J. Williamson, J. C. Grossman, G. Galli, *Mat. Sci. Eng. B*, 96 (2002) p. 80.
- [42] X.-H. Peng, S. Ganti, A. Alizadeh, P. Sharma, S. K. Kumar, and S. K. Nayak, *Phys. Rev. B*, 74 (2006) p. 035339.
- [43] S. V. Deshpande, E. Gulari, S. W. Brown, S. C. Rand, *J. Appl. Phys.*, 77 (1995) p. 6534.
- [44] C. Ko, J. Joo, M. Han, B. Y. Park, J. H. Sok, K. Park, *J. Korean Phys. Soc.*, 48 (2006) p. 1277.
- [45] X.P. Zhu, T. Yukawa, M. Hirai, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang, K. Yatsui, *Appl. Surf. Sci.*, 242 (2005) p. 256.

- [46] M. Luppi, S. Ossicini, *Phys. Rev.B*, 71 (2005) p. 035340.
- [47] Y. Djeridane, A. Abramov, P. Roca i Cabarrocas, *Thin Solid Films*, 515 (2007) p. 7451.
- [48] S. Kasouit, J. Damon-Lacoste, R. Vanderhaghen, P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids*, 338-340 (2004) p. 86.
- [49] H. Shirai, C. Fukai, Y. Sakuma, Y. Moriya, *J. Non-Cryst. Solids*, 266-269 (2000) p. 131.
- [50] H. Riveros, J.C. Alonso, M. Escalante, G. Tolson, A. Victoria, "Crecimiento de Cristales Artificiales y Minerales", Sociedad Mexicana de Cristalografía, 1997.
- [51] H. Shirai, Y. Fujimura, S. Jung, *Thin Solid Films*, 407 (2002) p. 12.
- [52] L. Wang, Z. Ma, X. Huang, Z. Li, J. Li, Y. Bao, J. Xu, W. Li, K. Chen, *Solid State Comm.*, 117 (2001) p. 239.
- [53] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, *Semicond. Semimet.* 49 (1998) 253.
- [54] T.-Y. Kim, N.-M. Park, K.-H. Kim, G. Y. Sung, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong, C.-J. Choi, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) p. 5355.
- [55] H. Chen, W. Z. Shen, W. S. Wei, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) p. 121921.
- [56] X.Y. Chen, Y.F. Lu, Y.H. Wu, B.J. Cho, L.J. Tang, D. Lu, J.R. Dong, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006) p. 2718.
- [57] H.B. Kim, J.H. Son, C.N. Whang, K.H. Chae, *Thin Solid Films*, 467 (2004) p. 176.
- [58] K. Chen, K. Chen, L. Zhang, X. Huang, *J. Non-Cryst. Solids*, 338-340 (2004) p. 131.
- [59] D. J. Lockwood, L. Tsybeskov, *Encyc. Nanosci. Nanotech.*, 6 (2004) p. 477.
- [60] A. R. Wilkinson, R. G. Elliman, *J. Appl. Phys.*, 96 (2004) p. 4018.
- [61] W.-S. Liao, C.-H. Lin, S.-C. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 65 (1994) p. 2229.
- [62] R. Nyquist, R. Kagel, C. Putzig, M. Leugers, "Handbook of IR and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts", Academic Press, Vol. 4, 1996, p. 407.
- [63] T. Ito, K. Hashimoto, H. Shirai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42 (2003) p. L1119.
- [64] J. C. Alonso, R. Vázquez, A. Ortiz, V. Pamkov, E. Andrade, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16 (1998) p. 3211.
- [65] K. Sato, K. Hirakuri, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 24 (2006) p. 604.