Estudio de cátodo-luminiscencia de materiales dieléctricos con exceso de silicio

Por

Rosa Elvia López Estopier

Tesis sometida como requisito parcial para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS EN LA ESPECIALIDAD DE ELECTRÓNICA

en el

Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica.

Junio del 2010
Tonantzintla, Pue.

Supervisada por:

Dr. Mariano Aceves Mijares

©INAOE 2010
Derechos Reservados.
El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y distribuir copias de esta tesis en su totalidad o en partes.

Agradecimientos

Al ***Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologìa****, por la beca otorgada para la realización de mis estudios de Posgrado.*

A mi asesor:

Dr. Mariano Aceves Mijares

I.N.A.O.E.

A mi jurado:

Dra. Claudia Reyes Betanzos

I.N.A.O.E.

Dr. Arturo Sarmiento

I.N.A.O.E.

Dr. Francisco Javier de la Hidalga Wade

I.N.A.O.E.

Dr. Ciro Falcony Guajardo

CINVESTAV-IPN, Departamento de Física

Dr. Alfredo Morales Sánchez

CNyN-UNAM Departamento de Nanoestructuras

A mis amigos:Luis, Mario R., Mario A., Xico, Jesús M., Enrique, Carlos, Jacobo, Francisco, Evelyn y todos aquellos a quien no menciono por lo extensa que sería la lista.

A todo el personal técnico del Laboratorio de Microelectrónica del I.N.A.O.E. en especial al Quim. Pablo Alarcón

Y a todos aquellos que de una u otra forma fueron participes de este trabajo.

Dedicatoria

A mis padres, Elvia Estopier y Heriberto López

A mis Hermanas y cuñado, Beatríz, Alicia y Jose Luís

A mis Sobrinos, Agustín, José Luís y Eduardo

A Miguel Angel Bello Jiménez

Por el amor que nos une y el apoyo incondicional que siempre me han otorgado

Resumen

Existen aplicaciones potenciales de materiales luminiscentes hechos de silicio, como silicio poroso y nano-aglomerados de silicio en SiO_x ($x<2$), que ahora se extienden de simples emisores de luz a dispositivos opto electrónicos. En la mayoría de esas aplicaciones, se desea que exista compatibilidad entre dichos materiales y los procesos de fabricación de circuitos integrados (CI). Se ha demostrado que las películas de óxido de silicio rico en silicio (SRO) sujeto a tratamientos térmicos a altas temperaturas tienen eficiente emisión de fotoluminiscencia (FL). Además, debido a su estabilidad química y su compatibilidad con los procesos de fabricación de CI, el SRO es un material con altas posibilidades para aplicaciones de dispositivos optoelectrónicos.

En ésta tesis, se depositaron películas de SRO sobre substratos de silicio mediante LPCVD (depósito químico en fase vapor a baja presión). Se utilizaron silano (SiH_4) y óxido nitroso (N_2O) como gases reactivos; y la concentración de exceso de silicio se ajusta mediante $Ro=[N_2O]/[SiH_4]$. Se obtuvieron películas con Ro 10, 20 y 30. Para estudiar el efecto del tratamiento térmico, se sometieron a tratamiento térmico la mitad de las películas a 1100 ºC por 180 minutos en ambiente nitrógeno y la otra mitad se dejaron sin tratamiento. También se estudió el efecto de la incorporación del hidrógeno y nitrógeno. El nitrógeno se introdujo añadiendo amonia (NH_3) durante el depósito. A otras muestras se les aplicaron tratamiento de hidrogenación para añadir átomos de hidrógeno. Las propiedades ópticas y estructurales de las películas se caracterizaron mediante elipsometría, espectroscopía infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía de fotoelectrones con rayos X (XPS), espectroscopía de iones retrodispersados de alta energía (RBS), microscopía de fuerza atómica (AFM), fotoluminiscencia (FL) y cátodoluminiscencia (CL).

El exceso de silicio y la incorporación del nitrógeno e hidrógeno se comprobaron mediante FTIR, XPS y RBS. El análisis de los picos de Si 2p de XPS muestran la existencia de algunas estructuras químicas correspondientes a los estados de oxidación del Si en las películas de SRO; éstos dependen del exceso de silicio. La concentración de cada estado de oxidación se determinó cuantitativamente. Los resultados de XPS mostraron la formación de nanocristales o nanoaglomerados de Si.

Se encontró que es necesario aplicar tratamientos térmicos para obtener fuerte emisión de Foto y Cátodo luminiscencia (FL y CL). Las muestras con menor exceso de silicio muestran la máxima luminiscencia mientras que las muestras con mayor exceso de silicio muestran luminiscencia pobre. Se obtuvo fuerte emisión desde 650 a 800nm en los espectros de FL mientras que los espectros de CL presentan emisión desde 400 a 850nm. Los espectros de CL tienen una emisión más amplia que la de FL debido a que una alta energía de excitación permite la emisión de todos los centros emisivos presentes en el SRO. También se estudió el efecto de la cátodo excitación, y se encontró que la emisión en el rojo y cercano infrarrojo es afectada por el haz de electrones.

La incorporación de hidrógeno promueve la emisión de FL, esto porque los átomos de hidrógeno pasivan los centros de radiación no radiativa, permitiendo que los centros emisivos sean mas eficientes e incrementen la intensidad de FL.

Por otro lado, la intensidad y posición de la bandas de emisión cambian de acuerdo al contenido de nitrógeno. La incorporación de nitrógeno introduce defectos no radiativos en el SRO; también se encontró que dificulta la separación de fase.

Se relacionaron las propiedades estructurales y ópticas del SRO, y se encontró que la emisión se debe a ciertos tipos de defectos que están actuando como estados localizados. Se propone que la emisión en el SRO es debido al decaimiento par donador aceptor. Se obtuvo la estimación de la distribución de energía de donadores y aceptores al despreciar la interacción coulómbica. La estimación de las energías de donador aceptor se obtuvieron relacionando los resultados de FL y CL del SRO.

.

Abstract

Potential applications of luminescent materials made of silicon, such as porous silicon and silicon nanoclusters embedded in SiO_x ($x<2$), are now extending from simple light emitters to optoelectronics devices. In most of these applications, compatibility of such materials and the conventional IC´s silicon processes is desirable. It has been demonstrated that Silicon Rich Oxide (SRO) films subjected to high-temperature annealing exhibit efficient photoluminescence (PL). Besides, their chemical stability and compatibility with IC´s silicon processes is a material with high possibilities for integrated electronic and optic device applications.

In this thesis, SRO films with different Si excess were deposited by LPCVD (Low Pressure Vapor Deposition) on Si substrates. silane (SiH_4) and Nitrous Oxide (N_2O) were used as reactive gases, and the excess Si concentration was adjusted by the gas ratio Ro=[N_2O]/[SiH_4]. SRO films with Ro 10, 20 and 30 were obtained. In order to study the thermal treatment effect, after deposition half of the samples were treated at 1100ºC by 180 minutes in nitrogen ambient and the other half were as deposited. The effect of nitrogen and hydrogen incorporation into SRO on luminescence properties was also studied. Nitrogen was incorporated adding ammonia (NH_3) during the deposition. Others samples were submitted to hydrogenation treatments to add hydrogen atoms. Structural and optical properties of the deposited films were characterized by ellipsometry, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Rutherford backscattering spectroscopy (RBS), atomic force microscopy (AFM), photoluminescence (PL), and cathodoluminescence (CL).

Silicon excess and incorporation of Hydrogen and Nitrogen were corroborated by FTIR, XPS and RBS. Analysis of the XPS Si 2p peaks shows the existence of some chemical structures corresponding to the Si oxidation states in the SRO films; these oxidation states depend on the silicon excess. The concentration of each

oxidation state is determined quantitatively. The XPS results show the formation of Si nanocrystals or nanoaglomerates.

It was found that thermal treatment at high temperatures is necessary in order to obtain strong Photo and Cathodo-luminescence (PL and CL). Samples with lower silicon excess show maximum luminescence while samples with higher silicon excess show poor luminescence. Strong emission from 650 to 800 nm was found in PL while CL spectra show luminescence emission from 400 to 850nm in SRO annealed samples. CL spectra are wider than the PL one, because high energy excitation leads the emission of all the emissive centers present in the SRO. The effect of the cathode excitation was also studied; it was found that red and NIR region emission is affected by electron beam.

It was found that hydrogen promotes the PL emission; this is because hydrogen atoms may passivate nonradiative recombination centers allowing the emissive center to be more efficient and increasing the PL intensity.

On the other hand, the intensity and position of the emission bands changes according to the nitrogen content. Therefore N plays an essential role in the luminescence emission processes. It seems that nitrogen incorporation into SRO-N creates non-emisive defects in SRO; also was found that nitrogen inclusion difficults the phase separation, producing a high density of smaller Si nano-clusters which reduced interface defect states.

The structural and optical properties of SRO-LPCVD films were related, suggesting that the emission could be ascribed to some kinds of defects that are acting as localized states. It is suggested that the emission in SRO is due to the decay of donor acceptor pairs (DAP). A calculation has been made to obtain an estimation of the donor and acceptor energy distribution neglecting the coulombic interaction. The donors and acceptors states were assumed to follow Gaussian distributions. For the first time an estimation of the donor and acceptor energies was obtained correlating the PL and CL results of the SRO films.

Contenido

RESUMEN ..... ***I***

ABSTRACT ..... ***III***

CAPÍTULO 1 ..... ***1***

INTRODUCCIÓN 1

1.1. Óxido de silicio rico en silicio *1*

1.2. Objetivo *3*

1.3. Organización de la tesis *4*

Referencias *4*

CAPÍTULO 2 ..... ***7***

FUNDAMENTOS DE LUMINISCENCIA 7

2.1. Tipos de luminiscencia *7*

2.2. Luminiscencia en semiconductores *9*

2.3. Efecto de confinamiento cuántico en propiedades ópticas *13*

2.4. Mecanismos y centros de luminiscencia *15*

2.4.1. Transiciones donador aceptor como mecanismo de emisión 16

2.4.2. Centros de emisión en óxidos de silicio 17

2.5. Fundamentos de Cátodoluminiscencia *20*

2.5.1. Interacción de electrones con sólidos 22

Referencias *24*

CAPÍTULO 3 ..... ***27***

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN 27

3.1. Elipsometría *27*

3.1.1. Mediciones de Elipsometría 28

3.2. Espectroscopía infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) *29*

3.2.1. Mediciones de IR 31

3.3. Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) *31*

3.3.1. Mediciones de XPS 32

3.4. Espectroscopía de retrodispersión de iones Rutherford (RBS) *32*

3.4.1. Interpretación de los espectros de RBS 33

3.4.2. Mediciones de RBS 35

3.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM) *35*

3.5.1. Mediciones de AFM 36

3.6. Espectroscopía Luminiscente *37*

3.6.1. Mediciones de Fotoluminiscencia 38

3.6.2. Mediciones de Cátodoluminiscencia 40

Referencias *41*

CAPÍTULO 4 ..... ***43***

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS DEL SRO 43
4.1. Fabricación de películas de SRO por LPCVD *43*
4.2. Películas de SRO_x *44*
4.2.1. Elipsometría de SRO_x 45
4.2.2. Espectroscopía infrarroja de SRO_x 45
4.2.3. Perfiles de XPS de SRO_x 48
Análisis de los picos Si2p de los espectros de XPS 50
4.2.4. Luminiscencia de SRO_x 54
CL con diferentes energías de excitación 58
4.3. Efecto de la Cátodo excitación en los centros de emisión *62*
4.3.1. Efecto de la cátodo excitación en la superficie del SRO 65
4.4. Películas de SRO_x-H *67*
4.4.1. Espectroscopía infrarrojo de SROx-H 68
4.4.2. AFM de películas SRO_x-H 71
4.4.3. Luminiscencia de SRO_x-H 72
4.5. Películas de SRO_x-N *76*
4.5.1. Espectroscopía infrarrojo de SROx-N 78
4.5.2. RBS de SROx-N 80
4.5.3. Luminiscencia de SRO_x-N 82
4.6. Discusión de los resultados *85*
4.6.1. Composición estructural 86
4.6.2. Luminiscencia 88
Referencias *94*

CAPÍTULO 5 ..... ***99***

MODELO DE EMISIÓN DEL SRO 99
5.1. Determinación de los estados de energía de la emisión de decaimiento donador aceptor en el SRO *99*
5.2. Distribución de DAP *104*
Referencias *107*

CONCLUSIONES ***109***

TRABAJO FUTURO 110

APÉNDICE A ***111***

APÉNDICE B ***115***

APÉNDICE C ***117***

ÍNDICE DE TABLAS ***121***

ÍNDICE DE FIGURAS ***122***

PUBLICACIONES ***125***

Capítulo 1

Introducción

La fabricación de circuitos integrados (CI) está basada principalmente en la tecnología de silicio. En la actualidad no solo se busca el constante escalamiento de los dispositivos, también se busca integrar funciones ópticas junto con propiedades electrónicas. Sin embargo, la banda indirecta del silicio produce una muy ineficiente fuente de luz, por lo que no es apropiado para aplicaciones ópticas. Además la mayoría de los dispositivos ópticos desarrollados hasta ahora se basan en tecnologías que no son compatibles con la tecnología del silicio. Por lo tanto, la emisión de luz de materiales compatibles con la tecnología de silicio es una importante área de investigación para la industria electrónica.

El descubrimiento de emisión de luz en silicio poroso [1, 2] atrajo nuevas maneras efectivas de obtener luminiscencia a partir de materiales derivados de silicio. Sin embargo, el silicio poroso sufre de pobre estabilidad mecánica y química. El óxido de silicio rico en silicio (SRO, Silicon Rich Oxide) es un material que ha llamado la atención por sus propiedades eléctricas y luminiscentes; además a diferencia del silicio poroso el SRO tiene una buena estabilidad mecánica y química.

1.1. Óxido de silicio rico en silicio

El óxido de silicio rico en silicio (SRO) es un material multifase compuesto de una mezcla de dióxido de silicio (SiO_2), óxido de silicio fuera de estequiometría (SiOx, x<2) y silicio. Existen dºistintas técnicas para fabricar películas de SRO como implantación iónica de silicio en óxido de silicio térmico (SITO) [3], depósito químico en fase vapor a baja presión (LPCVD) [4], depósito químico en fase vapor

asistido por plasma (PECVD)[5], Sputtering [6], entre otras. Con las técnicas de CVD, se puede controlar el exceso de silicio variando los flujos de silano (SiH_4) y óxido nitroso (N_2O) usando la relación $Ro=N_2O/SiH_4$. Usualmente se le aplican tratamientos térmicos a temperaturas mayores a 1000°C, para modificar su estructura y mejorar sus propiedades ópticas. El exceso de silicio en las películas tiende a aglomerarse con las altas temperaturas y se forman nano-cristales o aglomerados de silicio. La existencia y tamaño de los nano-aglomerados dependen del exceso de silicio y de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico.

A pesar de que el SRO lleva muchos años bajo investigación, el origen de la emisión de Fotoluminiscencia en el SRO es todavía objeto de debate. Algunos autores atribuyen la Fotoluminiscencia a los efectos de confinamiento cuántico en los nanocristales de silicio [7, 8], mientras que otros autores argumentan que es debido a efectos de interfase SiO_2/Si [9, 10, 11]. También se ha propuesto que la emisión es resultado de la recombinación en al menos dos tipos de defectos [12] y por decaimiento de pares donador aceptor, DAD [13, 14, 15]. Una de las principales discrepancias se debe a que algunos autores encuentran corrimientos en las bandas de luminiscencia con tratamientos térmicos (variación del tamaño del aglomerado de Si) pero otros autores no encuentran tales corrimientos. Entonces, algunos autores piensan que estas bandas no son producidas por efectos de confinamiento cuántico, y aún los autores que suponen procesos de confinamiento cuántico, no se ponen de acuerdo en la forma en que esto sucede. Hay quienes piensan que tanto la absorción como la emisión se llevan a cabo dentro de los nanoaglomerados y hay quienes piensan que ambos procesos se llevan a cabo en regiones diferentes. Esta controversia indica que es necesario realizar más estudios para entender con detalle los mecanismos de emisión; el entendimiento de los mecanismos luminiscentes en SRO es la clave para la producción de dispositivos emisores de luz basados en silicio.

En el SRO depositado por LPCVD se ha observado que presenta una fuerte emisión de luz en diversas partes del espectro visible, es posible variar su longitud de onda e intensidad cambiando los parámetros de fabricación como concentración de silicio y tratamientos térmicos (temperatura y tiempo). La máxima emisión de FL se

ha encontrado en la película de Ro=30 (~5.5% de exceso de silicio) y con tratamiento térmico a 1100 ºC por 180 minutos en ambiente de nitrógeno [16]. Se ha logrado obtener bandas de luminiscencia desde el cercano infrarrojo hasta el azul dopando al material con nitrógeno, y también depende de las condiciones de fabricación y mediante diversos tratamientos térmicos [17].

Se ha confirmado la existencia de nanocristales de silicio en el SRO depositado por LPCVD. Cuando el exceso de silicio es de 5-9% el tamaño promedio de los nanocristales es de 1-2 nm [18] y con ~12% de exceso de silicio el tamaño es de 9 nm [19].Sin embargo no se han encontrado nanocristales de silicio en películas de LPCVD-SRO con un exceso de silicio menor a 5%, las cuales tienen una fuerte emisión fotoluminiscente [20]

La FL del SRO se ha estudiado extensivamente los últimos años; sin embargo, hasta ahora no se ha profundizado en su respuesta de Cátodoluminiscencia (CL) con la que se pueden obtener datos útiles para aclarar los mecanismos de emisión del SRO. El estudio de CL en el SRO provee información importante que no se puede obtener con técnicas como la FL. La emisión de FL depende fuertemente de la energía de excitación (fotón). La excitación por haz de electrón en general produce la emisión de todos los mecanismos luminiscentes presentes en el semiconductor. Con CL se puede obtener información más detallada de profundidad debido a la distinta penetración del haz de electrones que se logra con los diferentes voltajes de aceleración. Esto puede proveer información local adicional en los defectos e impurezas de la matriz.

1.2. Objetivo

En ésta tesis se presenta el estudio de Cátodo y Foto luminiscencia con el objetivo de generar nuevo conocimiento sobre las propiedades de emisión del SRO. Además, se estudió la FL y CL y se complementaron con espectroscopía infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía de fotoelectrones con rayos X (XPS), espectroscopía de iones retrodispersados de alta energía (RBS) y microscopía de

fuerza atómica (AFM). Los materiales incluidos en ésta tesis son SRO con diferentes excesos de silicio, SRO dopado con nitrógeno y SRO dopado con hidrógeno.

1.3. Organización de la tesis

En el capítulo 2, se presentan conceptos fundamentales de luminiscencia; tales como absorción, emisión y recombinación; es decir, procesos que dan origen a la luminiscencia. También se presentan algunos conceptos fundamentales de confinamiento cuántico y de cátodoluminiscencia.

En el capítulo 3, se presentan las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo, que son: elipsometría, espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), espectroscopía de retrodispersión de iones Rutherford, (RBS) y espectroscopía luminiscente.

En el capítulo 4, se muestra el análisis y resultados experimentales obtenidos. Tambien se muestra la discusión de los resultados.

En el capítulo 5, se presenta el desarrollo del modelo propuesto para explicar la emisión del SRO.

Por último se presentan las conclusiones y trabajo futuro.

Referencias

[1] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1046.

[2] M. Voos, P.H. Uzan, C. Delalande, G. Bastard, H. Halimaoui, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 943.

[3] L. Pavesi, L. Dal Negro, L. Mazzoleni, G. Franzo, and F. Priolo, Nature (London), (2000), vol.408, p440.

[4] D. Dong et al, J.Electrochem. Soc., (1978), vol.125, pp.819-823.

[5] P. G Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, "Infrared spectroscopic study of SiOx films produced by plasma enhanced by chemical vapour deposition", J. Vac. Sci. Techno., A4, 689 (1986).

[6] O. Hanaizumi, K. Ono, and Y. Ogawa, Appl. Phys. Lett., (2003), vol.82, pp.538-540.

[7] Iacona F. Franzo G. Spinella C. "Correlation between luminescence and structural properties of Si nC"J. Applied Phys. Vol. 87, No. 3, pp 1295-1303 (2000)

[8] X.Y. Chen, Y.F. Lu, Y.H. Wu, B.J. Cho, L.J. Tang, D. Lu and J.R. Dong "Correlation between optical properties and Si nanocrystal formation of Si-rich Si oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition", Applied Surface Science, Volume 253, Issue 5, 30 December 2006, Pages 2718-2726.

[9] M. Aceves, F. Flores-Gracia, J. Carrillo, C. Dominguez, et al., "Analisis de la fotoluminiscencia producida en óxidos de silicio sub-estequiometricos". II Reunión Nacional de optoelectrónica y óptica integrada, Optoel01, (2001).
[10] A.J. Kenyon, P.F. Trwoga, C.W. Pitt, G. Rehm, J. Appl. Phys.79 (1996) 9291.
[11] D.J. Lockwood, Z.H. Lu, J.-M. Baribeau, Phys. Rev. Lett. 76(1996) 539.
[12] F. Flores Gracia, M. Aceves, J. Carrillo, C. Domínguez, C. Falcony "Photoluminescence and cathodoluminescence characteristics of SiO2 and SRO films implanted with Si", Superficies y Vacío 18(2), junio de 2005, pp 7-13.
[13] A. Morales, J. Barreto, C. Dominguez, M. Riera, M. Aceves, J. Carrillo, "Comparative study between silicon-rich oxide films obtained by LPCVD and PECVD", Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, Vol 38, April 2007, pp. 54-58.
[14] D. Berman, M. Aceves, A. Gallegos, A. Morales, L. R. Berriel, J. Carrillo, F. Flores, C. Falcony, C. Domínguez, A. Llobera, M. Riera, and J. Pedraza "Silicon excess and thermal annealing effects on the photoluminescence of SiO2 and silicon rich oxide super enriched with silicon implantation", phys. stat. sol. (c) 1, No. S1, S83– S87 (2004).
[15] Zhenrui Yu, Mariano Aceves, A. Luna-López, Enrique Quiroga, R. López-Estopier; "Focus on Nanomaterials Research"; Chapter 8 "Photoluminescence and single electron effect of nanosized silicon materials", Nova Science Publishers, 2006, ISBN: 1-59454-897-8.
[16] A. Morales "Estudio de Fotoluminiscencia en películas de óxido de silicio fuera de estequiometría" Tesis de maestría, INAOE, Tonantzintla, Pue. México, Octubre 2003.
[17] R. López "Estudio del efecto del Nitrógeno en la Fotoluminiscencia de películas de SRO depositadas por LPCVD" Tesis de maestría, INAOE, Tonantzintla, Pue. México, Octubre 2005.
[18] Iacona F. Franzo G. Spinella C. "Correlation between luminescence and structural properties of Si nC"J. Applied Phys. Vol. 87, No. 3, pp 1295-1303 (2000)
[19] E.A.Irene, N.J.Chou, D.W.Dong and E.Tierney, Electrochem. Soc., (1980), vol.127, p.2518.
[20] L.A.Nesbit, Appl. Phys. Lett., (1985), vol.46, pp38-40

Capítulo 2

Fundamentos de Luminiscencia

La luminiscencia es una propiedad, resultado de fenómenos electro-ópticos de gran importancia en el desarrollo de nuevas tecnologías. Existen diferentes tipos de luminiscencia, los cuales se describen de manera breve en este capítulo. En este trabajo se utilizan dos tipos de luminiscencia (fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia) para relacionarlas y generar un mayor conocimiento en películas de óxido de silicio con exceso de silicio y esclarecer el mecanismo o mecanismos de emisión de este material.

En este capítulo también se presentan conceptos fundamentales de los procesos ópticos en materiales semiconductores; es decir, los procesos que dan origen a la luminiscencia. También se describe el concepto de confinamiento cuántico.

2.1. Tipos de luminiscencia

La luminiscencia es la emisión de fotones en exceso de un material que es irradiado con una cierta forma de energía y depende de la fuente de excitación del material luminiscente. De acuerdo al origen de la excitación del centro luminiscente se categorizan los diferentes tipos de luminiscencia como:

- *Fotoluminiscencia*: cuando el material es irradiado por fotones
- *Cátodoluminiscencia*: producida por excitación con electrones energéticos o rayos catódicos
- *Electroluminiscencia*: cuando el material es excitado por un campo eléctrico.

- *Quimioluminiscencia*: cuando la energía es derivada de una reacción química.
- *Bioluminiscencia*: si la reacción química se produce en un organismo vivo.
- *Sonoluminiscencia*: cuando el material es excitado por ondas de sonido.
- *Triboluminiscencia*: cuando la fricción mecánica excita al material.
- *Termoluminiscencia*: remoción de estados excitados por estimulación térmica.
- *Magnetoluminiscencia*: cuando la excitación es inducida por campos magnéticos.

La luminiscencia también se puede clasificar de acuerdo a la duración de la emisión, es decir el tiempo de vida de la transición del electrón de un nivel de energía a otro. Cuando la excitación se suspende, siempre existe un decaimiento exponencial de la luz emitida. El proceso luminiscente se denomina fluorescencia cuando el tiempo para que la intensidad inicial de emisión decaiga de su valor original es del orden de 10^{-8} segundos o menor. Cuando la luminiscencia persiste después de que se elimina cualquier fuente de excitación y la emisión persiste por un tiempo de segundos, o incluso de horas, entonces el fenómeno luminiscente se denomina fosforescencia.

Los mecanismos de emisión de luz de un sólido son similares para las diferentes formas de energía de excitación. CL y otros fenómenos luminiscentes, tal como FL, nos lleva a resultados similares con algunas posibles diferencias asociadas con los detalles de la excitación de pares electrón-hueco, por ejemplo, en la razón de generación, volumen de excitación y energía de excitación. La excitación por haz de electrón permite la emisión de todos los mecanismos luminiscentes presentes en el semiconductor. Por otro lado, la emisión de FL depende fuertemente en la energía de excitación (fotón). Una ventaja de la CL, es que es capaz de obtener información más detallada de profundidad variando la energía del haz del electrón. La CL se puede considerar como FL pero excitada a mayor energía [1].

2.2. Luminiscencia en semiconductores

La luminiscencia en semiconductores se describe en términos de recombinación radiativa de pares electrón-hueco. Estas pueden incluir transiciones entre estados en las bandas de conducción y de valencia ó estados que se encuentra dentro de la banda prohibida, como pueden ser donadores y aceptores.

Cuando un átomo absorbe energía, ocurre una transición electrónica desde un estado fundamental a un estado excitado, resultando una nueva configuración electrónica denominada excitación o absorción. La emisión de los fotones en los procesos luminiscentes es una transición electrónica entre un estado inicial E_i y un estado final E_f. La energía o longitud de onda del fotón emitido puede encontrarse de la relación siguiente [1]:

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_f - E_i \qquad (2.1)$$

La longitud de onda λ (en μm) de un fotón está relacionada con la energía del fotón E (en eV) por $\lambda \cong 1.2398/E$.

Para un semiconductor de banda directa, la transición es vertical indicando que una cantidad insignificante de momento de un fotón está involucrada. Cuando se tienen materiales de banda indirecta, la recombinación requiere la participación de fonones u otros agentes conservadores de momento. Las transiciones de energía de un semiconductor de banda directa y de banda indirecta se ilustran en la Figura 2.1.

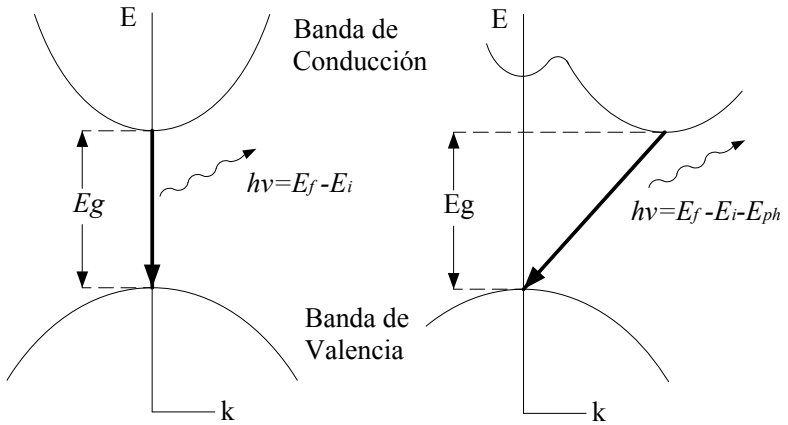


Figura 2.1. Transiciones de energía en semiconductores de (a) banda directa y (b) banda indirecta entre un estado inicial y un estado final. Para transiciones de banda indirecta se requiere la participación de un fonón. [1]

A bajas temperaturas, se puede formar un estado fundamental para el par electrón-hueco, un excitón. Éste se crea cuando existe una interacción entre el par electrón-hueco; es decir, cuando se excita un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción y el hueco que deja en la banda de valencia, al tener carga opuesta, interacciona con el electrón, atrayéndolo a través de la fuerza de Coulomb, de forma que quedan ligados el uno al otro. Los excitones pueden existir en una serie de estados fundamentales en la banda prohibida, como se muestra en la Figura 2.2. Los estados excitónicos se observan a temperaturas bajas cuando kT es menor que la energía de enlace excitónica, la cual puede ser cualquiera desde eV hasta meV, dependiendo del material.

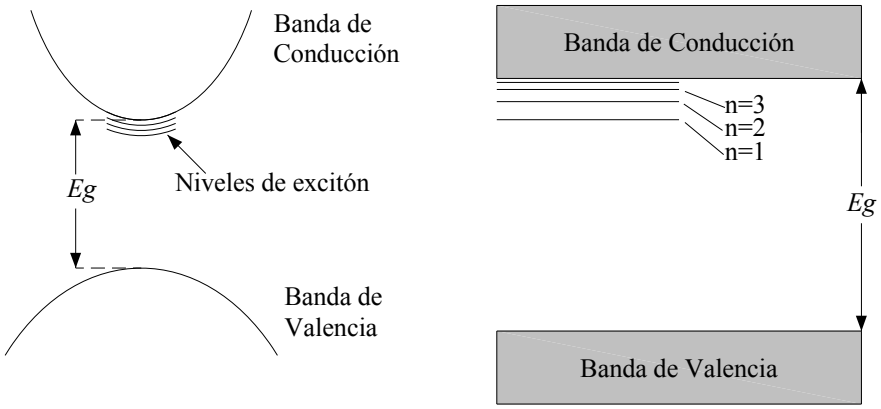


Figura 2.2. Niveles de energía de un excitón creado en un proceso directo. Excitón es el par electrón-hueco ligado a través de la interacción coulómbica.

En la presencia de materiales dopados o con defectos de red, se crean nuevos estados en la banda prohibida, donde los portadores pueden relajarse o ser atrapados y por tanto la recombinación de estos estados podrían dominar el espectro luminiscente.

A temperatura ambiente, la mayoría de los átomos en un sólido están en estado de equilibrio. Esta situación es interrumpida cuando un átomo absorbe energía de una fuente externa (fotón o electrones energéticos entre otros) que afecta el sistema. La absorción se refiere a transiciones de un electrón de la banda de valencia a un estado excitado de mayor energía, dependiendo de la energía de excitación.

El proceso de absorción óptica crea un exceso de portadores respecto al número de portadores en reposo térmico. Este exceso de portadores indica que el

material se encuentra en un estado excitado para posteriormente extinguirse mediante un proceso de recombinación y en algunos casos es liberado con la emisión de un fotón (luminiscencia). El número de transiciones por unidad de volumen y tiempo depende de la energía de excitación, de las densidades de los estados inicial y final, y también de las probabilidades de que el estado inicial esté ocupado y que el estado final esté desocupado [2].

La absorción fundamental se refiere a transiciones de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, Figura 2.3 (a). Esta transición se da cuando la energía de excitación es igual a E_g (banda prohibida). También pueden participar en la absorción el excitón, Figura 2.3 (b). Si la energía de excitación es mayor que Eg, se genera un par electrón-hueco y el exceso de energía podría ser disipado como calor, como se muestra en la Figura 2.3 (c). Por otro lado para energía de excitación menor que Eg, un fotón será absorbido sólo si existen estados de energía desocupados en la banda prohibida debido a impurezas químicas o defectos físicos, como se muestra en la Figura 2.3(d). Aunque en este caso solo se muestra la transición de banda de valencia a donador, también pueden existir transiciones de: donador a banda de conducción, banda de valencia a aceptor y aceptor a banda de conducción.

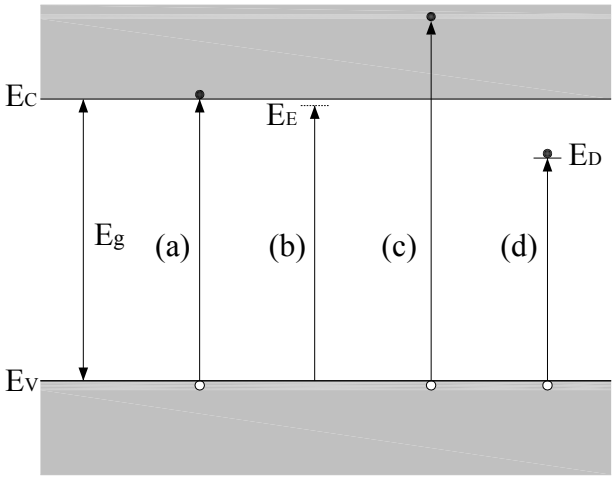


Figura 2.3. Transiciones de absorción para: (a) banda a banda, (b) excitón, (c) transiciones de energía mayor a Eg y (d) impurezas.

En la Figura 2.4 se muestra un grupo simplificado de transiciones radiativas que originan la emisión en semiconductores. El proceso 1 es una transición intrabanda, un electrón excitado muy por encima de la banda de conducción se conduce hacia abajo y alcanza el equilibrio térmico con la red. Este proceso de termalización puede llevar a una emisión de fotón asistida por fonón, o solamente la emisión de un fonón.

El proceso 2 es una transición interbandas. En este caso la recombinación entre un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia resulta en un fotón de energía $h\nu \cong E_g$. Aunque ésta emisión ocurre de estados cerca del borde, la distribución térmica en estos estados llevara, en general, a un espectro de emisión ancho. El proceso 3 es el decaimiento de excitón que se observa a bajas temperaturas. Dicha transición también puede ser excitones libres y excitones fundamentales a una impureza. Los procesos 4, 5 y 6 son transiciones que empiezan y/o terminan en estados localizados de impurezas en la banda prohibida; los procesos de recombinación entre portadores libres y portadores atrapados del tipo opuesto son conocidos como modelo Lambe-Klick (proceso 4, transición donador a hueco libre, $D^{o}h$) y el modelo Schön-Klasens (proceso 5, transición electrón libre a aceptor o $e^{o}A$) y el proceso de recombinación donador aceptor (DAP, donor-aceptor pair) (proceso 6). La transición 7 representa la excitación y des-excitación radiativa de una impureza dentro de la banda prohibida [1].

Además de los procesos radiativos, los procesos no radiativos también pueden contribuir a la aniquilación del exceso de electrones y huecos. Algunos procesos no radiativos son: (1) Emisión de fonón múltiple que es la conversión directa de la energía de un electrón en calor. (2) Efecto Auger, en el que la energía de la transición de un electrón la absorbe otro electrón, el cual alcanza un estado de energía más alto en la banda de conducción, lo que lleva a la emisión del electrón del semiconductor o la disipación de energía a través de emisión de fonones. (3) Recombinación debido a estados superficiales y defectos.

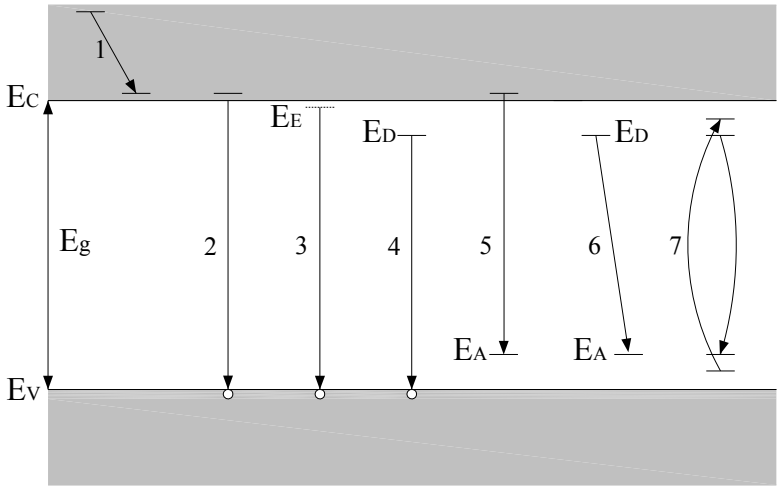


Figura 2.4. Diagrama esquemático de transiciones radiativas.

2.3. *Efecto de confinamiento cuántico en propiedades ópticas*

Es bien sabido que el silicio cristalino no es conveniente para aplicaciones optoelectrónicas, debido a que existen muchos fenómenos no radiativos que suprimen la recombinación radiativa de los pares electrón-hueco. Para incrementar la eficiencia cuántica, se puede limitar el movimiento de un electrón por confinamiento en un espacio limitado, por lo tanto reducir la probabilidad de encontrar un defecto, y en consecuencia, la incidencia de un fenómeno no radiativo. El silicio de pequeñas dimensiones (silicio ~5 nm) tiene un comportamiento diferente cuando se observan sus propiedades. Estos son los llamados puntos cuánticos en los que se dan fenómenos denominados de confinamiento cuántico [3].

Se estudian las propiedades de electrones, fonones y excitones (partículas), bajo condiciones ya sea de cristales infinitos o condiciones de frontera periódicas. En ausencia de defectos, éstas partículas o excitaciones se describen en términos de ondas de Bloch, que pueden propagarse libremente a través del cristal [3]. El confinamiento cuántico de las partículas puede ocurrir en una dirección, en dos dimensiones o en las tres dimensiones dependiendo de la forma de la nanoestrutura.

Considerando una partícula libre en una dimensión, y basándose en la teoría cuántica. Una partícula de masa *m* es confinada a una longitud de L por barreras

infinitas, como se muestra en la Figura 2.5 [4, 5]. Las longitudes de onda λ toman valores discretos dados por:

$$\lambda_n = \frac{2L}{n}, \qquad n=1,2,3,\ldots \qquad (2.2)$$

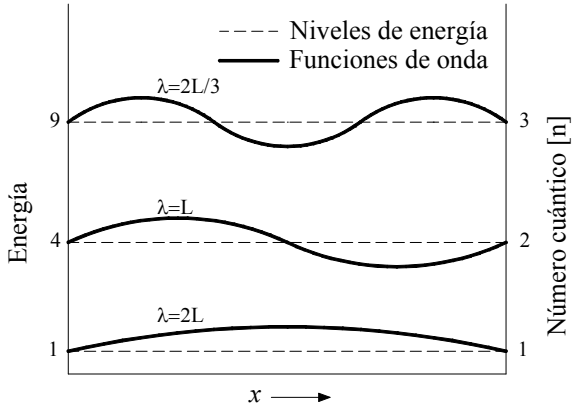


Figura 2.5. Primeros tres niveles de energía y funciones de onda de una partícula de masa *m* confinada en una línea de longitud L [4].

Para una partícula libre con masa efectiva *m* confinada en un cristal por energía potencial infinita en la dirección z, los vectores de onda permitidos k_z de las ondas de Bloch están dadas por:

$$k_{zn} = \frac{2\pi}{\lambda_n} = \frac{n\pi}{L}, \qquad n=1,2,3,\ldots \qquad (2.3)$$

y su estado de energía base se incrementa por una cantidad ΔE relativa al caso no confinado:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 k_{z1}}{2m^*} = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*}\right)\left(\frac{n\pi^2}{L^2}\right) \qquad (2.4)$$

Este incremento en energía se conoce como la energía de confinamiento de la partícula. El efecto de la variación de energía se conoce como confinamiento cuántico. Además del incremento de la energía mínima de la partícula, el confinamiento también provoca que los estados de energía excitados se cuanticen [3].

Los efectos de confinamiento cuántico sugieren un corrimiento al rojo en los picos de luminiscencia cuando los aglomerados crecen. Por el contrario, cuando el tamaño de las islas disminuye, el espaciamiento de los niveles de energía de los estados electrónicos se incrementa y se esperaría un corrimiento al azul en las bandas de luminiscencia.

2.4. Mecanismos y centros de luminiscencia

Los mecanismos que conducen a la emisión de fotones en sólidos son similares para los diferentes tipos de energía de excitación. En general existen tres procesos básicos que determinan las propiedades de la luminiscencia en sólidos: (1) absorción de la energía de excitación y estimulación de los átomos en un estado excitado; (2) transformación y transferencia de esa energía, y (3) conversión de la energía en fotones y relajación a un estado no excitado. Los primeros dos pasos dependen principalmente del modo de excitación, mientras que el tercero depende del carácter de los centros luminiscentes específicos.

Otras características básicas de la luminiscencia son: (1) aquella donde la absorción y emisión de energía se da dentro del mismo centro, (2) en la que la absorción y emisión ocurre en diferentes centros donde no se involucra ningún transporte de carga, y (3) cuando la luminiscencia ocurre después del transporte de portadores de carga [1].

En general, la probabilidad de una recombinación directa es pequeña, la mayoría de los eventos de recombinación ocurren a través de niveles en la banda prohibida como en el ejemplo de la Figura 2.6. El par electrón hueco se genera cuando incide un electrón energético o un fotón. Los portadores se mueven al borde de las bandas y alcanzan el equilibrio térmico con la red por el proceso de emisión de fonones. Los portadores en las bandas de conducción y de valencia se pueden mover a través del cristal hasta que son atrapados temporalmente. Al adquirir suficiente energía de las vibraciones de la red, un electrón podría ser re-excitado de regreso a la banda de conducción. A temperatura ambiente un electrón puede ser atrapado por segundos hasta días. Después un electrón podría encontrarse con un centro de recombinación (o activador) y emitir. Si la probabilidad de re-excitación es mayor que la captura de un portador del tipo opuesto, el centro es una trampa. Si la captura de un portador de un tipo es seguida por la captura de un portador de tipo opuesto, es predominantemente un centro de recombinación.

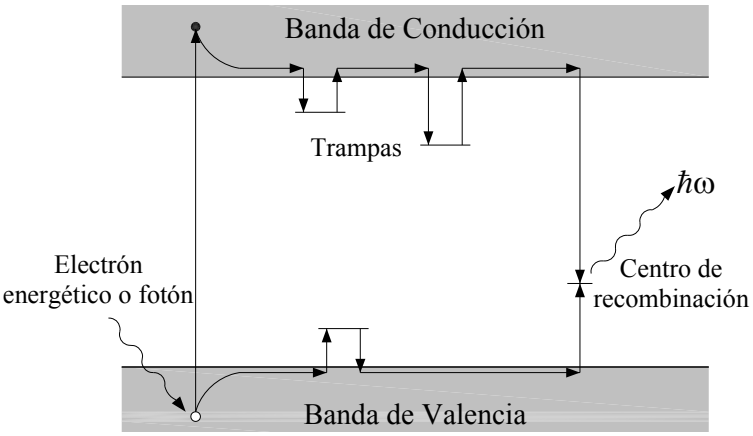


Figura 2.6. Diagrama esquemático de mecanismos de excitación, atrapamiento y recombinación en luminiscencia con niveles de atrapamiento de electrones y huecos [1].

2.4.1. Transiciones donador aceptor como mecanismo de emisión

Los defectos e impurezas rompen la periodicidad de la red de un material cristalino y perturban la estructura de la banda. La perturbación normalmente se caracteriza por un nivel de energía discreto que queda dentro de la banda prohibida. Dependiendo del defecto o impureza, los estados actúan como donador o aceptor del exceso de electrones en el cristal. Los electrones o huecos son atraídos al exceso o deficiencia de carga local debido al núcleo de la impureza o defecto dándose un enlace coulómbico.

La interacción coulómbica entre el donador y aceptor resulta en una disminución de sus energías de enlaces. La razón de que los niveles de impurezas cambian debido a la interacción par es simplemente la interacción coulómbica dentro de un medio de constante dieléctrica ε.

$$\Delta E = \frac{q^2}{\varepsilon r} \qquad (2.5)$$

donde r es la separación par donador-aceptor. Un electrón capturado por un donador (la cual está positivamente cargada cuando se ioniza) se recombina con un hueco similarmente capturado por un aceptor, de lo que resulta recombinación radiativa. La energía de recombinación de donador-aceptor depende de la separación

par D-A, como se muestra en la Figura 2.7. Para un semiconductor el decaimiento donador-aceptor está definido como [6]:

$$hv(r) = E_g - (E_d + E_a) + \frac{q^2}{4\pi\varepsilon r} \qquad (2.6)$$

donde E_d y E_a son las energías de enlaces del donador y aceptor respectivamente y ε es la constante dieléctrica. El último término viene de la interacción coulómbica de los portadores y dependen de la separación r, el cual solo puede tener valores correspondiente a números enteros de espacios iteratómicos. Por lo tanto el espectro de emisión debe ser un espectro fino que consiste de líneas de emisión delgadas. A valores grandes de r (r>40 Amstrongs) el último término de la ecuación 2.6 es pequeño y las líneas de emisión se traslapan formando un continuo; es decir, un espectro ancho.

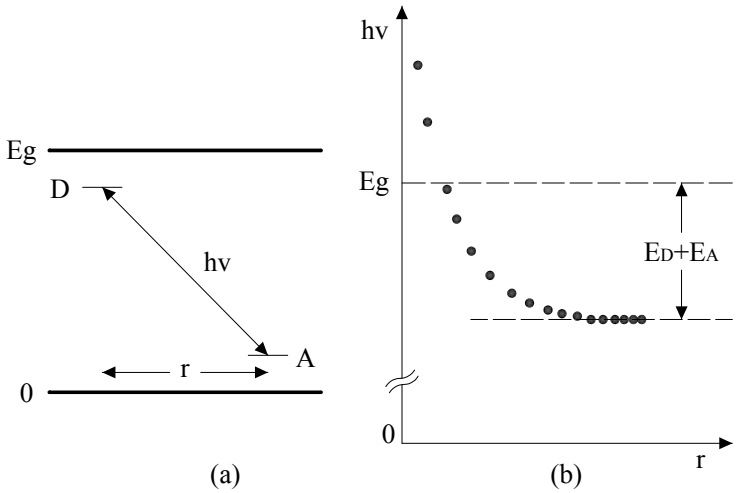


Figura 2.7. Diagrama esquemático de (a) transición donador-aceptor (r es la separación del par d-a) y (b) la interacción del efecto coulómbico en la energía de emisión [1, 6]

2.4.2. Centros de emisión en óxidos de silicio

En general, es difícil obtener emisión luminiscente de materiales con energías de banda prohibida grande. Una ventaja de la Cátodoluminiscencia es que con la excitación de electrones se tiene una mayor generación de portadores que con la típica excitación óptica; a consecuencia, es relativamente sencillo realizar el estudio de materiales con banda prohibida grande. Una precondición de la CL es la existencia

de activadores (impurezas, defectos de la red), los cuales causan y ocupan niveles de energía discretos en la zona prohibida. Los centros luminiscentes pueden diferenciarse por su posición de energía dentro de la banda prohibida y dividirlos entre las trampas de electrón cerca la banda de conducción (nivel donador) y sitios de recombinación en la cercanía de la banda de valencia (nivel de aceptor) [7].

La CL depende del tipo de enlaces químicos, defectos de la red (vacancias) e impurezas las cuales pueden actuar como activadores y/o apagadores de emisión. Cambios en la cantidad y calidad de los defectos se reflejan en la respuesta cátodoluminiscente.

Una gran parte del SRO contiene SiO_2 por eso es importante estudiar y tomar en cuenta la estructura y los defectos en SiO_2 y sus variantes. El SiO_2 tiene una estructura local bien definida formado por fuertes enlaces covalentes direccionales y consta de cuatro átomos de oxígeno colocados en las esquinas de un tetraedro, y en el centro se encuentra un átomo de silicio, como se muestra en la Figura 2.8. Los ángulos del enlace alrededor de O-Si-O son esencialmente el ángulo del tetraedro de 109º y el material despliega una brecha energética de aproximadamente 9eV.

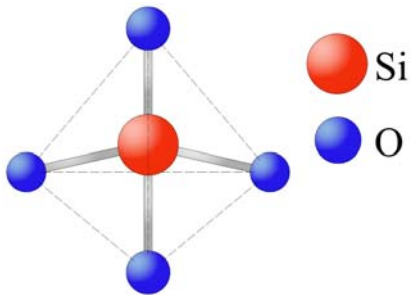


Figura 2.8. Estructura esquemática del SiO_2

Se han identificado diferentes tipos de defectos en el SiO_2, en la Figura 2.9 se muestra una representación esquemática de algunos defectos que se han encontrado en el SiO_2. En (a) se ilustra una vacancia de oxígeno no relajado, es decir que los enlaces sueltos tienen sentidos opuestos. En (b) se observa la relajación de estos enlaces al formar un dímero de Si (≡Si-Si≡). Existe una variante de este tipo de vacancia, no solo puede ser neutral sino que también puede ser una vacancia positivamente cargada, llamados centros E´(≡Si·). Se identifican como dos tipos que son los centros E'_γ y E'_δ. El primero es esencialmente igual a cuando se forma el

dímero de Si, y la segunda difiere en que el átomo de Si sufre fuertes enlaces de relajación con los átomos de O y Si de la parte posterior de la red. En (c) se muestra el centro de hueco oxígeno no puenteado (NBOHC, non-bridging oxygen hole center), éste se forma cuando se rompe un enlace Si-O (≡Si-O· ·Si≡) y es eléctricamente neutral. El puente peróxido normalmente se encuentra en sílices con exceso de silicio y está formado por dos enlaces de O (≡Si-O-O-Si≡) como el que se muestra en (d). Y por último el radical peróxido, que consta de un enlace suspendido de O (≡Si-O-O·). En ésta nomenclatura, los guiones representan enlaces con átomos de oxígeno y los puntos representan enlaces sueltos.

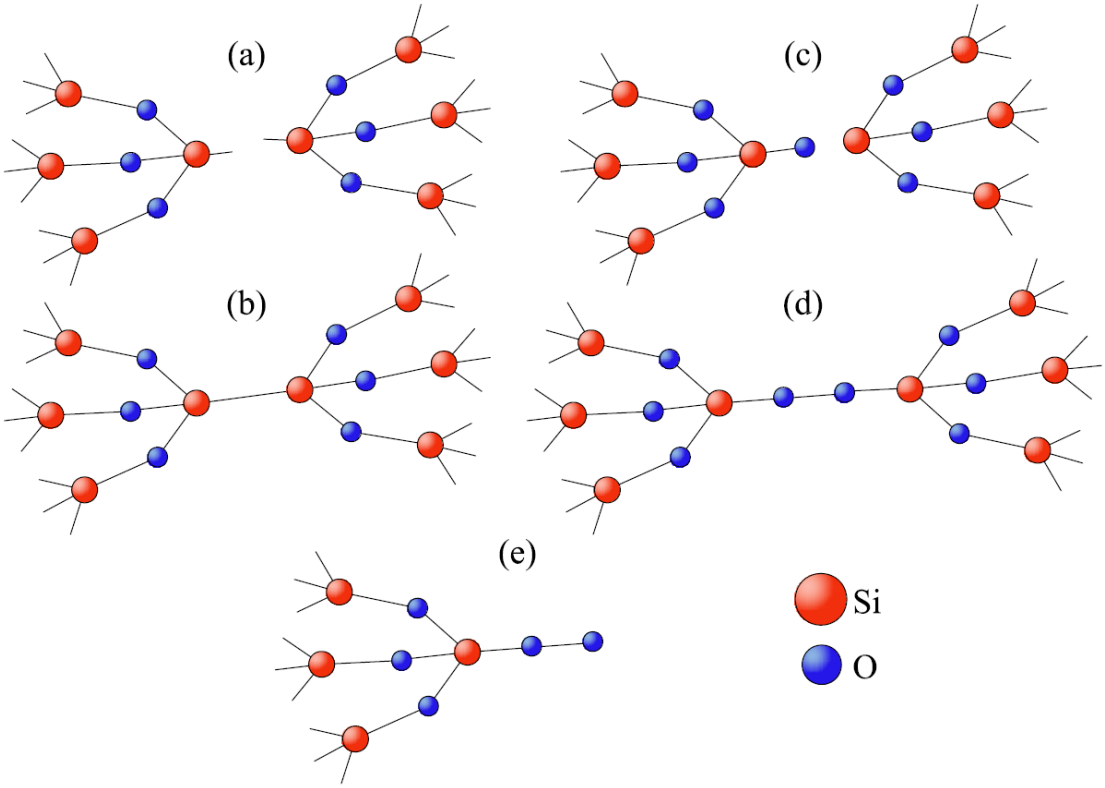


Figura 2.9. Representación esquemática de: (a) vacancia de oxígeno no relajado, (b) vacancia de oxígeno neutral, (c) NBOHC, (d) puente peróxido y (e) radical peróxido.

Se ha reportado emisión de CL en el SiO_2 (amorfo y cristalino) en UV (~285nm), azul (~460nm) y en el rojo (~650nm) [8, 9, 10, 11]. Generalmente la banda en el UV es débil comparada con las otras bandas y no necesariamente está presente en la emisión cátodoluminiscente; ésta banda ha sido designada a defectos deficientes de oxígeno (ODC, Oxygen deficiency centers) [10, 11]. La emisión en el

azul de CL siempre está presente en los óxidos de silicio ya sea amorfo o cristalino, o con implantación de iones. Esta banda se asocia principalmente a defectos puntuales (vacancias de oxígeno neutrales). En el caso de implantación de iones se ha propuesto que los puntos de defectos son introducidos en el SiO_2 mediante daños producidos por la implantación [12, 13]. La intensidad de las tres bandas incrementan con el tiempo de irradiación, pero la que tiene un mayor cambio es la de 460nm y está asociada a vacancias de oxígeno creadas por la alta energía de excitación de electrones [13]. En ocasiones la banda roja se ha encontrado también en FL y es comúnmente atribuido a defectos del tipo NBOHC.

Se ha encontrado emisión cátodoluminiscente en ~460 nm en películas de SRO y SISRO[14, 15, 16]. Algunos autores sostienen que el origen de ésta banda es simplemente por causa de daños producidos por implantación, sin embargo también se asegura a que está relacionada con la composición no estequiométrica del óxido de silicio [15]. Sugieren que la vacancia de oxígeno neutra es el principal centro luminiscente. Este centro luminiscente es un producto de la formación de enlaces Si-Si en la matriz del óxido de silicio y puede ser considerado como un aglomerado Si_2 (≡Si-Si≡). Cuando las películas de subóxido de silicio contienen una gran densidad de enlaces Si-Si, es posible la formación de aglomerados Si_n con n>3.

En películas de oxinitruros también se ha encontrado emisión de CL en ~260nm, ~460 nm y ~680nm [17]. La banda en ~260nm en SiOxNy está relacionada con defectos O_2Si debido a que incrementa la emisión cuando incrementa el oxígeno en la película. Proponen que el pico en ~688nm es debido a los defectos $\equiv Si_2N$, donde existe un corrimiento a bajas energías y puede observarse en altas concentraciones de nitrógeno, es más difícil comparar los defectos en este tipo de películas porque además de O y Si existen átomos de N que están interactuando con la red.

2.5. Fundamentos de Cátodoluminiscencia

La emisión de CL se puede comparar a la emisión de FL, debido a que los mecanismos que conducen a la emisión de fotones en sólidos son similares para los

diferentes tipos de excitación. Sin embargo existen diferencias asociadas con detalles del proceso de excitación; como la razón de generación de pares electrón-hueco y el volumen de excitación. El inconveniente principal del análisis con FL es que la muestra bajo investigación debe emitir luz. La excitación por haz de electrones en general permite la emisión de todos los mecanismos luminiscentes presentes en el material. Otra limitación de la FL es la dificultad para estimar la densidad de estados de interfase y por impurezas. CL puede proveer información de profundidad al variar la energía del haz de electrón.

La excitación por haz de electrones puede producir órdenes de magnitud mucho mayor de generación de portadores que con la típica excitación óptica. Mientras que un fotón genera solo un par electrón hueco, un electrón puede generar miles de pares electrón hueco en un volumen de generación. En general, energías de electrón mayores a 100 keV pueden usarse sin introducir daño por desplazamiento de átomos [1].

La Luminiscencia puede ser de dos tipos: CL intrínseca que es característica de la red y CL extrínseca que resulta de impurezas. Los defectos más grandes tales como las dislocaciones y aglomerados también pueden producir emisión de fotones [18]. La luminiscencia intrínseca está influenciada por la no estequiometría (vacancias), las imperfecciones estructurales (poco orden, daño por radiación) e impurezas (no activadores), que distorsiona la red del cristal. Las impurezas responsables de la luminiscencia extrínseca se llaman activadores.

También pueden existir defectos que hacen desaparecer la emisión al crear nuevos niveles de energía entre las bandas de conducción y de valencia que da como resultando una absorción de la energía de excitación, transferencia de energía no luminiscente o emisión a bajas frecuencias [18].

Otro proceso que puede ser responsable para disminuir la intensidad de luminiscencia es la extinción térmica. Durante la irradiación de una muestra con partículas de alta energía (electrones, iones) una parte de la energía puede transformarse en calor que influye en la transferencia de energía y en transiciones no luminiscentes. Como una consecuencia la intensidad de luminiscencia disminuye durante el bombardeo del electrón.

2.5.1. Interacción de electrones con sólidos

La interacción del haz electrónico con la muestra da lugar a varios efectos como se muestra en la Figura 2.10. Los electrones primarios pueden ser retrodispersados de la muestra con poca o sin pérdida de energía, o la pérdida de energía producirá electrones secundarios. Algunos electrones primarios se absorben en el material, donde disiparán su energía en varias excitaciones electrónicas, permitiendo la emisión de rayos X; generación de pares electrón hueco, los cuales por si mismos permitirán la emisión de fotones en el rango de ultravioleta, visible e infrarrojo (CL) o señales de colector de carga en dispositivos; también por la generación de electrones Auger; y efectos térmicos. En muestras delgadas, los electrones transmitidos pueden ser dispersados elásticamente (sin pérdida de energía) o inelásticamente (con pérdida de energía). La profundidad de penetración de los electrones y consecuentemente la profundidad de la excitación, dependen de la energía de los electrones. Todos estos procesos permiten la formación de señales que pueden usarse en la caracterización de propiedades estructurales, químicas y electrónicas del material.

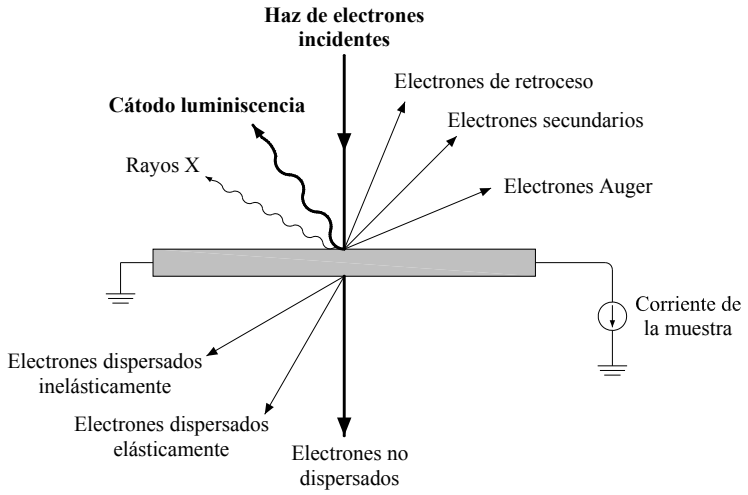


Figura 2.10. Efectos generados en un sólido con la incidencia de haz de electrones

La ventaja de la CL sobre otras técnicas luminiscentes es la alta resolución espacial. En semiconductores es determinada por la interacción o generación de volumen de los electrones incidentes, la cual es el volumen en el que los electrones

incidentes se somete a una serie de eventos de dispersión elástica e inelásticas. Los eventos resultan en la generación de pares electrón hueco, rayos x y Cátodoluminiscencia. La profundidad de que dichos eventos pasen son descritos por el rango de electrón, en el caso más general es derivado por Kanaya y Okayama [10]:

$$R_e(\mu m) = \left(\frac{0.0276A}{\rho Z^{0.889}}\right) E_b^{1.67} \qquad (2.7)$$

Donde E_b es la energía del electrón en keV, A el peso atómico en g/mol, ρ la densidad del material en g/cm^3 y Z es el número atómico. Para 5 keV en el silicio da un rango de electrón de 0.47µm.

La Figura 2.11 muestra simulaciones de la generación del volumen del electrón en silicio para 5keV. El contorno indica la fracción de la energía del haz incidente que queda en esa posición. Notar que la escala es diferente, el ancho máximo del volumen de generación en silicio es 400nm mientras que para el nitruro de galio es 150nm. Debido a que A/Z$^{0.889}$ permanece casi constante para diferentes materiales, la diferencia en la generación en volumen es principalmente causado por la diferencia de densidades entre Si (2.33 g/cm^3) y GaN (6.10 g/cm^3) [19].

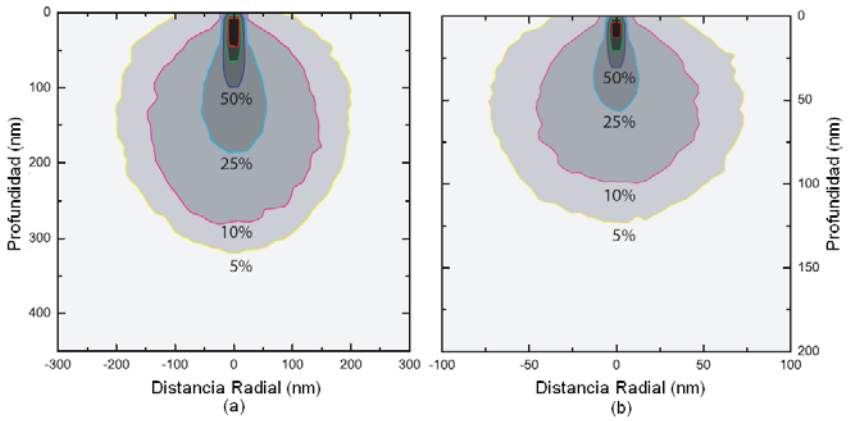


Figura 2.11. Distribución de energía del electrón para 5 keV en (a) silicio y (b) Nitruro de Galio[19].

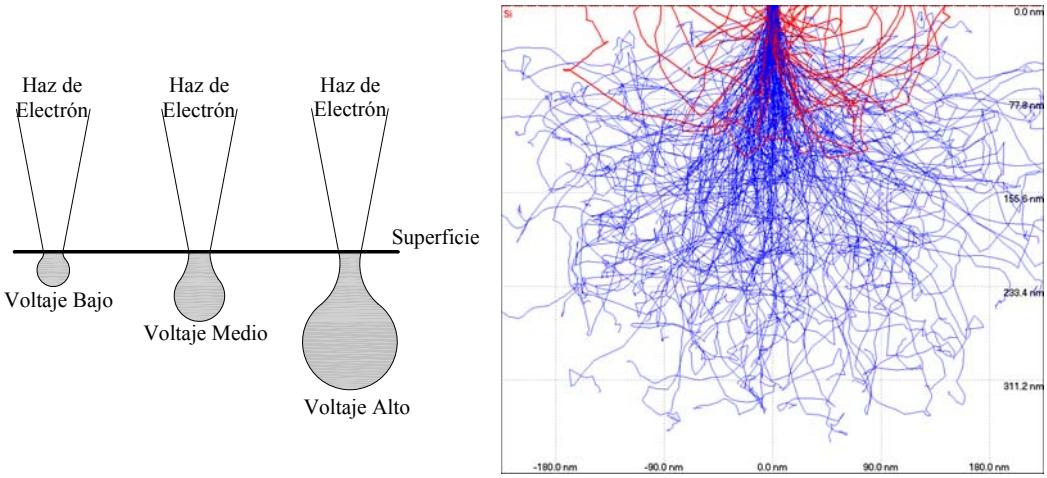
La generación del par electrón hueco es diferente por electrones que por fotones. Mientras que un fotón genera solo un par electrón hueco, un electrón puede generar miles de pares electrón hueco en un volumen de generación. La creación de un solo par electrón hueco por electrones requiere una energía de aproximadamente tres veces del de la banda prohibida, independientemente de la energía del electrón

incidente [11, 12]. La razón de generación local de los pares electrón hueco está dada por [13]

$$G = \frac{E_b I_b Q(1-\gamma)}{eE_g} \qquad \textbf{(2.8)}$$

Donde Ib es la corriente del haz, e es la carga electrónica, γ es el coeficiente de dispersión, Eg es el ancho de banda prohibida y Q es la eficiencia cuantica para la generación de pares electrón hueco.

El volumen de interacción de los electrones con el material bajo excitación depende de la energía de excitación, como se muestra en la Figura 2.12 (a). En la Figura 2.12 (b) se muestra una simulación de Monte Carlo realizada en Casino v 2.42, las líneas azules son las trayectorias tomadas por el electrón, y las rojas son los electrones retrodispersados.



(a) (b)

Figura 2.12. (a) Volumen de interacción de los electrones y (b) Interacción del electrón con el silicio, simulación de Monte Carlo en Casino v 2.42.

Referencias

[1] Yacobi B. G., Holt D. B., ”Cathodoluminescence Microscopy of inorganic solids”, 1990, Plenum Press.

[2] P. K. Basu “Theory of Optical Processes in Semiconductor: Bulk and Microstructures”. Institute of Radio Physics and Electronics University of Calcuta. Clarendon Press Oxford. 1997

[3] F. Flores “Estudio de películas SRO y su potencial uso como sensores de radiación”, Tesis de Doctorado INAOE, Diciembre 2001.

[4] Peter Y. Yu, Manuel Cardona. Fundamentals of Semiconductors. Physical and Material Properties. Springer-Verlag. Berlin. Heildelberg. Germany. 1996.
[5] Charles Kittel "Introduction to Solid State Physics", Wiley, seventh Edition, 1996.
[6] J. Pankove, "Optical Processes in semiconductors", Dover Publications, 1971.
[7] Marfunin A.S. "Spectroscopy, luminescence and radiation centres in minerals", Springer, Berlin, 1979.
[8] H.-J. Fitting, T. Barfels, A.N. Trukhin, B. Schmidt, "Cathodoluminescence of crystalline and amorphous SiO2 and GeO2", Journal of Non-Crystalline Solids 279 (2001) 51-59
[9] M. Goldberg, H.-J. Fitting, A. Trukhin "Cathodoluminescence and cathodoelectroluminescence of amorphous SiO 2 films", Journal of Non-Crystalline Solids 220 (1997) 69-77
[10] Hans-Joachim Fitting "Can we make silica luminescent?", Optical Materials, v. 31, iss. 12, p. 1891-1893.
[11] Marion A. Stevens-Kalceff, "Investigation of Irradiation Damage in Silicon Dioxide Polymorphs using Cathodoluminescence Microanalysis.", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 647, 2001 Materials Research Society
[12] J. Faure, D. Paste, D. Muller, M. Troyon, "Scanning near-field cathodoluminescence microscopy of Si+ implanted and thermally annealed SiO_2 layer", Physics Letters A 255 (1999) 187-190 J. Appl. Phys. 79 (12), 15 June 1996
[13] Chang-Ming Chen, H.C. Pan, D.Z. Zhu, J. Hu, M.Q. Li, "Cathodoluminescence and ion beam analysis of ion-implanted combinatorial materials libraries on thermally grown SiO_2", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 159 (1999) 81-88
[14] F. Flores Gracia, M. Aceves, J. Carrillo, C. Domínguez, C. Falcony "Photoluminescence and cathodoluminescence characteristics of SiO2 and SRO films implanted with Si", Superficies y Vacío 18(2), 7-13, Junio de 2005, pp 7-13.
[15] Stefano Ossicini, "Optical properties of confined Si structures", Phys. Stat. Sol. (a) 170, 377 (1998)
[16] T. Inokuma, Y. Kurata, S. Haseqawa, "Cathodoluminescence properties of silicon nanocrystallites embedded in silicon oxide thin films", Journal of Luminescence 80 (1999) 247-251
[17] V.A. Gritsenko, Yu. G. Shavalgin, P.A. Pundur, H. Wong, W.M. Lau, "Cathodoluminescence and Photoluminescence of amorphous silicon oxynitride", Microelectronics Reliability 39 (1999) pp. 715-718
[18] Axel Müller, Ph. D. Tesis "Cathodoluminescence and characterisation of defect structures in quartz with applications to the study of granitic rocks", Junio 200.
[19] J.T. van Wijngaarden, "Cathodoluminescence Imaging Spectroscopy on Plasmonic Structures" Master Degree Thesis, Institute AMOLF, Amsterdam 2005.

Capítulo 3

Técnicas de Caracterización

En este capítulo se describen las técnicas de caracterización y los equipos que se utilizaron para el estudio de las películas de SRO. Para el estudio de composición se utilizaron las técnicas de caracterización siguientes: XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), FTIR (Fourier transformed Infrared Spectroscopy) y RBS (Rutherford Backscattering spectroscopy). También se utilizó AFM (Atomic Force Microscopy) para el estudio de la morfología. Entre las técnicas ópticas, se usó Elipsometría que es una técnica que se utiliza para realizar mediciones de espesores e índice de refracción de películas; así como Espectroscopía Luminiscente que es la des-excitación (en forma de emisión de luz) de un material que fue irradiado con fotones en el caso de Fotoluminiscencia (FL) o electrones de alta energía en el caso de Cátodoluminiscencia (CL).

3.1. Elipsometría

La Elipsometría es una técnica convencional para realizar mediciones precisas de espesores e índice de refracción de películas delgadas [1]. Esta técnica se basa en la medida de los cambios de estado de polarización de un haz de luz cuando se refleja en la superficie bajo análisis.

En la Figura 3.1 se muestra el principio de operación de un elipsómetro. El láser envía un haz de luz monocromático no polarizado; cuando este haz incide en el polarizador la reflexión total interna solo permite la salida de luz polarizada linealmente. El compensador (retardador) cambia la luz linealmente polarizada por luz polarizada elípticamente. Los ángulos de P (polarizador) y C (compensador) pueden ajustarse a cualquier estado de polarización variando de lineal a circular. La

luz elípticamente polarizada se refleja en la muestra y se convierte en una polarizada linealmente, éste haz pasa a través del analizador, que es similar al polarizador, y el ángulo de A es ajustado para la salida mínima del fotodetector.

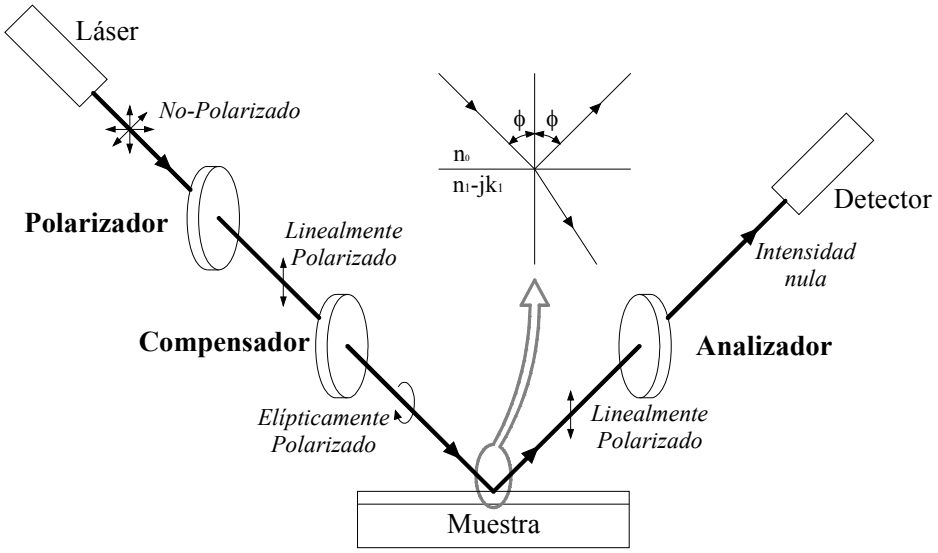


Figura 3.1. Diagrama esquemático de un elipsómetro [1].

El objetivo de una medición elipsométrica es obtener un nulo en el fotodetector. Éste se obtiene eligiendo P y C para dar una polarización elíptica, la cual ocurre cuando se refleja en la muestra y se convierte en una polarizada linealmente para extinguirse por el analizador. Se ajustan los ángulos del polarizador (P) y del analizador (A) de manera secuencial para una señal de detección mínima. Existen distintas combinaciones de los ángulos P, C y A que pueden resultar en un par de valores dados por Ψ ($0º \leq \Psi \leq 90º$) y Δ ($0º \leq \Delta \leq 360º$).

3.1.1. Mediciones de Elipsometría

Una vez terminado el depósito y los tratamientos térmicos se midió el grosor e índice de refracción de las películas mediante el Elipsómetro nulo marca Gaertner L117. Este equipo utiliza un láser de He-Ne con una longitud de onda de 632.8 nm, y un ángulo de incidencia de 70º con respecto a la horizontal. Finalmente los datos tomados tanto del analizador como del polarizador, se introdujeron en un programa

que automáticamente proporciona los valores correspondientes tanto de los espesores como en índice de refracción de las muestras.

3.2. Espectroscopía infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja es un tipo de espectroscopía vibracional, es decir es una técnica espectroscópica donde se analizan las vibraciones moleculares. Para comprender la espectroscopía IR, se basa en el movimiento armónico simple.

El enlace químico entre dos átomos puede ser considerado como un oscilador armónico simple. Suponiendo que se tienen dos esferas (átomos) con masas m_1 y m_2 conectadas por un resorte (enlace), donde las masas se mueven a lo largo del eje "molecular". Cuando se ponen en movimiento, la frecuencia del movimiento dependerá de la masa y de la rigidez del resorte. Cada átomo tiene una masa diferente, y los enlaces simples, dobles o triples poseen distinta rigidez, por lo que cada combinación de átomos y enlaces posee su propia frecuencia armónica característica.

La luz infrarroja está en el mismo rango de frecuencia que la molécula en vibración. De modo que si se irradia una molécula en vibración con luz infrarroja, absorberá aquellas frecuencias de la luz que sean exactamente iguales a las frecuencias de los distintos osciladores armónicos que constituyen dicha molécula. Cuando la luz es absorbida, los osciladores pequeños de la molécula seguirán vibrando a la misma frecuencia, pero dado que han absorbido la energía de la luz, tendrán una amplitud de vibración más grande. La luz que no fue absorbida por ninguno de los osciladores de la molécula, es transmitida desde la muestra a un detector y una computadora que la analizará y determinará las frecuencias que fueron absorbidas.

En la Figura 3.2 se aprecia el esquema básico de un FTIR. El componente central del FTIR es un interferómetro Michelson y la señal se graba como función de la diferencia de la ruta óptica entre el espejo fijo (M_2) y el móvil (M_1). Después de obtener el interferograma se calcula el espectro mediante la transformada de Fourier como una función de la longitud de onda, lo que le da el nombre al instrumento.

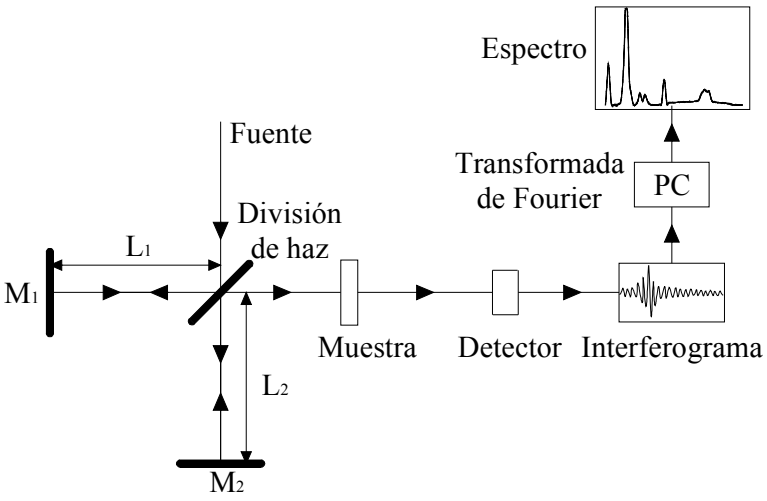


Figura 3.2. Diagrama esquemático del FTIR [1].

a. Modos de vibración de los enlaces

Existen diferentes modos normales de vibración en las moléculas, llevan asociado un movimiento característico de los átomos; el movimiento vibracional total resulta en componentes que consisten de una mezcla de vibraciones ángulos-doblamiento y enlaces-estiramiento, como los que se muestran en la Figura 3.3.

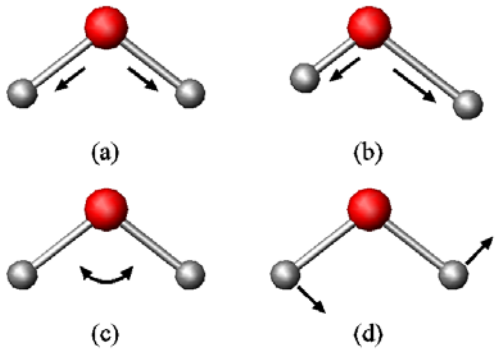


Figura 3.3. Ilustración de modos de vibración en las moléculas: (a) estiramiento simétrico, (b) estiramiento asimétrico, (c) doblamiento y (d) balanceo.

La Figura 3.3 muestra los cuatro modos de vibración característicos que presenta el óxido de silicio. Tal como se observa en la Figura 3.3 (a), dos átomos unidos a otro átomo central, pueden presentar una tensión de estiramiento que los separa de dicho átomo central en una forma simétrica (symmetric stretching). En la Figura 3.3 (b) se presenta otra forma de vibración que es similar a la anterior, pero asimétrica (asymmetric stretching); lo que indica que mientras un átomo se aleja, el otro se acerca al átomo central. En la Figura 3.3(c) se muestra el tipo de vibración de doblamiento (bending) en la que los átomos se mueven variando el ángulo formado

por los tres átomos. El modo de vibración de balanceo (rocking) se muestra en la Figura 3.3 (d), en este modo normal de vibración el átomo se mueve según un eje perpendicular al plano que forma el enlace.

3.2.1. Mediciones de IR

Las mediciones de espectroscopía Infrarroja se realizaron con un espectrofotómetro de Transformada de Fourier en el infrarrojo (FTIR) marca Brucker modelo Vector 22. Existen diferentes tipos de espectros medidos en ésta clase de instrumento tales como: de referencia (background), absorbancia y transmitancia.

Los parámetros de medición fueron en un rango de 4000-350 cm^{-1} (debido a que es la región de interés), con 5 cm^{-1} de resolución. Las mediciones se realizaron en ambiente de N_2 con la finalidad de disminuir los picos asociados con contaminantes. Se midió un espectro de referencia (background) del substrato el cual contiene las características del ambiente en el momento de efectuar las mediciones así como también las características del sustrato en el que se depositaron las películas. Posteriormente se midió la absorbancia de la película. Cabe mencionar que después introducir en la cámara de medición el substrato o la muestra se esperaron 5 minutos cronometrados antes de obtener los espectros de cada una; esto con la finalidad de que el ambiente de medición fuera lo más parecido posible y así evitar picos de absorción del ambiente.

3.3. Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

El método de XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) está basado en el efecto fotoeléctrico, en ésta se registra el espectro de electrones emitidos de los niveles atómicos del núcleo como resultado de la radiación de Rayos X, como se muestra en la Figura 3.4 [2]. La resolución del espectro de electrones secundarios emitidos de los niveles atómicos se encuentra en el rango de fracciones de electrón volts, el cual es suficiente para distinguir entre diferentes formas químicas de los mismos elementos.

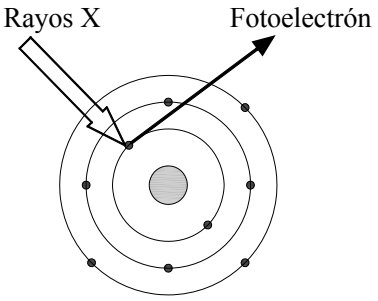


Figura 3.4. Foto emisión de un electrón

La técnica de XPS es una poderosa fuente de análisis químico superficial (hasta una profundidad de 10 nm) y permite el análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos, excepto el hidrógeno. No solo se pueden cuantificar la relación atómica de los constituyentes de la superficie (mediante las intensidades de los picos) sino que se puede obtener los estados de oxidación y de las geometrías de coordinación por la posición de dichas bandas (valor de las energías de ligadura).

Los espectros XPS se obtienen cuando una muestra es irradiada por rayos X (habitualmente el ánodo puede ser de Al o Mg) al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. Para una medición de XPS se requieren condiciones de ultra-alto vacío debido a que a presiones mayores la tasa de adsorción de contaminación sobre la muestra puede ser del orden de varias monocapas atómicas por segundo, impidiendo la medición de la superficie que realmente se quiere analizar.

3.3.1. Mediciones de XPS

La composición de las películas SRO se obtuvo mediante un espectrómetro foto electrónico de rayos X (XPS) PHI ESCA-5500, con una fuente de radiación de Aluminio con energía de 1486 eV. También se obtuvieron los perfiles de composición en profundidad, esto se hace erosionando las películas hasta llegar al substrato mediante el bombardeo con un haz de iones de Ar+.

3.4. Espectroscopía de retrodispersión de iones Rutherford (RBS)

La técnica de RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) se utiliza para medir la composición, grosor y concentración de elementos de películas delgadas al medir la retrodispersión de un haz de iones de alta energía que incide en una muestra.

En ésta técnica, el material o blanco es bombardeado con un haz de partículas, típicamente He^+, con energías de entre 1 y 3 MeV. Los iones colisionan elásticamente con los átomos del blanco y son dispersadas con una energía característica de la masa del centro dispersor; pierden energía conforme atraviesan el material. Las partículas dispersadas son detectadas en determinadas direcciones, siempre correspondientes a ángulos de dispersión mayores de 90º (retrodispersión).

Solo una pequeña fracción de las partículas incidentes llega al núcleo atómico y son retrodispersadas fuera de la muestra. Cuando se proveen partículas que penetran a alguna profundidad en un medio denso, la energía proyectada se disipa debido a las interacciones con electrones (frenado electrónico) y por colisiones indirectas con el núcleo de los átomos del blanco (frenado nuclear). Esto significa que una partícula que fue retrodispersada de un elemento en cierta profundidad en una muestra, tendrá menor energía que una que fue medida en la superficie de la muestra. La cantidad de energía depende del proyectil, su velocidad, los elementos en la muestra y la densidad del material de la muestra. La pérdida de energía típica para 2 MeV con He se encuentra en el rango de 100 y 8000 eV/nm. La dependencia de pérdida de energía en la densidad y composición de la muestra permite que se pueda medir el grosor por medio de RBS.

3.4.1. Interpretación de los espectros de RBS

El número de partículas retrodispersadas está relacionado con la sección eficaz de dispersión (scattering cross section, σ_s); y se define como la magnitud que mide la probabilidad de que un neutrón incidente reaccione con un núcleo mediante una reacción de dispersión o difusión [3]. Básicamente la sección eficaz de dispersión es proporcional al cuadrado del número atómico del átomo objetivo, y depende fundamentalmente de la naturaleza del núcleo blanco y de la energía del neutrón incidente.

La Figura 3.5 (a) muestra los iones retrodispersados para algunos elementos. La energía de retrodispersión es diferente en cada elemento y depende de la sección eficaz de dispersión. También se observa que el RBS es más sensible para los

elementos más pesados debido a sección eficaz de dispersión es mayor en elementos pesados.

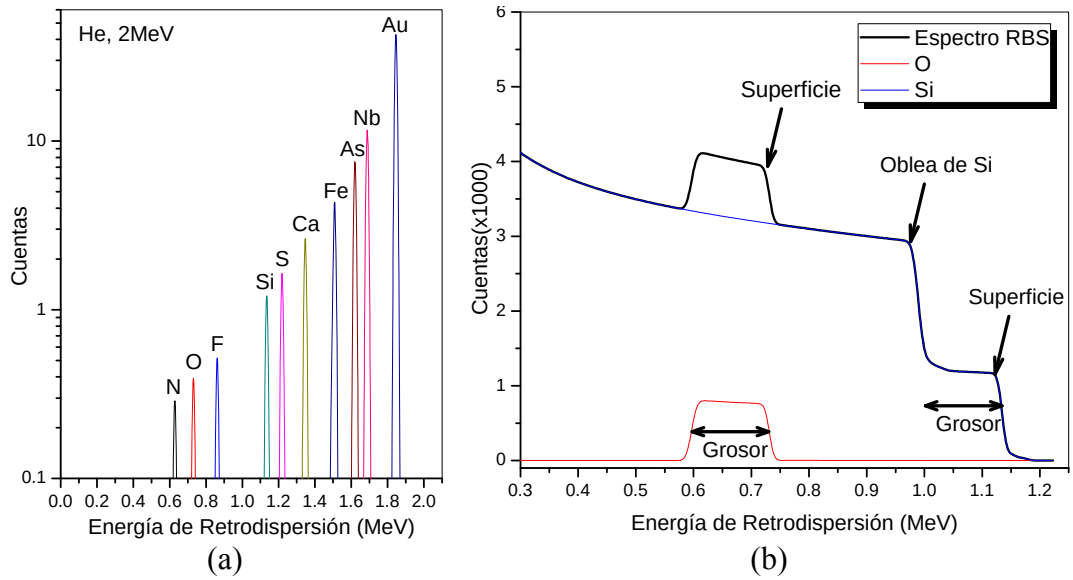


Figura 3.5. Iones retrodispersados de (a) varios elementos seleccionados y (b) SiO_2/Si. (Simulaciones en SIMNRA versión 6.05).

En la Figura 3.5 (b) se muestra un espectro típico de RBS simulado (He a 2MeV) para SiO_2 sobre silicio, es decir la interacción del factor cinemática y la sección eficaz de dispersión. El espectro de color negro es el espectro total de RBS, la roja y azul son los elementos contenidos en la película (O y Si). En la figura se muestra la superficie de la muestra, la del silicio comienza en ~1.13 MeV y en Oxígeno en ~0.7 MeV. Esto es porque el silicio causa mucho menos eventos de dispersión que el Oxígeno debido a que tiene una menor sección eficaz de dispersión (σ_s), el cual está relacionado con su número atómico.

En la dispersión en la superficie de la muestra, la única pérdida de energía es debido a la trasferencia de momento al átomo objetivo. Por lo tanto las energías de 1.13 MeV en silicio y ~0.7 MeV en oxígeno corresponden a la retrodispersión en la superficie de la muestra, que se muestra en la figura; y consecuentemente existe una pérdida de energía a mayor profundidad de la muestra. En la figura se muestra un escalón en el espectro de silicio, esto es porque ahí se encuentra la interfase de SiO_2/Si y a partir de ese momento en las energías menores es solo el substrato de silicio.

Se puede medir el grosor de la película al medir el ancho de energía del Oxígeno o el escalón de silicio y dividiéndolo entre la perdida de energía del He por unidad de profundidad. Si se incrementara el grosor de la película el ancho de la energía del oxígeno y del silicio del espectro mostrado en la figura se ensancharía.

Se puede obtener la razón de oxígeno o silicio en cualquier profundidad de la película al medir la altura de los picos de silicio y oxígeno y normalizándolos por la sección eficaz de dispersión (σ_s) de cada elemento.

3.4.2. Mediciones de RBS

La composición fue obtenida usando un haz colimado de 1.8 mm de diámetro con partículas He^+ a 2.2 MeV. La superficie de la muestra fue puesta a un ángulo de 7º con respecto al rayo entrante y se obtuvieron los espectros a 10 grados (o 170 grados, equivalente) y a 60 grados (o 120 grados, equivalente). La simulación y análisis de RBS fueron realizados con el software SIMNRA versión 6.05.

3.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Mediante el método de microscopía de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy) se puede obtener imágenes de la superficie de muestras conductoras o aislantes [2].

En la Figura 3.6 (a) ilustra el diagrama esquemático del AFM. El microscopio está formado por un brazo flexible o trampolín (cantilever), con una punta muy afilada (tip). La fuerza entre la punta y la muestra hace que el brazo tenga una deflexión y una torsión debido a fuerzas intermoleculares. La deflexión se mide por la reflexión del haz del láser en la parte superior del cantilever y es registrado por el fotodetector de posición. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantilever es la fuerza de Van der Waals.

El Microscopio de Fuerza Atómica utiliza múltiples modos de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y de las propiedades a medir. El AFM puede operar en modo contacto y modo no contacto. En el modo contacto, el

microscopio mide la topografía de la muestra deslizando la punta sobre su superficie. En el modo de no contacto mide la topografía de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existen entre la superficie de la muestra y la punta.

La Figura 3.6 muestra la dependencia de la fuerza de interacción en la distancia entre la punta y la superficie de la muestra. También, se muestran dos intervalos de operación: de contacto y no contacto. A mayor distancia de la superficie, la fuerza de atracción es dominante, mientras que la fuerza de repulsión empieza a dominar a menores distancias (en el rango de unos cuantos angstroms).

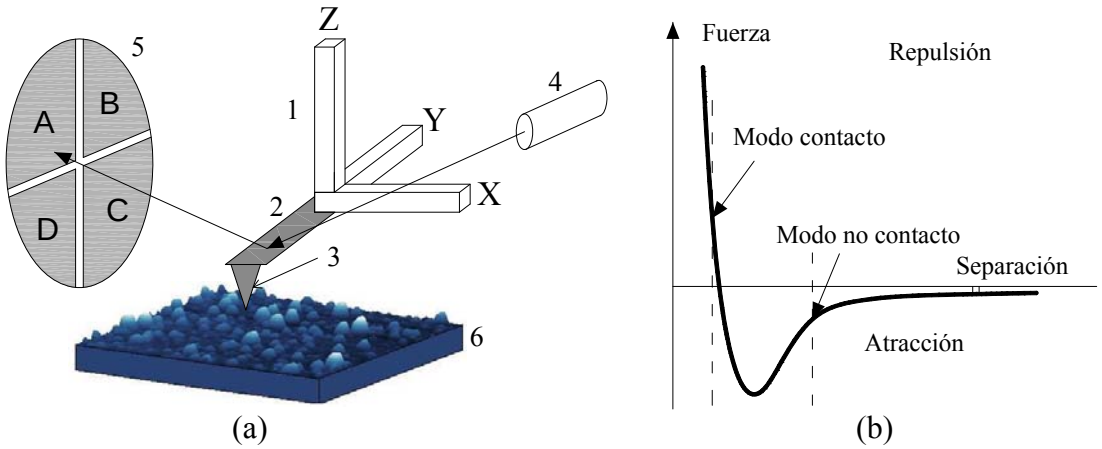


Figura 3.6. (a) Esquema del AFM: (1) posicionador piezoceramico x, y, z, (2) brazo flexible o trampolín (cantilever), (3) punta, (4) láser, (5) fotodetector y (6) la superficie a estudiar; y (b) diagrama de fuerza atómica.

3.5.1. Mediciones de AFM

La mediciones de microscopía de fuerza atómica se llevaron a cabo mediante un easyScan Dynamic Force Microscope (DFM) Nanosurf system versión 2.3 del INAOE, operado en un modo estático [4, 5]. La Topografía para cada imagen fue medida en un área de 2×2 μm^2 y 4×4 μm^2. Para cada muestra se realizaron más de 5 diferentes barridos y la reproducibilidad es aceptable.

Se obtuvo la rugosidad promedio <Sa> de cada una las películas. Esta rugosidad es definida como [6]:

$$S_a = \frac{1}{MN}\sum_{k=0}^{M-1}\sum_{l=0}^{N-1}\left|z(x_k, y_l) - \mu\right| \qquad \textbf{(3.1)}$$

Donde M y N representan el número de datos en los puntos X y Y (lados de la imagen rectangular), y μ es la altura media definida por:

$$\mu = \frac{1}{MN}\sum_{k=0}^{M-1}\sum_{l=0}^{N-1} z(x_k, y_l) \qquad \textbf{(3.2)}$$

El análisis de granos y poros es usado para detectar y cuantificar el tamaño de los Granos y Poros en la superficie del material. En el, las fronteras pueden ser definidas basadas en las alturas o condiciones de las pendientes. En este caso, es utilizado el método de detección de umbral. Cuando el umbral es seleccionado, una condición binaria es impuesta. Solamente una parte de la señal sobre el umbral es considerada un segmento o grano, mientras el resto son omitidas. Alternativamente, las partes abajo del nivel de umbral pueden ser omitidas como segmentos a ser detectados, en este caso consideraremos los segmentos omitidos como Poros. La detección de los Granos/Poros es realizado mediante el método de detección de umbral del programa SPIP [6].

3.6. Espectroscopía Luminiscente

En general la luminiscencia se basa en la creación de pares electrón hueco que se lleva a cabo cuando un electrón recibe la energía de la radiación y realiza una transición a un nivel energético permitido superior; este proceso depende de la forma de excitación. Después, el electrón regresa a su estado de equilibrio, si la recombinación es radiativa, se disipará parte de la energía antes adquirida por la partícula a través de la emisión de un fotón.

La Fotoluminiscencia es la emisión de fotones generados por un material que se encuentra bajo excitación óptica (cuando es irradiado con fotones entre 3.1 y 6.2 eV) [7] y es un método sin contacto y no destructivo. En este método, un haz de luz es dirigida sobre una muestra, donde se absorbe y produce un exceso de energía dentro del material en un proceso llamado foto-excitación. La fuente de luz puede ser una lámpara o un láser como se muestra en la Figura 3.7 (a). Para crear el espectro de emisión, generalmente se utiliza un monocromador que crea un barrido de longitudes de onda de la emisión luminiscente junto con un detector.

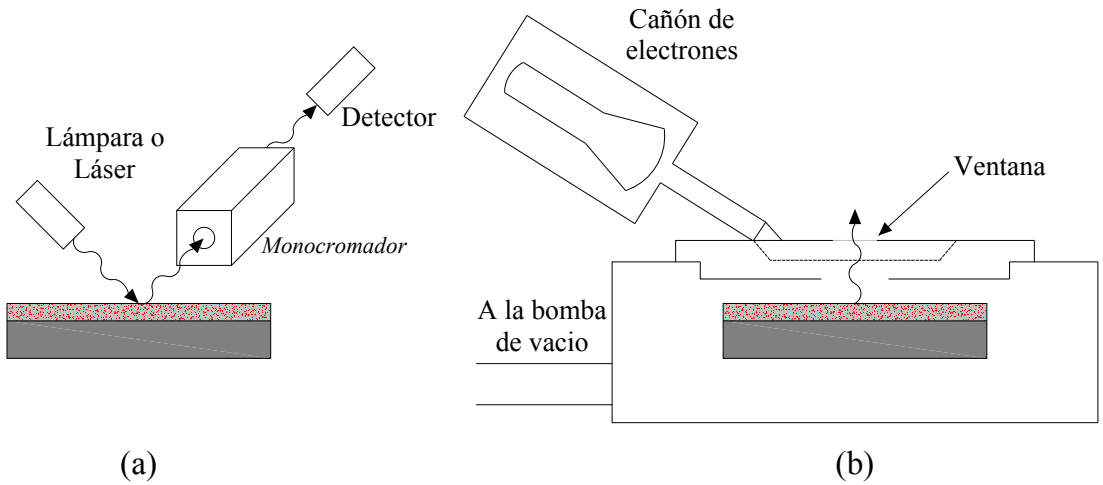


Figura 3.7. Diagrama esquemático de un sistema básico de (a) Fotoluminiscencia y (b) Cátodoluminiscencia.

La CL es la emisión de fotones generados por un material que se encuentra bajo excitación de electrones de alta energía. El análisis de CL se puede realizar en un equipo relativamente simple compuesto de una cámara de alto vacío, una pistola de electrones y una ventana óptica, como el que se muestra en la Figura 3.7 (b). Muchas veces se utilizan o modifican equipos como TEM (Transmission electrón Microscopy) o SEM (Scanning electrón Microscopy) para realizar la cátodo excitación, y mediante una ventana óptica obtener emisión luminiscente. CL es un método sin contacto y relativamente "no destructiva" para micro caracterización de materiales luminiscentes. La mayoría de los análisis son considerados como no destructivos si la integridad física del material permanece intacta. Sin embargo, en ciertos casos la irradiación de electrones podría ionizar o crear defectos y alterar propiedades electrónicas del material de manera temporal o permanente.

3.6.1. Mediciones de Fotoluminiscencia

Los espectros de emisión y excitación de Fotoluminiscencia se obtuvieron mediante un Espectrofluorómetro marca Fluoromax-3 (Figura 3.8), el cual es controlado por computadora.

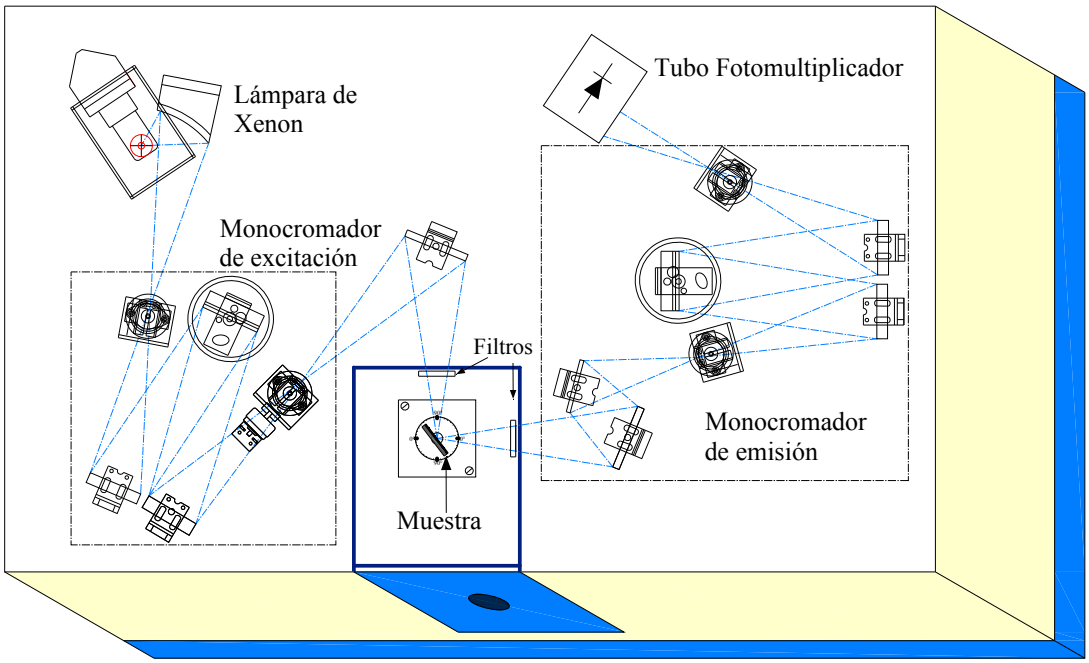


Figura 3.8. Diagrama esquemático del sistema de fotoluminiscencia, el espectrofluorómetro Fluoromax-3 [8].

En la Figura 3.8 se muestra el diagrama esquemático del sistema de fotoluminiscencia usado para este trabajo. Una fuente de luz contínua es dirigida hacia un monocromador de excitación, el cual selecciona una banda de longitud de onda, con este equipo se pueden seleccionar diferentes longitudes onda de excitación. La luz del monocromador de excitación es dirigida hacia la muestra, la cual absorbe y produce un exceso de energía dentro del material, donde el exceso de energía es disipado por la muestra a través de la luminiscencia. La luminiscencia es dirigida hacia un segundo monocromador de emisión, el cual selecciona la banda de longitud de onda y es dirigida hacia detector.

Para las mediciones de emisión las películas fueron excitadas con una longitud de onda de 250 nm (5 eV). Se utilizó un filtro de pasa banda de UV a la salida de la fuente. También se usó un filtro de pasa altas de 400 nm (3.1 eV) en la entrada del detector, con el fin de obtener sólo la señal luminiscente en longitudes de onda mayores a 400 nm. Es recomendable utilizar filtros con la finalidad de no obtener datos falsos, como picos secundarios (armónicos) y sólo obtener las

longitudes de onda en los rangos que corresponden a la medición; en la Figura 3.9 se muestra la transmitancia de los filtros. Los espectros de absorción sirven para determinar la longitud de onda que provoca los picos de emisión, para esto se centra el detector en la longitud de onda donde se encuentra el pico de emisión y se efectúa un barrido entre 200 y 400 nm.

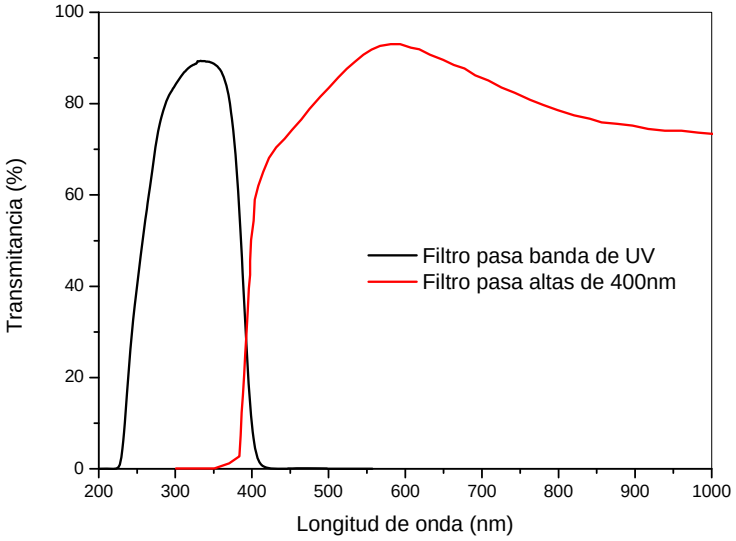


Figura 3.9. Transmitancia de los filtros usados en el espectrofluorómetro.

3.6.2. Mediciones de Cátodoluminiscencia

El equipo Luminiscope, Nuclide S.A. modelo ELM2 se utilizó para cátodo-excitar las muestras, y para obtener los espectros de emisión se usó solo la parte de detección (monocromador de emisión y detector) del Espectrofluorómetro, Fluoromax-P, con la ayuda de una fibra óptica, como se observa en la Figura 3.10.

Para la excitación se usaron 2.5, 5, 10 y 15 kV de potencial y 0.5 mA de corriente. También se realizaron mediciones previas en películas de las que se conoce su espectro de Cátodoluminiscencia para segurar la confiabilidad de las mediciones.

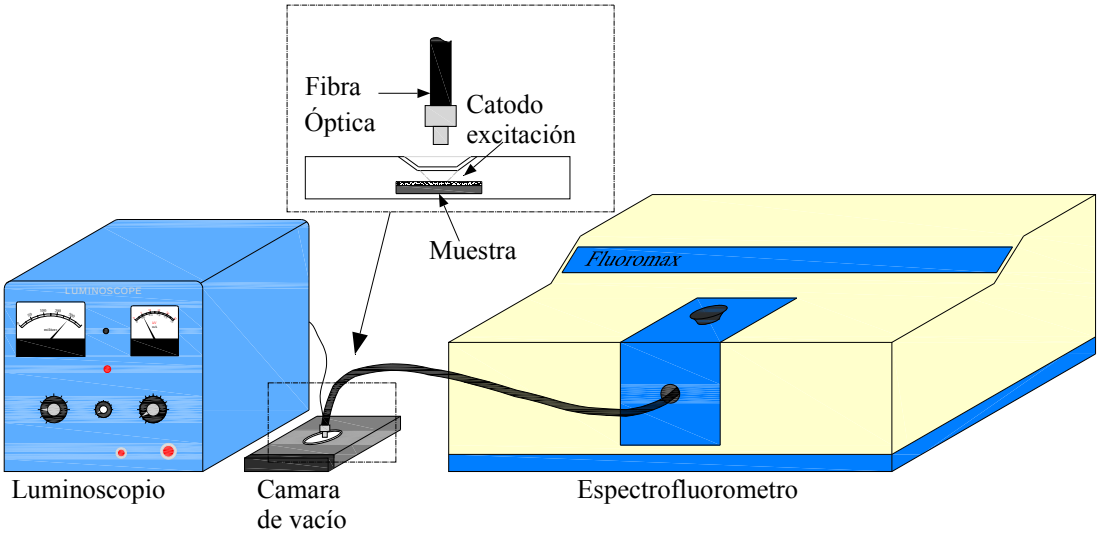


Figura 3.10. Arreglo esquemático para las mediciones de Cátodoluminiscencia.

Referencias

[1] Dieter K. Schroder "Semiconductor Material and Device Characterization" Arizona State University, John Wiley & Sons, 1998.

[2] Alexei Nabok "Organic and Inorganic Nanostructures", Artech House, 2005.

[3] Agustín Tanarro Onrubia y Agustín Tanarro Sanz, "Diccionario Ingles-Español sobre tecnología nuclear", Foro de la Industria Nuclear Española.

[4] Nanosurf AG, Operating Instructions of easyScan DFM, Versión 2.3, Switzerland, 2003.

[5] Software Reference, Nanosurf AG, Operating Instructions of easyScan DFM, Versión 2.3, Switzerland, 2003.

[6] The Scanning Probe Image Processor (SPIP), image metrology, www.imagemet.com.

[7] Sidney Perkowitz "Optical Characterization of semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy", University of Oxford, Oxford England, 1993.

[8] Manual de operación FluoroMax-3 y FluoroMax-P, Jobin Yvon Inc.

Capítulo 4

Resultados experimentales y análisis del SRO

En ésta sección se muestran los resultados y análisis de la caracterización de las películas de SRO con diferente exceso de silicio. Se dividen en tres grupos, el primero es el SRO, el segundo es el SRO al que se le añadió hidrógeno (SRO-H) y el tercero incluye las películas que fueron dopadas con nitrógeno (SRO-N). También se analizó el efecto del tratamiento térmico a altas temperaturas en las películas.

Se estudió principalmente Fotoluminiscencia (FL) y Cátodoluminiscencia (CL), aunque también se utilizaron otras técnicas de caracterización para obtener un mejor entendimiento de la estructura de este material.

4.1. Fabricación de películas de SRO por LPCVD

Una de las modalidades del método de CVD, es el depósito químico en fase vapor a baja presión. En este método la trayectoria libre media de las moléculas de los gases reactivos (a presión reducida) permite que las obleas introducidas en el horno y la película resultante exhiban mejoría en uniformidad, topografía e integridad estructural. El depósito de los residuos sobre las paredes del tubo tiene una fuerte adherencia y no tienden a precipitarse sobre la oblea, evitando de ésta forma la contaminación de las mismas. En nuestro caso, el reactor es del tipo llamado “de pared caliente” ya que el calentamiento afecta tanto al sustrato como a las paredes de la cámara.

Una ventaja de este sistema de depósito sobre otros métodos de formación de películas, es la relativa facilidad para crear materiales cuya composición química es controlable con alta precisión en rangos amplios [1], lo cual hace que se pueda tener

el control de parámetros eléctricos y ópticos para posibles aplicaciones en Optoelectrónica. Las películas depositadas por ésta técnica tienen como características principales una alta uniformidad, baja densidad de defectos así como una buena cobertura topográfica [1].

El depósito de las películas de SRO se realizó a 720ºC y se utilizaron los gases de silano (SiH_4) y óxido nitroso (N_2O) como reactivos. EL exceso de silicio de las películas se controla variando las presiones de los flujos de los gases reactivos mediante la siguiente relación:

$$Ro = \frac{P_{N_2O}}{P_{SiH_4}} \cdot 20 \qquad (4.1)$$

donde P_{SiH_4} es la presión parcial de silano diluido al 5% (ésta es la causa del factor 20 en las ecuaciones) en nitrógeno. P_{N_2O} es la presión parcial del óxido nitroso. Se pueden obtener excesos de silicio de 17% a 0% al variar el Ro de 3 a >100.

Se depositaron óxidos de silicio con diferente exceso de silicio, Ro de 10, 20 y 30; a algunas películas se les añadió nitrógeno durante el depósito y a otras se les aplicó un tratamiento de hidrogenación. En adelante se usará SRO_x para las películas de SRO, SRO_x-N para las películas con nitrógeno añadido y SRO_x-H para las películas que se sometieron a hidrogenación, donde x es el valor de Ro. Se estudio el efecto del tratamiento térmico, a la mitad de las muestras se dejaron tal como se depositaron y a la otra mitad se les aplicó tratamiento térmico en ambiente de nitrógeno por 180 minutos a 1100ºC, se eligió esa temperatura y tiempo de tratamiento debido son las condiciones óptimas para obtener una eficiente emisión luminiscente. Los detalles de la fabricación se describen en el Apéndice A.

4.2. Películas de SRO_x

Se utilizaron muestras de SRO con diferentes excesos de silicio y a la mitad de las muestras se le aplicó Tratamiento Térmico (TT) a 1100ºC por 180 minutos en ambiente Nitrógeno. La caracterización de composición de las muestras de SRO se

realizó mediante Elipsometría, FTIR y XPS. También se estudió la respuesta foto-y cátodo-luminiscente de las muestras.

4.2.1. Elipsometría de SRO_x

Una manera sencilla de verificar en el SRO la presencia del silicio en exceso es midiendo el índice de refracción; el cual se encuentra entre los valores de índice de refracción (parte real) del SiO_2 y Si que es de 1.46 y 3.8, respectivamente. En la Figura 4.1 se muestra el índice de refracción obtenido por elipsometría con respecto a Ro. Como se esperaba, los valores del índice de refracción para SRO tienen un aumento conforme el Ro disminuye; en caso contrario cuando el Ro aumenta el índice de refracción disminuye y se compara con el valor del índice de refracción del SiO_2. El grosor de las películas que se obtuvo mediante elipsometría es de 320, 350 y 260 nm para Ro 30, 20 y 10, respectivamente.

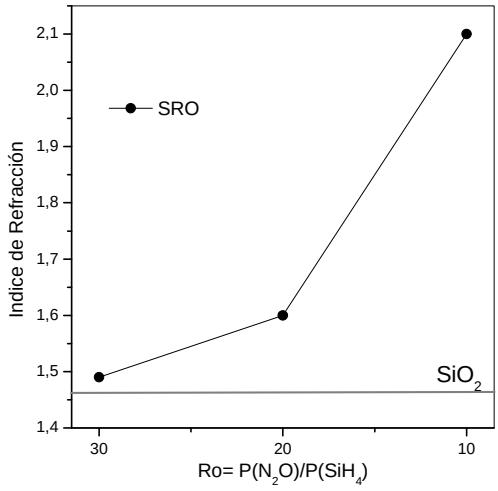


Figura 4.1. (a) Índice de refracción de las películas de SRO.

4.2.2. Espectroscopía infrarroja de SRO_x

Otra manera de verificar que existe un exceso de silicio en el SRO es mediante los espectros de FTIR. Generalmente el SRO muestra los picos de absorción característicos del SiO_2 térmico, asociados con los modos de vibración de estiramiento (stretching), doblamiento (bending) y balanceo (rocking) de los enlaces Si-O-Si; además del hombro correspondiente al modo de vibración de estiramiento

asimétrico (asymmetric stretching) [2, 3]. El exceso de silicio se asocia principalmente con la intensidad de los picos de absorbancia y la posición del pico Si-O stretching. P. G. Pai et al [3] encontró que la frecuencia de Si-O stretching varia linealmente en función de x en SiO_x siguiendo la formula empírica ω=940+67x, donde x es el contenido de oxígeno en SiO_x y ω es la frecuencia del pico característico de Si-O-Si stretching en cm^{-1}; ésta fórmula predice que la banda de estiramiento del SiO_2 amorfo es de 1074 cm^{-1}.

Además de los enlaces Si-O, también pueden estar presentes en el SRO enlaces de Si-H (660, 880, 2250 cm^{-1}), Si-N (870-1030 cm^{-1}), Si-OH (940, 3660 cm^{-1}) y N-H (1150, 1180, 3380 cm^{-1}). La existencia de estos enlaces depende del proceso de fabricación, y algunos de estos enlaces tienen a desaparecer con tratamientos térmicos.

En la Figura 4.2 se muestran los espectros de FTIR y en la Tabla 4.1 se lista la posición e identificación de los picos de absorción para las películas con y sin TT de SRO con diferente Ro. Como se esperaba, los espectros presentan los picos característicos de los enlaces de Si-O listados en la tabla como (1), (2), (5) y (6). Adicionalmente aparece un pico en 883 cm^{-1} (3) y 2258cm^{-1}(7), además de un hombro en 980cm^{-1} (4).

El pico localizado en 883 cm^{-1} (3) aparece sólo en películas de SRO sin TT; algunos autores lo han atribuido a enlaces tipo Si_2O_3 [4, 5]. Pero debido a que el pico desaparece después del TT, no es posible que sea Si_2O_3. El pico de 883cm^{-1} también se asigna a enlaces de Si-H, éste pico está estrechamente relacionado con enlaces Si-H en ~2250 cm^{-1} y enlaces tipo N-H en ~3380cm^{-1} [2, 6, 7]; sin embargo, no existe evidencia de enlaces a frecuencias mayores de 3000cm^{-1} y posiblemente exista un pico en 2258cm^{-1} como se observa en la Figura 4.2 (a''). Se han encontrado pequeñas cantidades de H en el SRO depositado por LPCVD mediante ERDA [8], por lo tanto existe la posibilidad de que los picos de 883cm^{-1} y 2250cm^{-1} sean enlaces Si-H. Enlaces N-H o Si-H no son visibles mediante FTIR a frecuencias mayores de 3000cm^{-1} debido a que las películas depositadas mediante LPCVD solo tienen

pequeñas cantidades de H. Tanto el pico en 883 cm^{-1} y el pequeño pico en 2258cm^{-1} desaparecen después del TT, esto es porque el H es liberado de las películas por las altas temperaturas de tratamiento.

Se han observado enlaces de Si-N a ~980cm^{-1} en forma de hombro o incluso como un pico bien definido pero solamente en películas de SRO depositadas por otros métodos [9, 10, 11]. En la Figura 4.2 (a') y (b') se muestra un hombro del enlace principal (Si-O stretching) que debido a la frecuencia en la que está localizado podría estar relacionada con enlaces Si-N tanto para películas con y sin TT [2, 9, 12].

En las películas sin TT la forma de los espectros permanece igual independientemente del Ro, la diferencia principal es la disminución de la intensidad y un ligero ensanchamiento de los picos de Si-O cuando Ro disminuye. En la Figura 4.3 se muestra que la frecuencia de Si-O stretching cambia a frecuencias menores debido a la diferencia de estequiometrías del SRO. Sin embargo la frecuencia de Si-O stretching de las películas tratadas térmicamente tienen corrimientos hacia frecuencias mayores, incluso mayores a la posición de SiO_2 térmico (1080 cm^{-1}) y SiO_2 amorfo (1074cm^{-1}). Esta es una evidencia de que la separación de fase de Si/SiO_2 se llevó a acabo por los tratamientos térmicos.

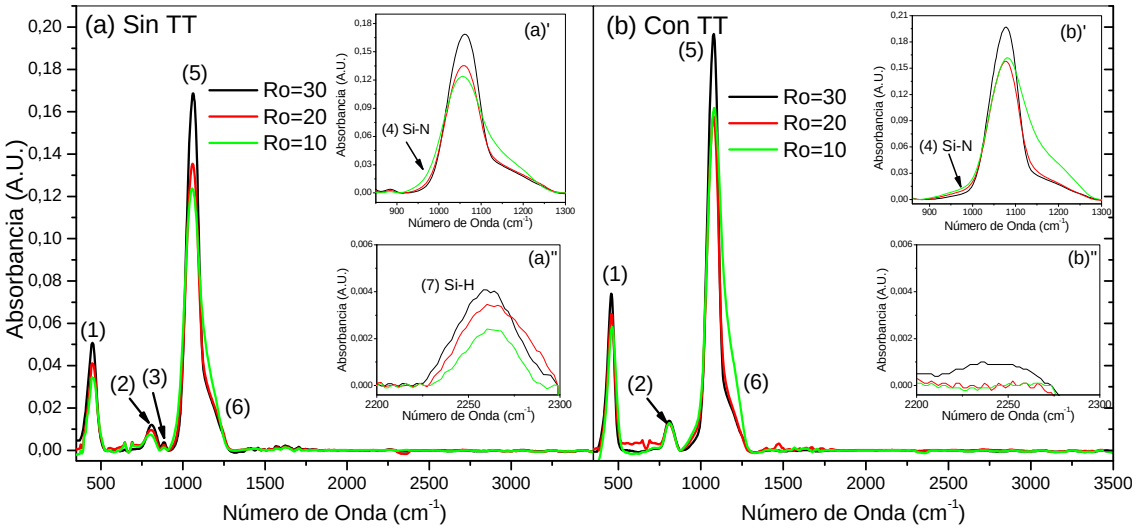


Figura 4.2. FTIR de las películas de SRO (a) Sin TT, (b) Con TT. Los recuadros muestran áreas de interés de los espectros.

Tabla 4.1. Posición de los picos de absorción de los espectros de FTIR.

Tipo de Vibración	Número de Onda [cm^{-1}]					
	Sin TT			Con TT		
	SRO_{30}	SRO_{20}	SRO_{10}	SRO_{30}	SRO_{20}	SRO_{10}
(1) Si-O rocking	447	445	455	457	459	460
(2) Si-O bending	810	808	802	808	808	810
(3) Si-H bending	883	883	883	-	-	-
(4) Si-N stretching	980	984	940	984	991	954
(5) Si-O symmetric stretching	1060	1058	1055	1078	1078	1082
(6) Si-O asymmetric stretching	1176	1170	1159	1192	1190	1190
(7) Si-H stretching	2258	2258	2258	-	-	-

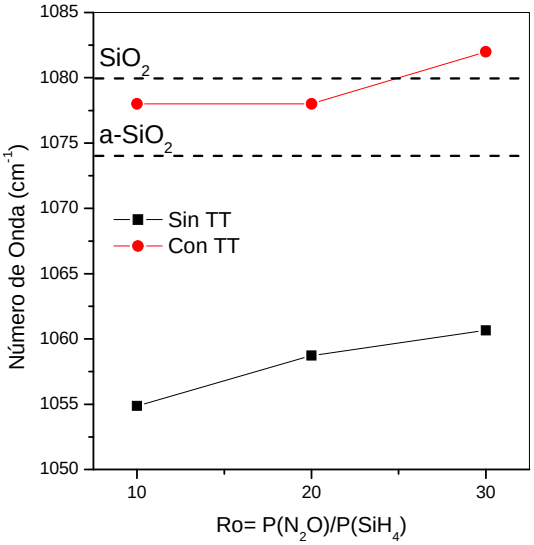


Figura 4.3. Posición de Si-O stretching con respecto al Ro para películas sin y con TT.

4.2.3. Perfiles de XPS de SRO_x

En la Figura 4.4 se muestran los perfiles de concentración de silicio (Si), Oxígeno (O) y Nitrógeno (N) de las películas de SRO obtenidas mediante XPS, el perfil se obtuvo mediante el erosionado de las películas hasta llegar al substrato. Para este experimento se usaron películas de SRO de ~ 150, 140 y 145 nm para Ro 30, 20 y 10 respectivamente. Como se esperaba el exceso de silicio varía de acuerdo al Ro de las películas. Para la película de Ro=30 el perfil de silicio es de ~37 at.% y se incrementa a ~47 at.% cuando el Ro se reduce (Ro=10). Una pequeña capa de dióxido de silicio se forma en la superficie de todas las muestras debido al contacto

con el aire. El perfil de nitrógeno es pequeño comparado con reportes de SRO depositados por otras técnicas [9, 11]. En la Tabla 4.2 se resumen los datos obtenidos de esos perfiles. Se obtuvieron los índices estequiométricos de SiO_x a partir de las concentraciones.

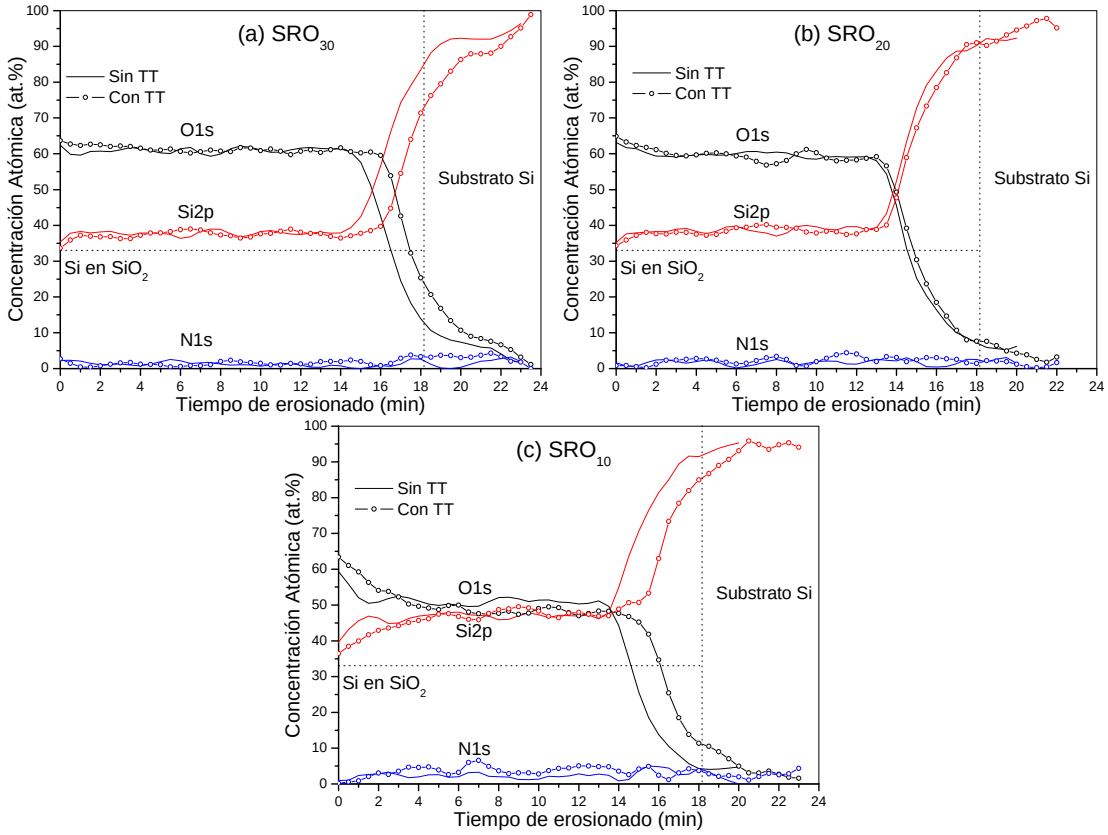


Figura 4.4. Perfiles de concentración atómica de: (a) Ro=30, (b) Ro=20 y (c) Ro=10.

Tabla 4.2. Exceso de silicio de películas de SRO obtenidas por XPS

Ro	*TT*	*Concentración (%)*			*Exceso Si (at. %)*	*SiOx*
		O	*Si*	*N*		*x =O/Si*
30	No	60.90	37.87	1.23	4.54	1.61
30	Si	61.15	37.54	1.31	4.21	1.63
20	No	59.67	38.71	1.62	5.38	1.54
20	Si	59.29	38.42	2.29	5.09	1.54
10	No	50.89	46.83	2.28	13.50	1.09
10	Si	48.09	47.83	4.07	14.50	1.01

Análisis de los picos Si2p de los espectros de XPS

Existen dos modelos que describen la estructura de SiOx (x<2). Uno es el RBM (Random Bonding Model) en el cual el ambiente de silicio puede distinguirse por 5 diferentes estados tetraedros correspondientes a un estado no oxidado y 4 diferentes estados de oxidación del silicio. Estos estados de oxidación, son modelados como una unidad de enlazamiento tetraédrica, en la cual un átomo de silicio central es enlazado a (4_{-n}) átomos de silicio y n átomos de oxígeno ($Si\text{-}Si_{4-n}O_n$) donde n = 0, 1, 2, 3 y 4, correspondiendo a cinco estados de oxidación del silicio Si^{0}, Si^{1+}, Si^{2+}, Si^{3+} y Si^{4+} (Si, Si_2O, SiO, Si_2O_3 y SiO_2 respectivamente). El Segundo modelo es el RMM (Random Mixtures Model) que sugiere que la película de SiO_x (x<2) consiste de tetraedros de $Si{-}Si_4$ (Si^0) y $Si{-}O_4$ (Si^{4+}) sin tomar en cuenta la existencia de estados intermedios.

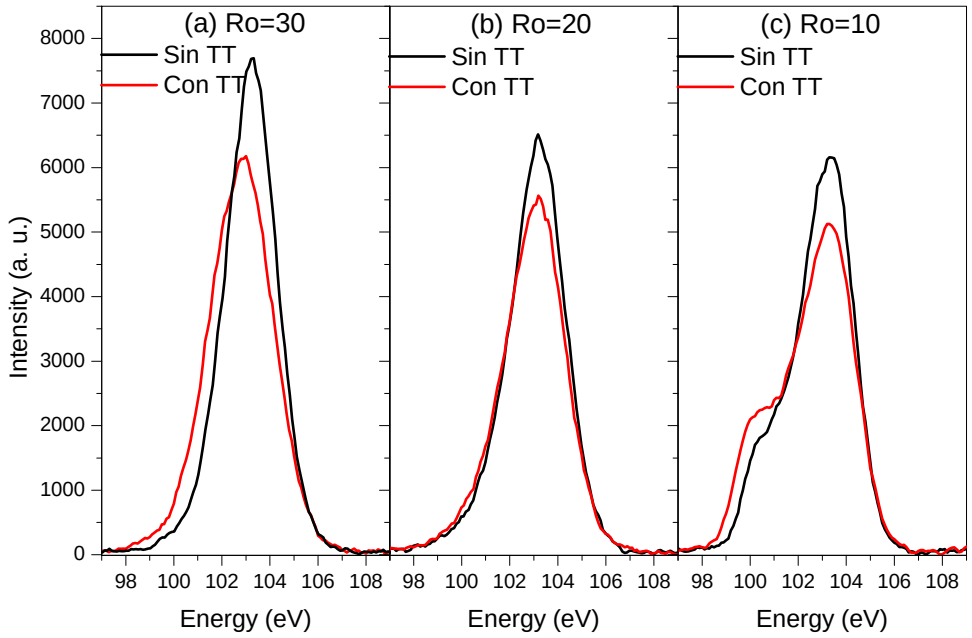


Figura 4.5. Espectros XPS de Si 2p de las películas sin TT y Con TT de (a) SRO_{30}, (b) SRO_{20} y (c) SRO_{10}

En la Figura 4.5 se muestra los espectros XPS de Si 2p de las películas sin TT y con TT para (a) Ro=30, (b) Ro=20 y (c) Ro=10. En los espectros se pueden ver con claridad el efecto del exceso de silicio y del tratamiento térmico. Los espectros tienen

un rango de ~98 a 106.5eV, cuando el exceso de silicio incrementa y después del tratamiento térmico el pico se vuelve más asimétrico, lo que indica la contribución de diferentes estados de oxidación según el modelo de RBM.

Para obtener los estados de oxidación en cada una de las películas de SRO se realizó la deconvolución gaussiana simétrica de las curvas XPS, como se muestra en la Figura 4.6. La posición del pico en los ajustes de los espectros Si 2p es debido a los estados de oxidación del silicio que describe el modelo RBM. El ajuste se realizó considerando los cinco estados de oxidación posibles que son Si^{0+}, Si^{1+}, Si^{2+}, Si^{3+} y Si^{4+}, la posición de los picos se centraron de acuerdo a los reportados en la literatura en ~99.8, 100.5, 101.5, 102.5 y 103.5 eV [13, 14, 15, 16, 17. 18. 19, 20. 21]. El valor de FWHM (full widths at half maximum) se considera que varia dentro de un pequeño rango de valores, el cual incrementa cuando incrementa n de Si^{n+} ($Si^{0+}<Si^{1+}<Si^{2+}<Si^{3+}<Si^{4+}$) [13, 18].

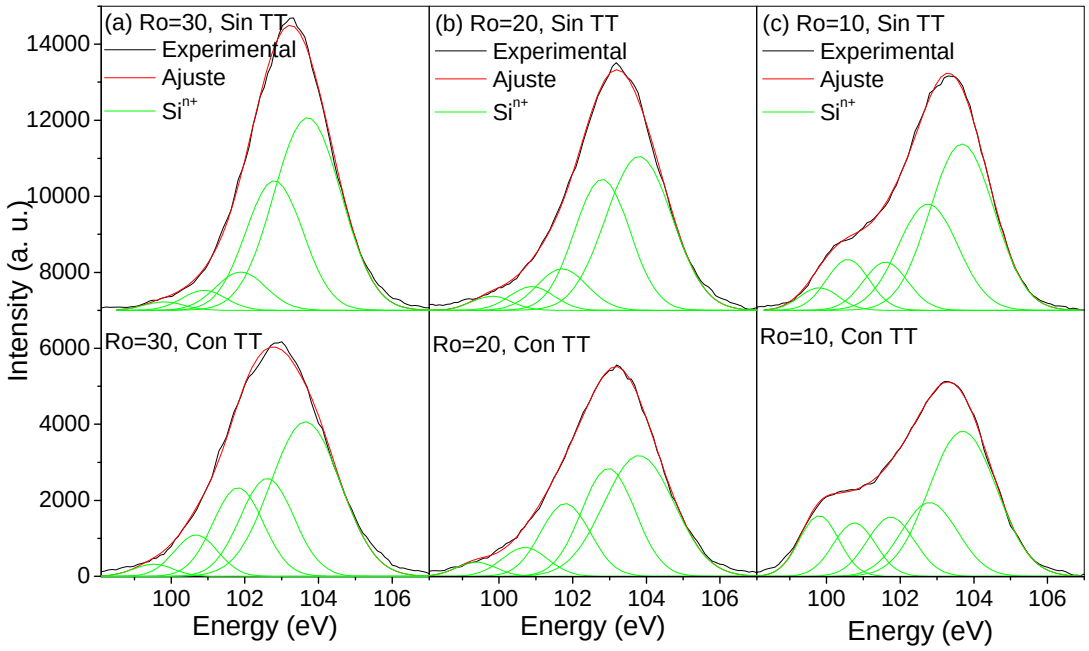


Figura 4.6. Ajuste del pico Si2p de SRO: (a) 30, (b) 20 y (c) 10.

Se obtuvo la concentración relativa de cada estado de oxidación mediante I_{Si}^{n+}/I_{Total} (n=0, 1, 2, 3 y 4), donde I_{Si}^{n+} es el área del pico del estado de oxidación Si^{n+} y I_{Total} es el área total ($I_{Total} = \sum_{i=0}^{4} I_{Si^{i+}}$) de los picos Si 2p [17, 18].

En la Tabla 4.3 se muestra la posición de los estados de oxidación, FWHM y la concentración relativa de cada uno de ellos. El estado Si^{0+} está presente en todas las películas, indicando el exceso de silicio en el SRO; y como se esperaba, la concentración ($I_{Si^{0+}}$) incrementa conforme disminuye el Ro. Después del tratamiento térmico, la concentración de Si^{0+} incrementa para todos los Ros. Esto se debe a que después del tratamiento a altas temperaturas (>700ºC) ocurre la separación de fase donde el exceso de silicio se aglomera por difusión en el SRO. Mediante TEM se han encontrado nanocristales de silicio de ~9 nm solo para Ro=10 y no se han logrado observar en Ro=20 y 30. La concentración de silicio elemental (Si^{0+}) incrementa con el tratamiento térmico en el SRO_{10} de 3.9 a 11.18% debido a la formación que los nanocristales de Si con el TT. La concentración de Si^{0+} en Ro 20 y 30 es mucho menor, incluso después del TT, la presencia de este estado indica la posible existencia de aglomerados de Si en Ro 20 y 30, pero de tamaño menor que 2nm, por lo que no pueden ser observados mediante TEM.

El efecto del TT en los estados de oxidación se pueden observar de manera más clara en la Figura 4.7. La concentración de los estados de Si^{0+}, Si^{1+}, Si^{2+} incrementa con el TT mientras que la concentración de los estados Si^{3+} y Si^{4+} disminuyen.

En el caso del SRO con gran exceso de silicio al aplicarle tratamiento térmico, las partículas de silicio se mueven por difusión aglomerándose alrededor de puntos de nucleación, de ésta forma se obtienen nanocristales bien definidos. En cambio, para excesos de silicio menores, las partículas están suficientemente distantes y no se producen núcleos de aglomeración, por lo que la difusión térmica origina que el silicio se redistribuya y forme compuestos con el oxígeno. Estos dos mecanismos no son excluyentes y ambos existen simultáneamente, pero dependiendo del exceso de silicio dominará un mecanismo o el otro. Esta es la razón por la cual en SRO_{10} el

incremento de la concentración de Si^{0+} es mucho mayor y la concentración de los estados de Si^{1+} y Si^{2+} incrementa en mayor proporción para las películas con menor exceso de silicio.

Tabla 4.3. Estados de oxidación de las películas de SRO obtenidas mediante la deconvolución de las curvas de XPS.

SRO_{30}						
Estado de Oxidación	Sin TT			Con TT		
	Energía de enlace (eV)	FWHM (eV)	I_{Si}^{i+}(%)	Energía de enlace (eV)	FWHM (eV)	I_{Si}^{i+}(%)
SiO_2	103.70	2.14	55.08	103.65	2.23	47.35
Si_2O_3	102.80	1.82	31.60	102.60	1.71	23.04
SiO	101.89	1.60	8.18	101.82	1.60	19.57
Si_2O	100.89	1.39	3.72	100.68	1.39	7.94
Si	99.80	1.26	1.41	99.51	1.26	2.10
SRO_{20}						
Estado de Oxidación	Sin TT			Con TT		
	Energía de enlace (eV)	FWHM (eV)	I_{Si}^{i+}(%)	Energía de enlace (eV)	FWHM (eV)	I_{Si}^{i+}(%)
SiO_2	103.80	2.12	48.28	103.80	2.24	42.89
Si_2O_3	102.80	1.77	34.34	102.97	1.71	29.39
SiO	101.71	1.59	9.78	101.80	1.58	18.23
Si_2O	100.89	1.41	4.96	100.70	1.45	6.65
Si	99.80	1.26	2.64	99.38	1.26	2.84
SRO_{10}						
Estado de Oxidación	Sin TT			Con TT		
	Energía de enlace (eV)	FWHM (eV)	I_{Si}^{i+}(%)	Energía de enlace (eV)	FWHM (eV)	I_{Si}^{i+}(%)
SiO_2	103.68	2.05	48.02	103.70	2.16	45.86
Si_2O_3	102.76	1.91	28.64	102.80	1.80	19.42
SiO	101.60	1.42	9.66	101.75	1.50	13.02
Si_2O	100.58	1.35	9.73	100.76	1.35	10.53
Si	99.80	1.25	3.95	99.80	1.26	11.18

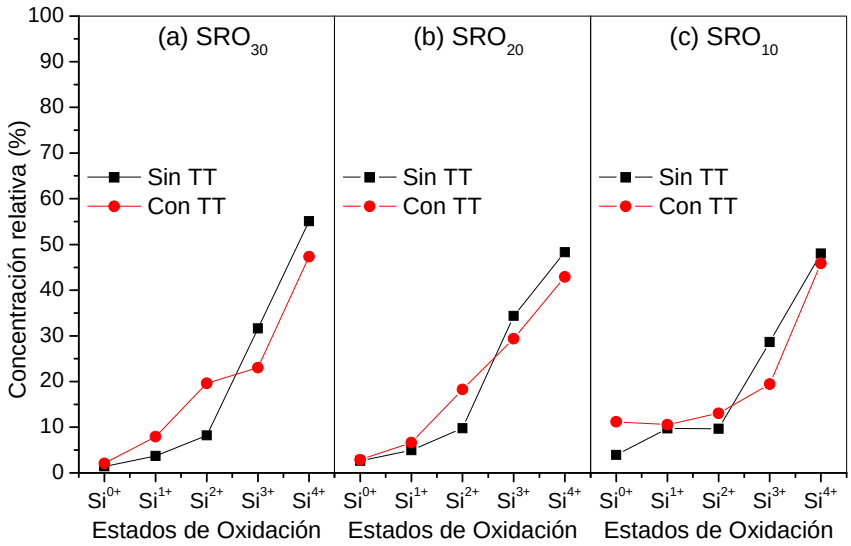


Figura 4.7. Concentración con respecto a los estados de oxidación.

4.2.4. Luminiscencia de SRO_x

En la Figura 4.8 se muestra los espectros FL de las películas de SRO_x con y sin TT; la longitud de onda de excitación fue de 250nm. La película de Ro=10 sin TT tienen no tiene emisión, Ro=30 tiene una pobre emisión en el azul y la Ro =20 en ~630nm. Las películas tratadas térmicamente presentan emisión en el rango de 600 a 850nm para los tres excesos de silicio. Este rango de emisión es característico de películas de SRO con TT depositadas por LPCVD [22]. La intensidad de emisión se incrementa conforme disminuye el exceso de silicio en las películas.

En la Figura 4.8 (b) se puede observar que los espectros tienen diferente forma para cada uno de los Ros; claramente el Ro=20 y 10 tienen un hombro en ~800nm. Debido a esto, se realizaron deconvoluciones gaussianas de los espectros de las muestras con TT, y se obtuvieron las posiciones de las bandas de emisión para cada uno de ellos. Como se puede ver en la Figura 4.9, el ajuste de FL fue hecho con 3 distribuciones gaussianas. Las distribuciones del ajuste están centradas en 715, 780, 825 nm con un FWHM (Full width at half maximum) 101, 80, 47 nm respectivamente; la posición y FWHM de las distribuciones es el mismo para cada Ro, la única diferencia es la intensidad de cada distribución. En la Figura 4.10 se muestra la evolución de la intensidad de cada distribución con respecto al exceso de

silicio. La distribución centrada en 715nm es la principal contribución de la emisión FL (en Ro=20 y 30). La intensidad de las distribución centradas a 780 y 825nm son mayores en Ro=20 por ésa razón en la emisión de PL de Ro=20 se observa un hombro en ~800nm. Al obtener diferentes distribuciones que cambian con el exceso de silicio podemos asumir que la emisión de PL está relacionada con al menos tres diferentes tipos de centros de emisión (o mecanismos de emisión).

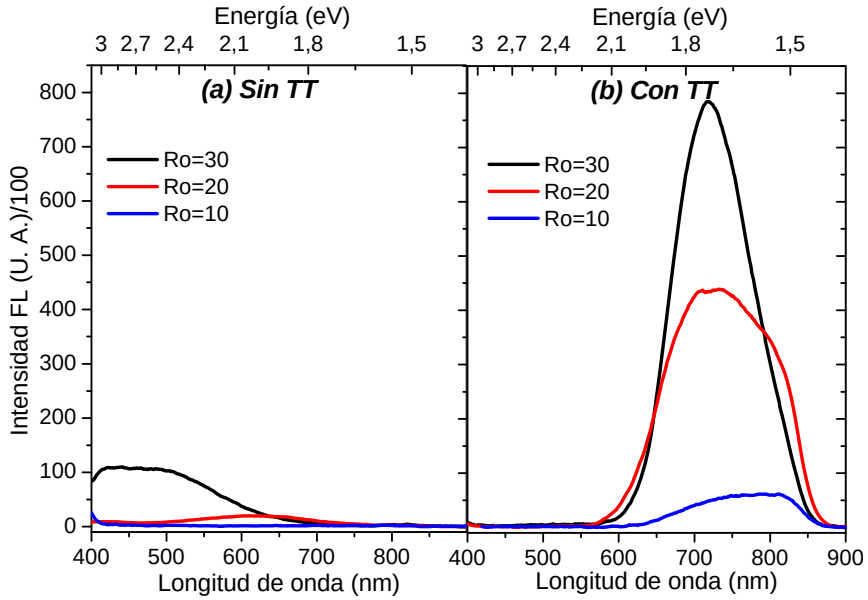


Figura 4.8. FL de películas de SRO_x (a) sin TT y (b) Con TT. Excitación de 250nm.

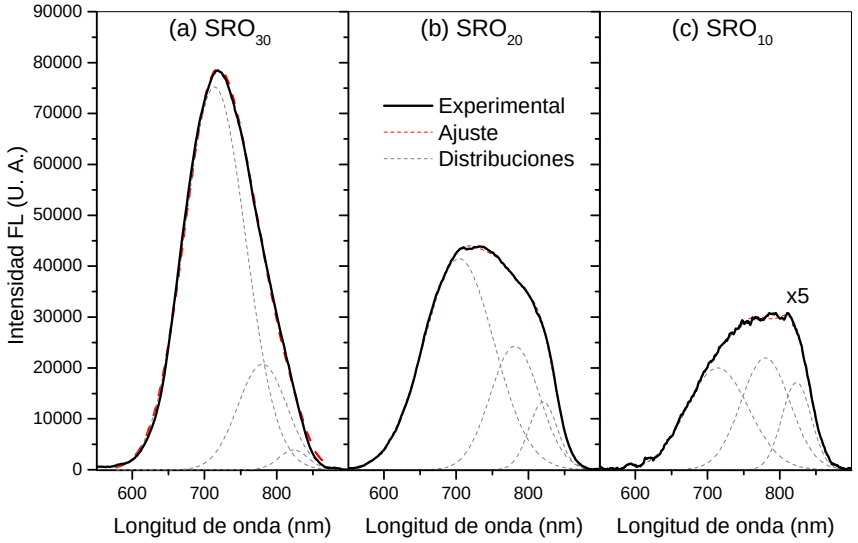


Figura 4.9. Ajuste de los espectros de FL de películas con TT para: (a) Ro=30, (b) Ro=20 y (c) Ro=10.

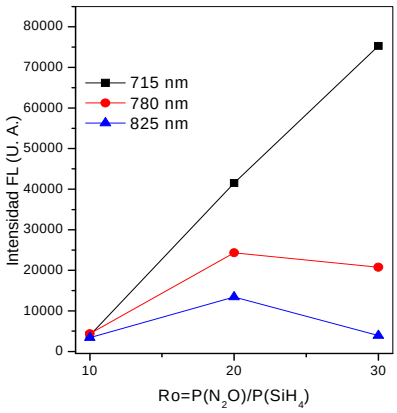


Figura 4.10. Intensidad de emisión de cada distribución del ajuste, con respecto al Ro.

Los espectros de CL de SRO_x con y sin TT se muestran en la Figura 4.11; se uso 5 kV de voltaje de aceleración y 0.3 mA de corriente de excitación. Similar a los espectros de FL de las películas sin TT, solo hay emisión luminiscente en SRO_{30}. La emisión para las películas tratadas térmicamente consta de una emisión ancha en el área del visible y cercano a infrarrojo de ~400 a 850 nm. A simple vista se pueden observar dos bandas de emisión en espectros de emisión de CL de las películas con TT, una en el azul (460nm) y otra en el rojo y cercano infrarrojo (700nm). La intensidad de la banda azul se incrementa al disminuir el exceso de silicio en las películas con TT. Sin embargo, la banda en el rojo parece tener un máximo con Ro=20.

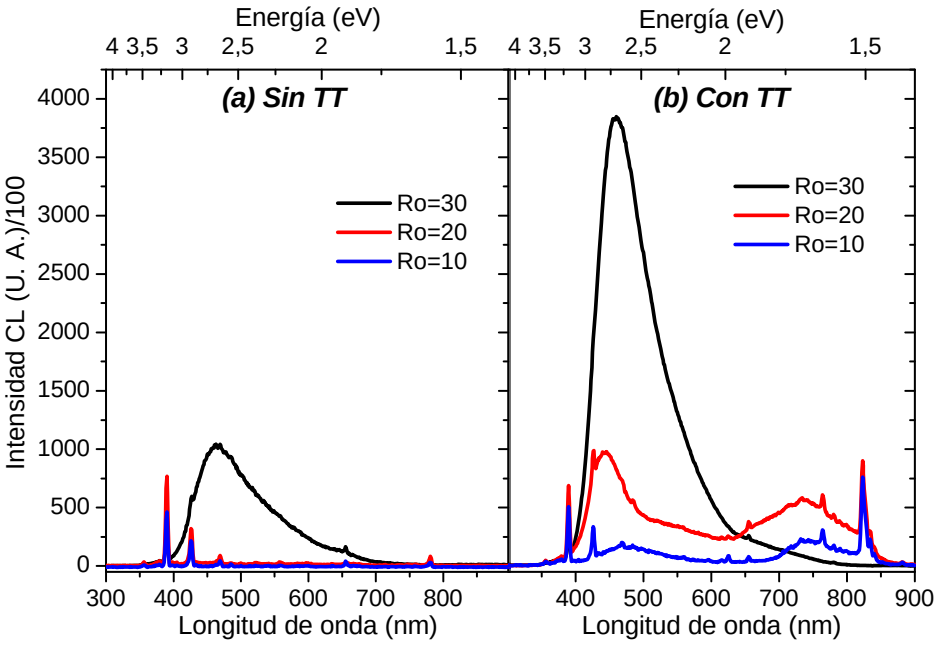


Figura 4.11. CL de películas de SRO_x de (a) Sin TT y (b) Con TT. Cátodo excitación de 5 kV de voltaje de aceleración y 0.3 mA de corriente

La diferencia de emisión, entre los espectros de FL y CL, es porque la FL es producida por menor energía de excitación que la de CL. Con la cátodo-excitación pueden emitir los centros de emisión (defectos, o donadores/aceptores) localizados en niveles de energía con mayor energía; es por esto que con la CL se obtiene emisión de centros de emisión que no aparecen en FL. En este caso, los centros que emiten en el azul, requieren una mayor energía de excitación que la de los fotones de FL. Pero en ambos casos la energía de emisión es menor a la energía de excitación. Por lo tanto, existen diferentes tipos de centros de emisión localizados a diferentes niveles de energía en el SRO.

La Figura 4.12 muestra una comparación de los espectros de CL y FL de SRO con Ro=20 y 30. La forma del espectro de CL en SRO_{20} en el rango mayor de 650nm es consistente con el espectro de FL de SRO_{20}; sin embargo no sucede lo mismo para SRO_{30}, el cual solo se traslapa una parte de la emisión de CL con la de FL. La emisión en el rojo de SRO_{20} claramente es la misma en CL y FL. La razón por la que el espectro de CL del SRO_{30} tiene una emisión muy pobre en el rojo, podría deberse a que la cátodo excitación de electrones adquieren mucha energía que llegan a niveles más altos donde pueden emitir en la región azul, y el Ro=30 tiene muchos centros de emisión en esa región lo que hace que casi ninguno de los electrones excitados emiten en centros de energía menores. Entonces, la emisión en el rojo no ocurre.

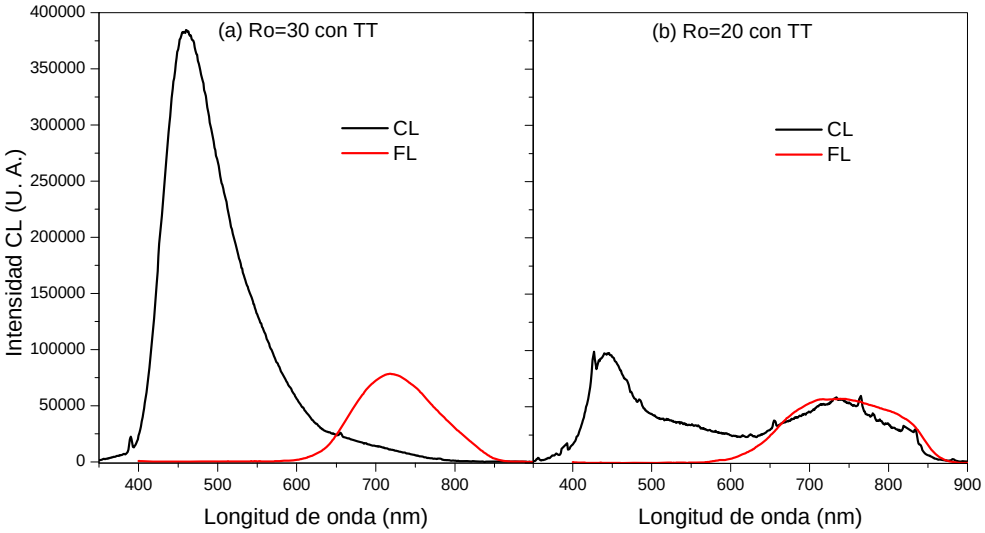


Figura 4.12. Comparación de FL y CL de SRO_{30} y SRO_{20}.

En la Figura 4.13 se muestra el ajuste Gausiano de los espectros de CL, donde el mejor ajuste requiere 4 y 6 distribuciones para SRO_{30} y SRO_{20} respectivamente. Las distribuciones se obtienen en 460, 522, 643, y 714 nm para SRO_{30} y 447, 541, 645, 714, 780 y 823 nm para SRO_{20}. Las distribuciones centradas a 714, 780 y 823 en CL están centradas en la misma posición y con el mismo FWHM que las distribuciones obtenidas del espectro de FL en SRO_{20}. Esto comprueba que la emisión en el rojo de la emisión de CL es la misma que la de FL. En SRO_{30}, la emisión centrada a 714 nm comparte el mismo centro de emisión de CL y PL, ésta emisión se puede considerar que es la misma y la diferencia de las intensidades es debido a que tiene muchos centros que emiten en la región del azul de CL. Sin embargo, las distribuciones de FL en mayores longitudes de onda no son observadas en CL debido a que los centros emisivos de mayor longitud de onda (menor energía) no pueden emitir eficientemente o también podría ser que las altas energías de excitación de la CL destruyan los centros de emisión de la FL [23].

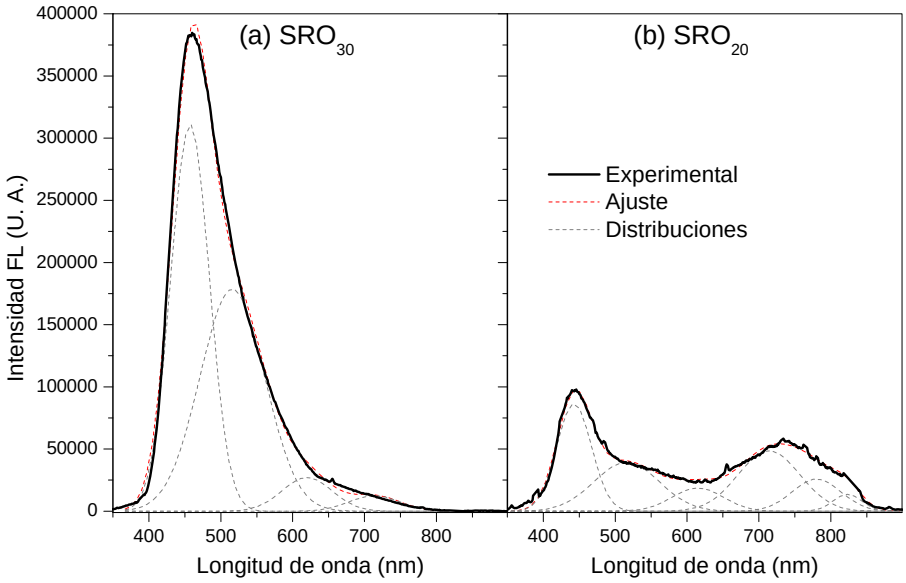


Figura 4.13. Ajuste Gaussiano de los resultados de CL para las películas con TT para: (a) Ro=30, (b) Ro=20.

CL con diferentes energías de excitación

En la Figura 4.14 se muestra la CL con diferentes voltajes de bombardeo. Conforme el voltaje de aceleración se incrementa mayor es el volumen y profundidad

excitada en la película. Se observa que no existe ningún corrimiento de banda con la energía del haz, lo que indica que la composición del SRO es uniforme en todo el volumen. Cuando la energía de excitación es de 2.5 keV la película de Ro 30 tiene una emisión muy pobre, pero no hay emisión en Ro 10 y 20. Cuando la energía de excitación se incrementa, la banda en el azul incrementa para todos los Ros, y la banda en el rojo disminuye. La intensidad luminiscente incrementa con la energía ya que existen un mayor número de centros de emisión que son excitados.

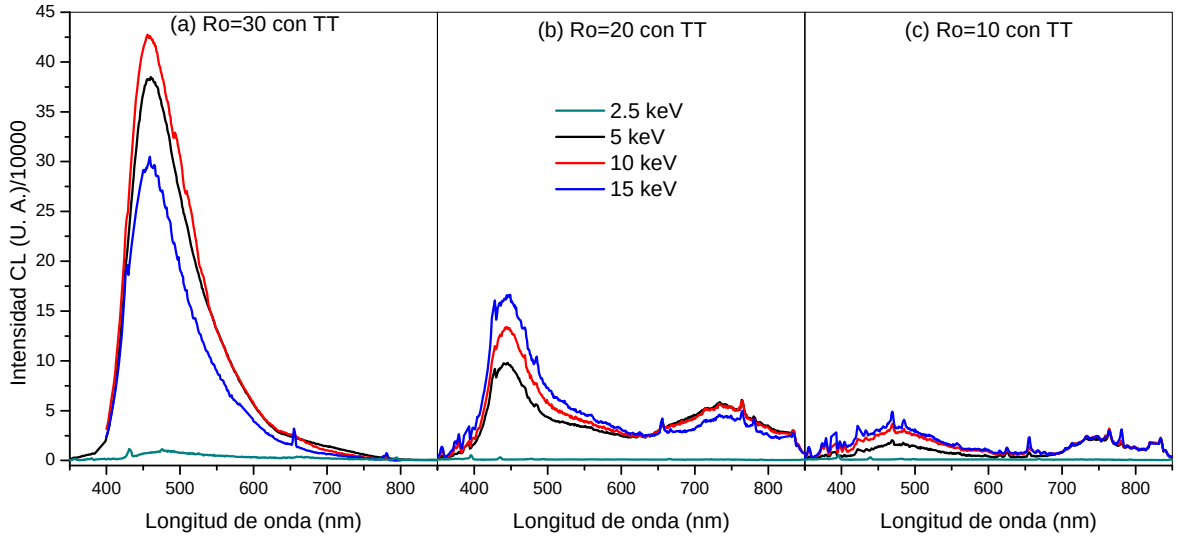


Figura 4.14. CL con diferentes energías de excitación para películas con TT.

En las Figuras 4.15 y 4.16 se muestran los resultados de la simulación de la penetración en volumen de los electrones en películas de SRO_{30} y SRO_{20} con grosores de 320 y 350nm respectivamente. El contorno indica el porcentaje de electrones y la profundidad a la que penetran con una energía específica. Entonces, cuando se excita con 2.5keV solo una parte del SRO es excitado, con 5keV algunos electrones llegan a la interfase con el substrato pero con muy poca energía. Con energías >10 keV, el área de generación de CL incluye el SRO, la interfase (SRO/Si) y el substrato de silicio, por lo tanto cuando la muestra es excitada con 10 y 15 kV prácticamente toda la muestra (en profundidad) es excitada.

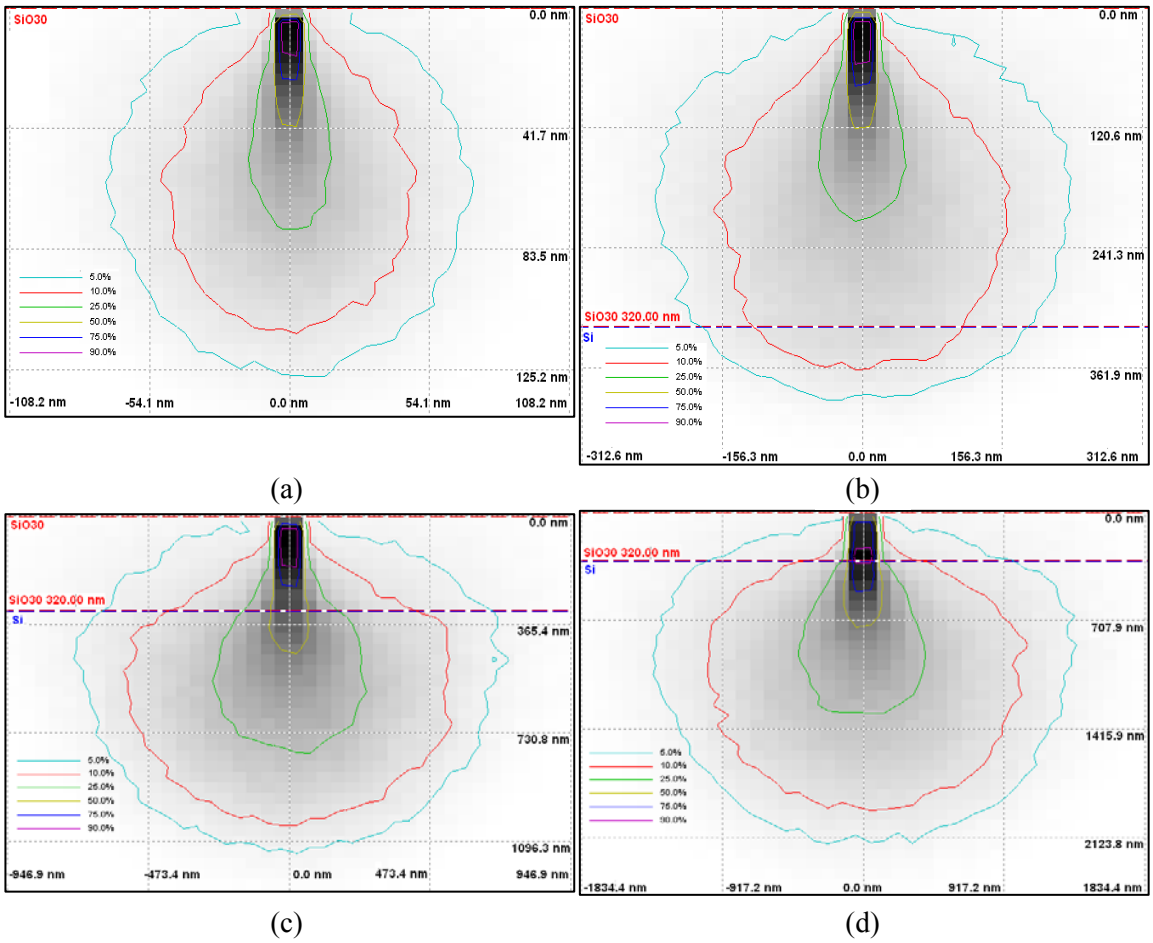


Figura 4.15. Penetración de electrones en la película de 320nm de grosor. Excitación con (a) 2.5 keV, (b) 5 keV, (c) 10 keV y (d) 15 keV.

En la Figura 4.17 se muestra el porcentaje de la energía de electrones por posición para las películas de SRO_{30}, SRO_{20} y SRO_{10}; también se incluyen los resultados de SiO_2 y Si para comparar. Como se muestra, la profundidad del SRO se encuentra entre la del Si y SiO_2; es decir, cuando el exceso de silicio disminuye los electrones llegan a más profundidad cuando la energía del electrón disminuye. Esta diferencia es porque la densidad del SRO cambia con el exceso de Si, que es de 1.79 para Ro=30, 1.81 para Ro=20 y 1.91 para Ro=10. En los primeros 50% de energía del electrón la profundidad del electrón del SRO es casi la misma que para el SiO_2.

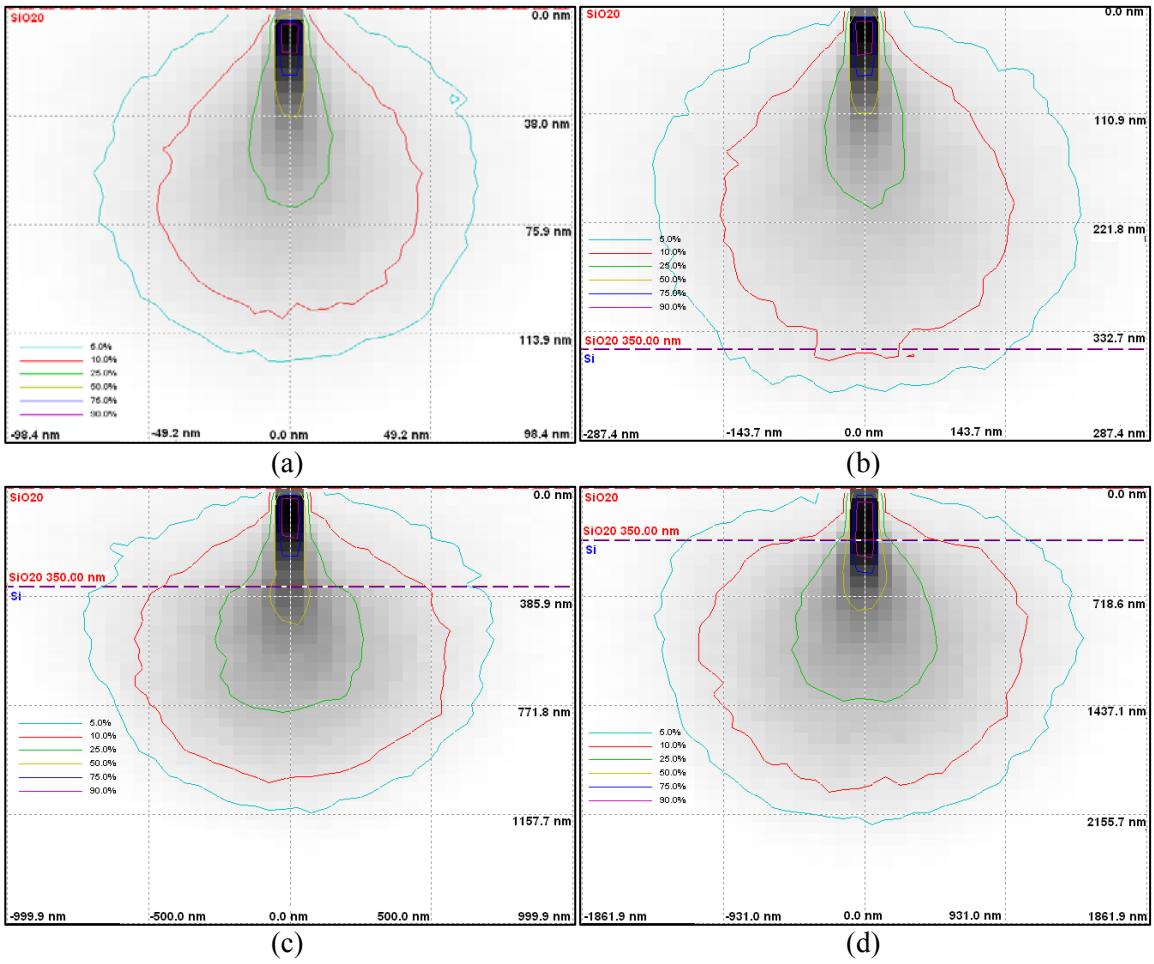


Figura 4.16. Penetración de electrones en la película de SRO_{20} de 350nm de grosor. Excitación con (a) 2.5keV, (b) 5keV, (c) 10keV y (d) 15keV.

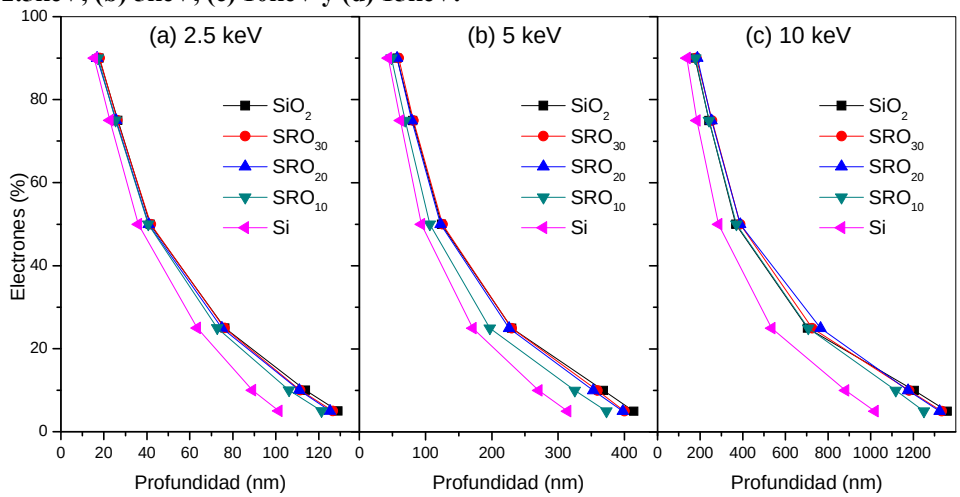


Figura 4.17. Número de electrones por profundidad en las películas de SRO, Si y SiO_2. Excitación con (a) 2.5keV, (b) 5keV y (c) 10keV. Resultados obtenidos de simulaciones en Casino v 2.42.

4.3. Efecto de la Cátodo excitación en los centros de emisión

Se utilizaron películas de SRO_{20} y SRO_{30} con TT con el objetivo de estudiar el efecto de la cátodo excitación en los estados de emisión y la estructura del SRO. Para lograrlo se usaron muestras de ~1 cm^2 para tener un mayor control en el área de excitación; se usaron 5 muestras marcadas como $B_{2.5}$, B_5, B_{10} y B_{15} a las que se les aplicó una energía de excitación de 2.5, 5, 10 y 15 keV con 0.3 mA de corriente respectivamente (el subíndice indica la energía que excitación que se aplicó a cada muestra); se dejó una muestra de control a la que no se le hizo CL. También se realizó un experimento similar pero con SRO_{30}.

Las mediciones de CL se realizaron como sigue, se seleccionó la corriente y voltaje de aceleración de los electrones, se comienza el bombardeo e inmediatamente después se toma el primer espectro de CL, se mantiene la excitación constante con las condiciones iniciales y a los 5 minutos se obtiene el espectro de CL, después a los 10 minutos y así sucesivamente hasta los 30 min.

En la Figura 4.18 se muestra los espectros de CL. Para todas las energías de excitación presenta las bandas características de SRO_{20} (banda en el rojo y en el azul); aun para cuando la energía de excitación de 2.5keV donde la emisión es débil pero suficientemente visible. Por otro lado, puede observarse en todas las muestras e independientemente de la energía de excitación, que la emisión en el azul no tiene un cambio considerable; la banda del rojo disminuye rápidamente o es eliminada con el tiempo de bombardeo. Lo que indica que la excitación con electrones a altas energías destruye o modifica los estados emisivos del rojo incluso con la menor energía de 2.5keV. También se puede ver que cuando la energía es >10 keV la banda en el rojo prácticamente desaparece después de los 5 minutos de bombardeo.

La Figura 4.19 muestra las mediciones de FL en el área donde se les aplicó la excitación con electrones con altas energías por 30 min. La emisión en el rojo disminuye incluso cuando la excitación fue de 2.5 keV. Cuando la energía de excitación es de 2.5, 5, y 10keV la emisión de FL se reduce prácticamente a la mitad, pero con 15 keV la disminución es del 80%. Este comportamiento es debido a que

con la CL las películas fueron modificadas debido a las altas energías de excitación, y el mecanismo de emisión del SRO fue destruido por éstas energías. También se observa que no existe ninguna banda nueva de emisión en FL después de realizar la CL.

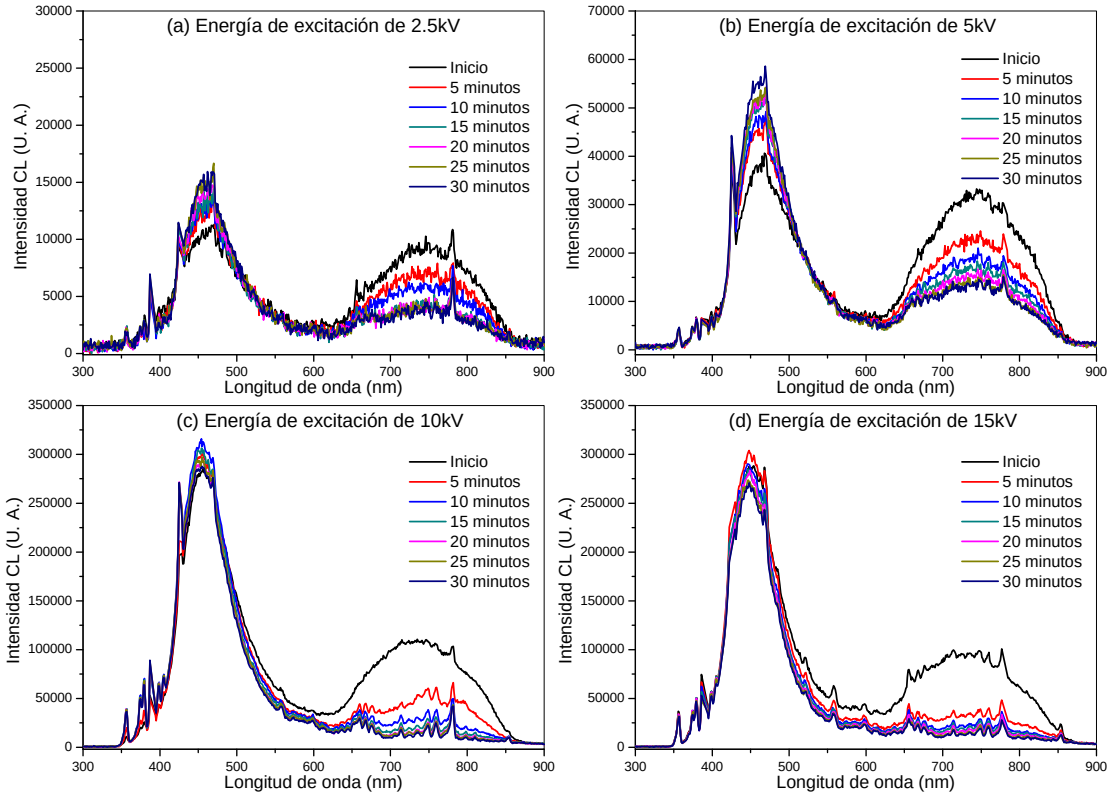


Figura 4.18. CL de películas de SRO_{20} tomadas después de diferentes tiempos de excitación.

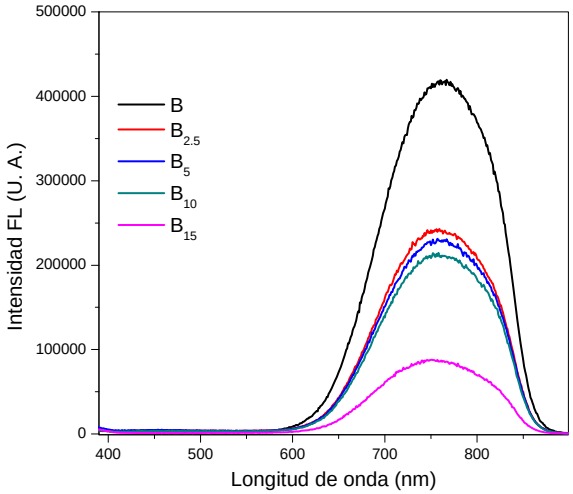


Figura 4.19. FL de películas después de cátodo excitación constante por 30 min.

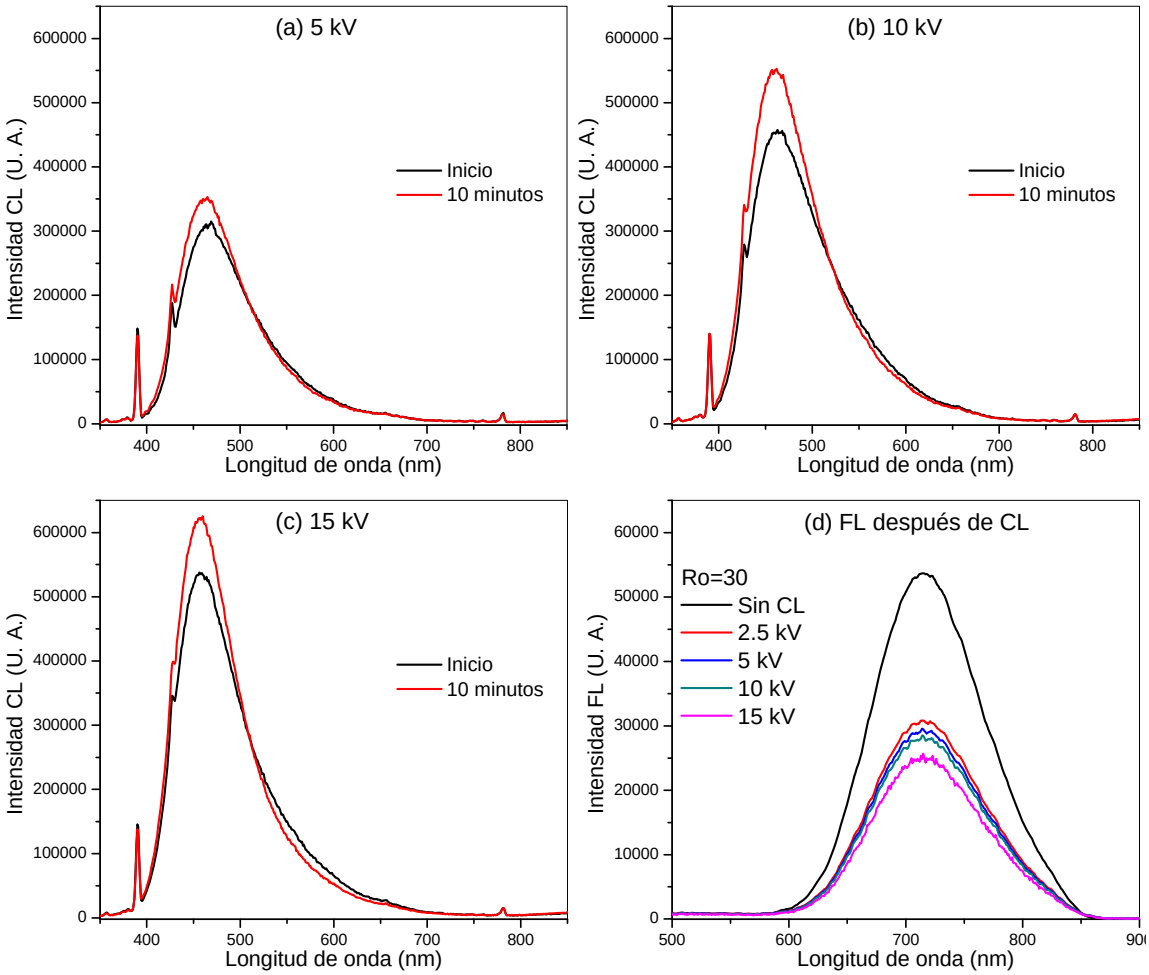


Figura 4.20. (a), (b) y (c) CL de películas de SRO_{30} tomadas después de diferentes tiempos de excitación. (d) FL de las películas de SRO30 después de las mediciones de CL.

Adicionalmente se estudió el efecto de la cátodo excitación en SRO_{30}, pero solo con 10 minutos de excitación constante y con 2.5, 5, 10 y 15 keV. Los espectros de CL y FL se muestran en la Figura 4.20, donde se observa que la emisión centrada a ~460nm incrementa con el tiempo de la cátodo excitación; sin embargo, el hombro de ~570nm disminuye. Similar a los resultados de SRO_{20}, la intensidad de FL disminuye cuando se aplicó cátodo-excitación en las muestras, incluso con 2.5 keV.

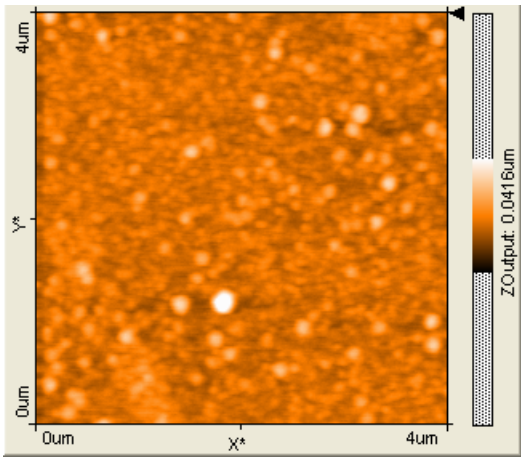
En general, la irradiación con haz de alta energía puede causar ya sea centros de recombinación radiativos y no radiativos. La banda en el azul se ha encontrado en CL de SiO_2 térmico, y la han asignado a defectos de deficiencia de oxígeno; y ésta banda es causada por el bombardeo de electrones [24, 25]. Sin embargo, en [26] la

banda en el azul aparece desde cero hasta una alta saturación de emisión después de irradiación de un haz de electrón continuo después de 10 minutos, esto confirma la creación de la banda por la CL. En el SRO, la banda del azul aparece desde la primera medición, y permanece casi en la misma intensidad después de 30 minutos de excitación. Además, ésta emisión también se ha encontrado en Termoluminiscencia y EL de SRO depositado por LPCVD [27, 28]. Por lo tanto podemos concluir que la emisión en el azul es característica del SRO y no es creada por la CL. Esta banda podría deberse a vacancias de oxígeno que ya se encuentran en el SRO debido a los átomos de silicio extra presentes en las películas. Y la emisión podría ser del tipo de recombinación banda a banda por medio de estados localizados en el SRO.

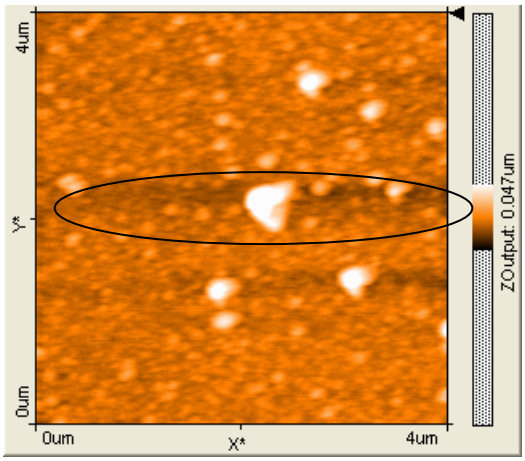
La eliminación de banda en el rojo podría ser debido a la pasivación de los centros luminiscentes o al incremento de las transiciones no radiativas con los centros de emisión. La segunda puede deberse a que el haz de electrones introduce cambios alrededor del centro de emisión que afecta la razón de emisión de transiciones radiativas y no radiativas.

4.3.1. Efecto de la cátodo excitación en la superficie del SRO

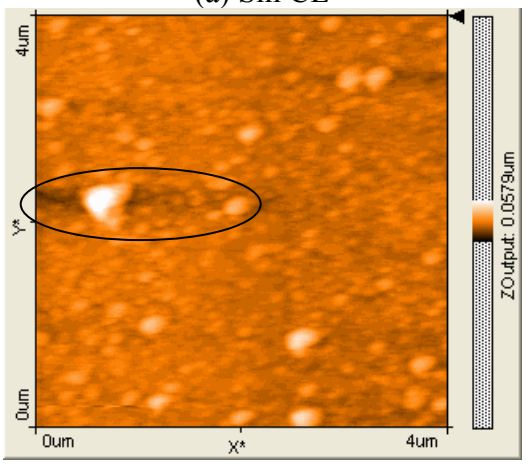
Se obtuvieron imágenes de AFM de las películas de SRO_{20} a las que se les aplicó CL para observar si existe alguna modificación superficial. En la Figura 4.21 se muestran las imágenes con un área de escáner de 4x4 μm^2 de películas de SRO_{20}. Se tomaron varias mediciones sobre el área donde se realizó la cátodo excitación; sin embargo no puede asegurarse que todas las medicines de AFM se realizaron en el área donde se realizó la CL debido a que el área de la muestra es mucho mayor que el área de medición de AFM. Todas las imágenes muestran una estructura granular en la superficie de las películas de SRO. En general podemos decir que las imágenes muestran superficies con granos y poros. En las películas a las que se les hicieron CL muestran unas líneas profundas que podrían estar relacionadas con el bombardeo de electrones.



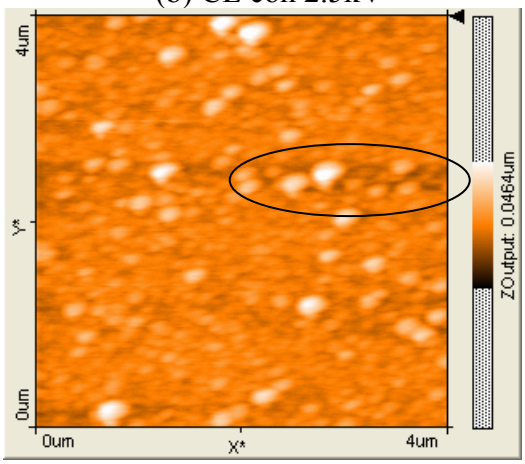
(a) Sin CL



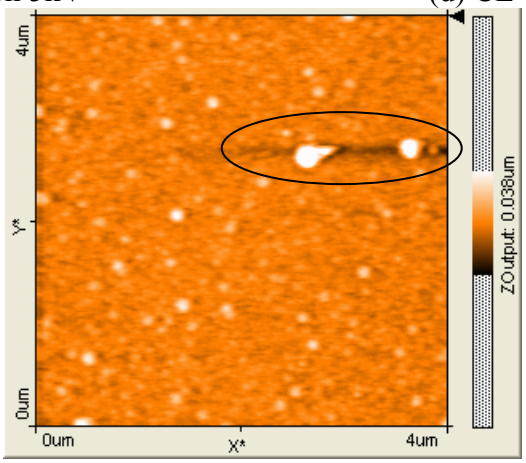
(b) CL con 2.5kV



(c) CL con 5kV



(d) CL con 10 kV



(e) CL con 15kV

Figura 4.21. Imágenes de AFM de las películas a las que se les aplicó CL con un área de escáner de 4x4 µm^2.

Se obtuvo el comportamiento de la rugosidad promedio (Sa) mediante un análisis estadístico del área de escáner de 4x4 μm^2, usando el programa SPIP (Scanning Probe Image Processor) versión 5.0.6. En la Figura 4.22 se muestra la rugosidad promedio <Sa> como una función de la energía de excitación que se aplicó en las mediciones de CL. De manera general se puede ver que cuando la energía de excitación se incrementa, la rugosidad promedio disminuye. Probablemente con el bombardeo de electrones se destruyen algunos granos haciendo que sean cada vez más pequeños, por lo que de manera general la rugosidad promedio disminuye.

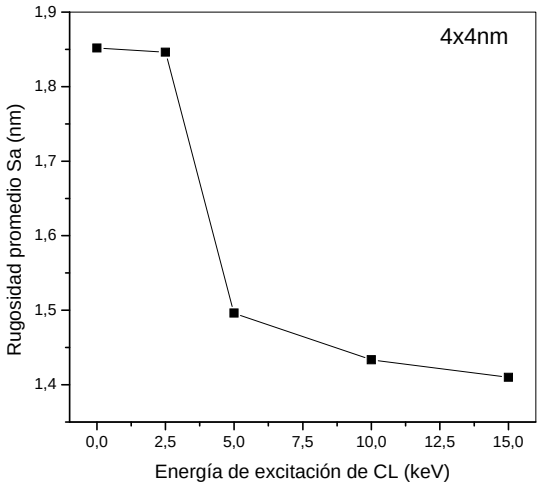


Figura 4.22. Rugosidad promedio de las películas a las que se les aplicó CL.

4.4. *Películas de SRO_x-H*

A pesar de que en los últimos años se ha estudiado exhaustivamente el SRO debido a sus características ópticas, no existen reportes del estudio de películas de SRO hidrogenadas (SRO-H); tampoco su respuesta luminiscente (Foto y cátodo luminiscencia). Con la hidrogenación se minimizan defectos (como enlaces sueltos) que pudieron ser creados durante el proceso de depósito debido a la no estequiométrica del SRO.

Se estudiaron películas de SRO con Ro=10, 20 y 30 y a la mitad de las muestras se le aplicó un tratamiento térmico (TT) a 1100ºC por 180 minutos en ambiente Nitrógeno. El último paso que se les hizo a las muestra fue la hidrogenación con N_2 (60%) y H_2 (40%) y se les aplicó a las películas con y sin TT. En el apéndice A se muestra de manera más detallada la fabricación de las películas de SRO-H.

4.4.1. Espectroscopía infrarrojo de SROx-H

En la Figura 4.23 (a), (b) y (c) se muestran los espectros de absorción de IR para las películas de Ro = 30, 20 y 10; se muestran SRO_x y SRO_x-H con el fin de comparación. Los espectros de IR de las películas presentan los picos de absorción asociados con los modos de vibración de (1) rocking a ~458 cm^{-1}, (2) bending a ~812 cm^{-1} y (5) stretching a ~1084 cm^{-1} y (6) stretching fuera de fase a ~1150 cm^{-1} de los enlaces Si-O-Si [2, 3]. Además, también están presentes los modos de vibración (3) Si-H bending (~883 cm^{-1}), (4) Si-N stretching (~980 cm^{-1}) y (7) Si-H stretching (~2258 cm^{-1}) identificados anteriormente en el SRO_x.

En los espectros de IR se puede observar que con la hidrogenación existe una disminución en intensidad de los picos asignados a Si-O para todos los excesos de silicio, lo que implica que la existe una disminución de enlaces Si-O. En la Figura 4.23 (d) se muestra la posición del pico Si-O stretching. En las películas con TT, tanto las películas SRO y SRO-H tienen corrimiento a frecuencias mayores, debido a la separación de fase; no se observa ningún efecto de la hidrogenación. Para las películas sin TT, el pico principal de Si-O stretching disminuye en frecuencia al hidrogenar las películas, solo Ro=10 y 20.

La posición del enlace Si-O stretching depende de la estequiometría del material; en este caso la estequiometría no cambia con la Hidrogenación, debido a que las porciones de Si y O son las mismas, el corrimiento puede ser debido a que el H se ha enlazado con Si (vacancias de oxígeno). Esto se comprueba en los enlaces Si-H bending y stretching, donde incrementan la intensidad con la hidrogenación, principalmente para Ro=20 y 10, como se muestra en la Figura 4.24. Estos enlaces no aparecen en las películas tratadas térmicamente, debido a la temperatura de tratamiento.

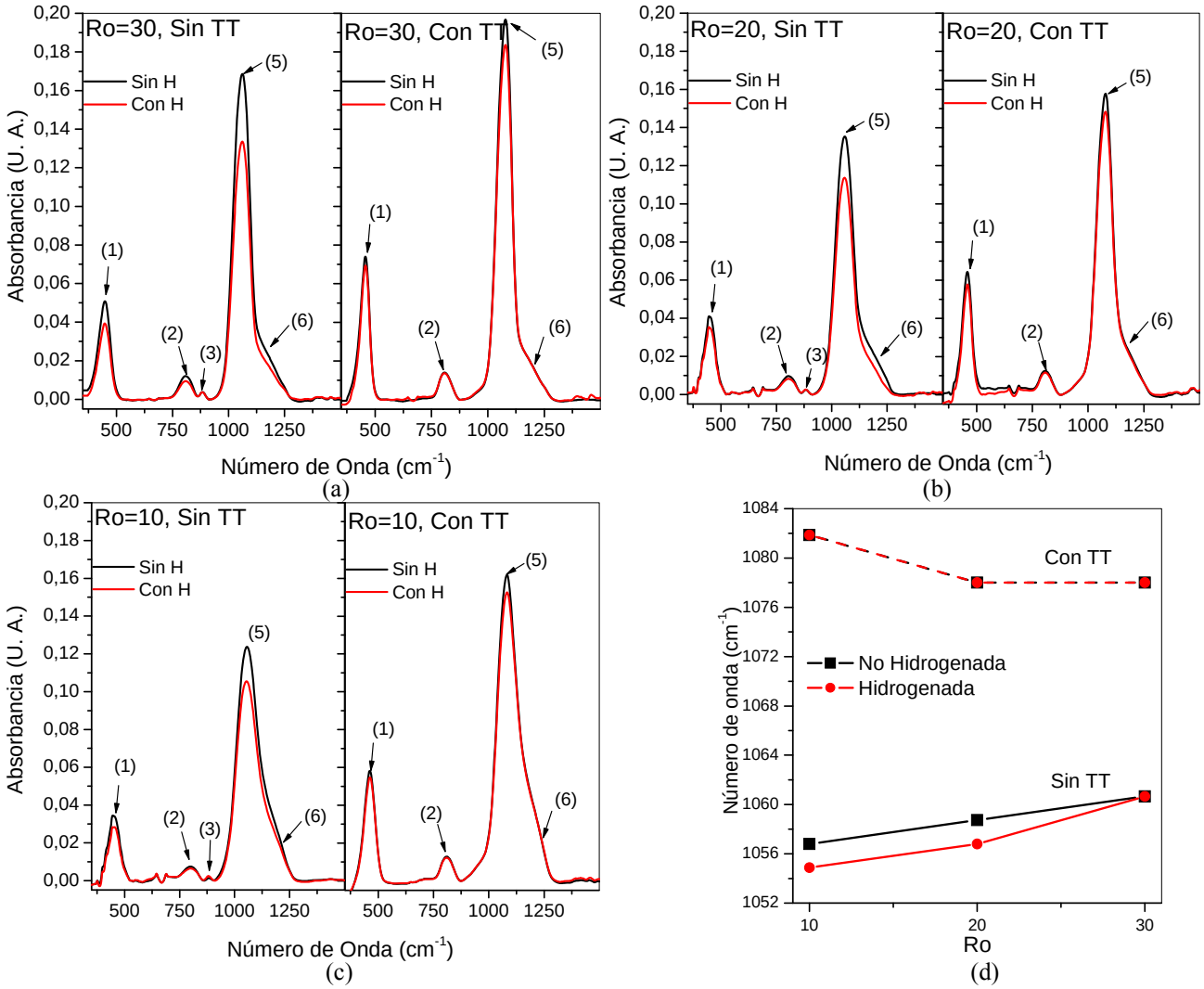


Figura 4.23. Espectros de FTIR de SRO-H con (a) Ro=30, (b) Ro=20 y (c) Ro=10. Y (d) Posición del pico Si-O stretching. El espectro rojo corresponde a las películas hidrogenadas.

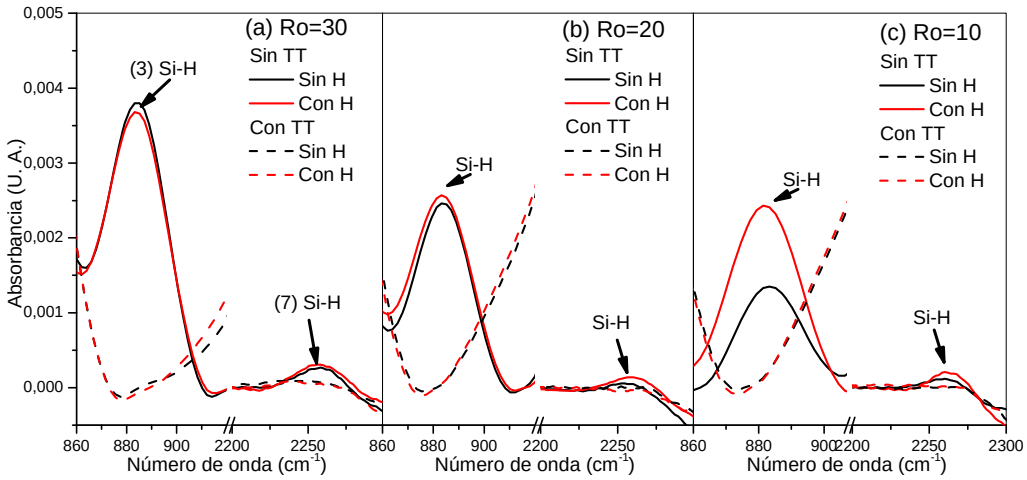


Figura 4.24. Acercamiento de los en laces Si-H bending y stretching en 883cm^{-1} y 2258cm^{-1}.

La estimación del contenido de hidrógeno se determinó a partir de las intensidades de las bandas correspondientes a los modos de vibración Si-H en el espectro de absorción infrarroja. La concentración de enlaces Si-N y Si-H se calculo usando la técnica de Lanford y Rand [29, 30], mediante la siguiente expresión:

$$[\mathrm{Si-N}] = \frac{1}{2.303\,\sigma_{\mathrm{Si-N}}} \times \int_{\mathrm{band}} \alpha(\omega)\mathrm{d}\omega \qquad (4.2)$$

donde:

$\sigma_{Si\text{-}N}=2.4\times10^{-17}\mathrm{cm}^2$ [31] es la sección de absorción para los enlaces Si-N, α es el coeficiente de absorción y $\int_{band}\alpha(\omega)d\omega$ es el área de absorción normalizada de la banda. El coeficiente de absorción puede determinarse a partir de la absorbancia a través de la siguiente expresión [32]:

$$\alpha = \frac{-\mathrm{In}(1-\mathrm{A})}{\mathrm{T}} \qquad (4.3)$$

donde A es la absorbancia y T es el grosor de la película.

La integración es hecha sobre la banda en consideración, la cual fue descompuesta usando la curva no lineal, ajustando y asumiendo que los picos son de forma gausiana simétrica.

Utilizando la valencia de H, y asumiendo que no existen enlaces de N-N y N-H presentes en las películas [31], se relaciona la concentración atómica del hidrógeno [H] de las bandas de concentración de la siguiente manera:

$$[H] = [Si-H]/3 \qquad (4.4)$$

El resultado de esta estimación se muestra en la Figura 4.25. Como se observa la concentración de hidrógeno incrementa conforme con el tratamiento de hidrogenación.

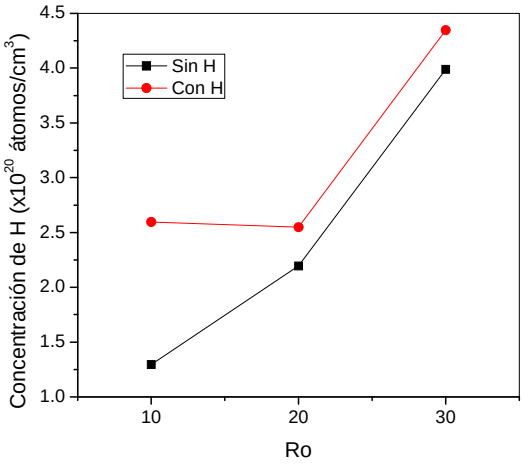


Figura 4.25. Estimación del contenido de hidrógeno en las películas de SRO y SRO-H.

4.4.2. *AFM de películas SRO_x-H*

Se realizaron mediciones de AFM para las películas de SRO-H. Se obtuvo la rugosidad promedio (Sa) con respecto al exceso de silicio de SRO-H, como se muestra en la Figura 4.26. La morfología superficial del SRO cambia con la variación exceso de silicio, la rugosidad promedio disminuye cuando el exceso de silicio disminuye. Con el tratamiento térmico la rugosidad incrementa para todos los excesos de silicio. Después de aplicar el tratamiento térmico, el silicio se aglomera con los átomos vecinos más próximos formando aglomerados de mayor tamaño y altura, lo que hace que la rugosidad promedio incremente después del TT. Después de aplicar hidrogenación la rugosidad disminuye para todas las muestras sin tratamiento térmico e incrementa para las películas tratadas térmicamente.

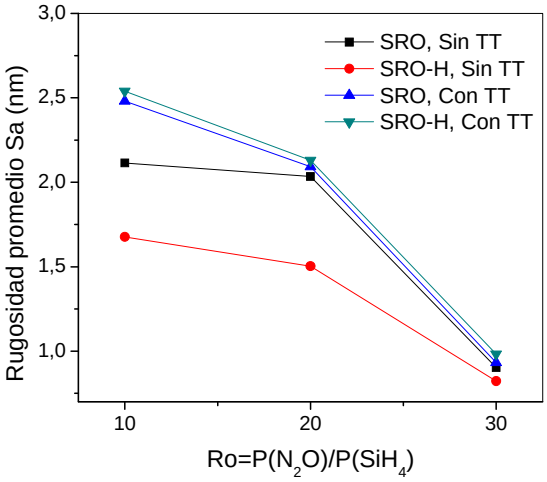


Figura 4.26. Rugosidad promedio de las películas en función del exceso de silicio.

4.4.3. Luminiscencia de SRO_x-H

En la Figura 4.27 se muestran los resultados de FL las películas de SRO y SRO-H. Los espectros de FL muestran las emisiones características del SRO, con la hidrogenación la intensidad de emisión incrementa para todas las películas. En la Figura 4.27 (d) se muestra el incremento de la intensidad con respecto al Ro. Antes de la hidrogenación, Ro=30 muestra la mayor emisión y el Ro = 10 la menor. Después de la hidrogenación la emisión incrementa en todas las muestras, pero la Ro=20 es ahora más intensa que Ro=30.

Es bien sabido que el tratamiento de la hidrogenación pasiva los defectos efectivamente [33]. Con la hidrogenación, no existen ningún corrimiento de banda en la emisión, únicamente la emisión es más intensa. Por lo tanto, la hidrogenación podría pasivar los centros de recombinación no radiativa (ejemplo dangling bonds), lo que hace que los centros de emisión radiativa aumenten y tengan una mayor intensidad de emisión. La emisión del SRO podría ser asociada con algunos defectos inducidos por el exceso de silicio en las películas o una combinación de defectos y aglomerados de Si. Es posible que el Ro=20 tiene más centros no emisivos que Ro = 30, y la mayoría de ellos sean pasivados, lo que permite que la emisión de Ro =20 sea más eficiente después de la hidrogenación.

En la Figura 4.28 se muestra el ajuste de las películas de SRO y SRO-H con TT. El ajuste fue hecho con 3 distribuciones centradas en 711, 776 y 820nm con FWHM de 45, 33.8 y 21 nm respectivamente para todos los excesos de Si. Éstas distribuciones tienen diferentes intensidades de acuerdo al exceso de silicio y no existe ningún corrimiento de longitud de onda con la hidrogenación, solo un incremento en intensidad.

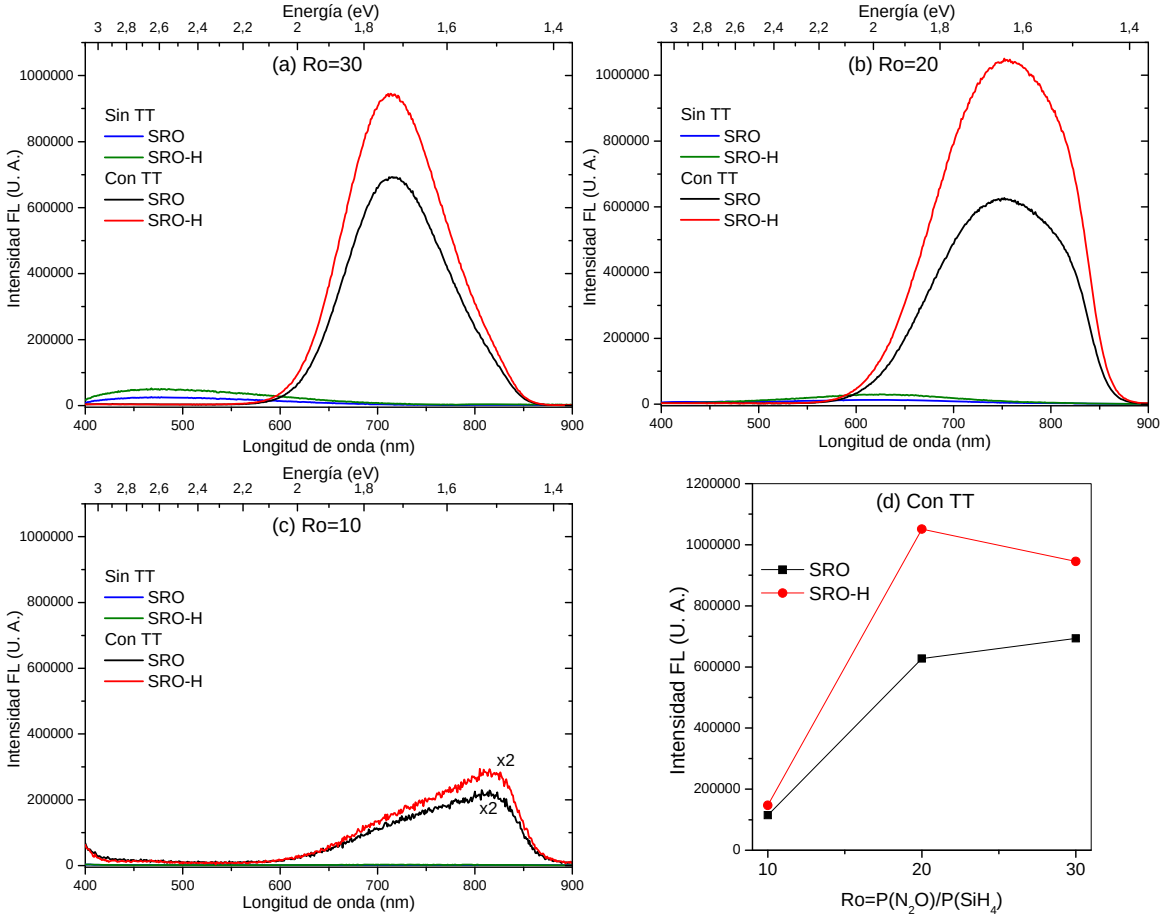


Figura 4.27. Espectros de FL de películas de SRO-H de Ro= 30, 20 y 10 con y sin Tratamiento térmico.

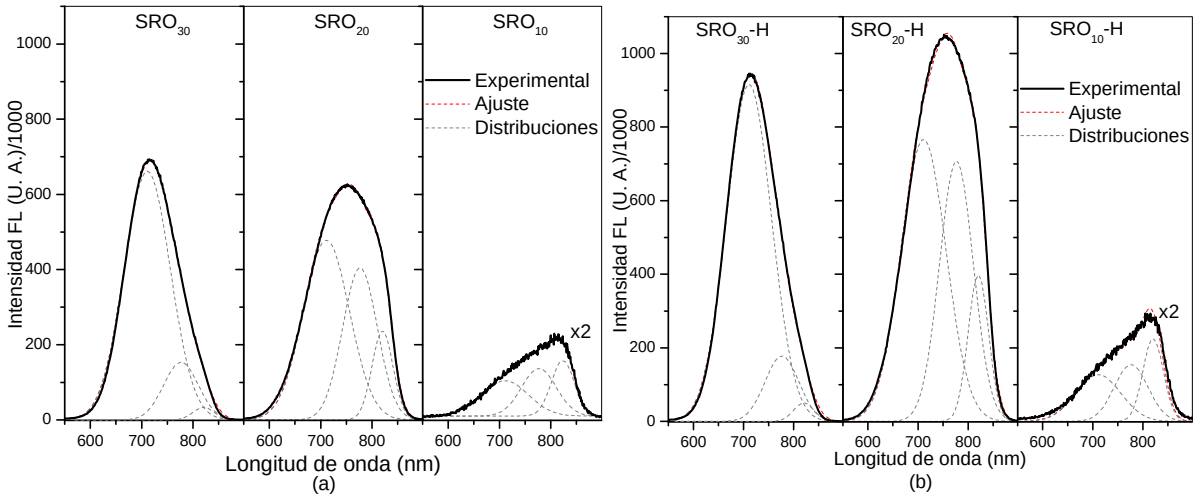


Figura 4.28. Ajuste Gaussiano de los espectros de FL de SRO y SRO-H.

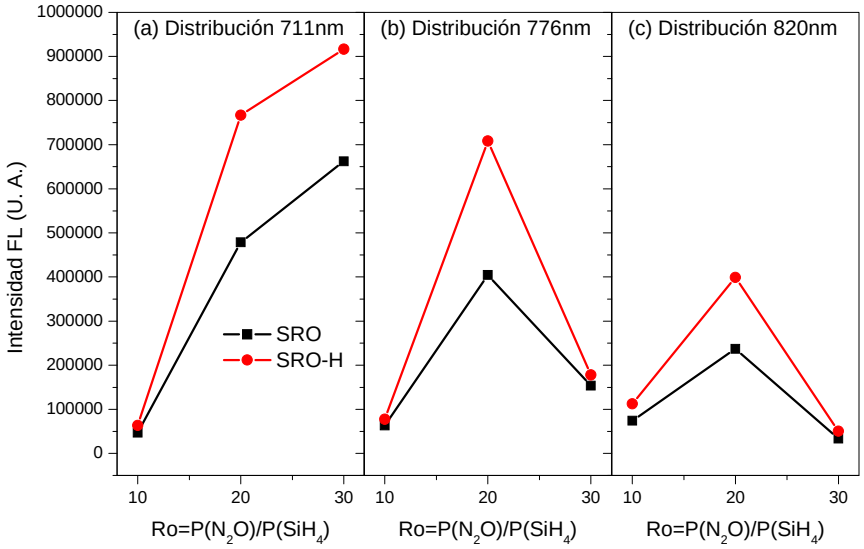


Figura 4.29. Intensidades de las distribuciones de los ajustes de los espectros de FL.

En la Figura 4.29 se muestra la intensidad de cada una de las distribuciones gaussianas con respecto al Ro, todas la distribuciones incrementan con la hidrogenación, pero la distribución centrada en 776nm y en 820 tienen un mayor incremento para Ro20, es por eso que SRO_{20}-H tiene mayor emisión que SRO_{30}-H.

Los espectros de CL de las películas de SRO se muestran en la Figura 4.30. Similar a los espectros de FL, las películas sin TT tienen una emisión muy débil o no tienen emisión. Las muestras con TT tienen emisión en el azul y rojo como la que se obtuvo en el anterior grupo de muestras de SRO, por lo tanto podemos decir que la emisión de CL es repetible. La banda de CL en el azul no se observa en los resultados de FL debido a la baja energía de excitación. Entonces, cuando se excita con CL los electrones alcanzan niveles más altos que se encuentran en el SRO (en la región azul).

La emisión de CL de SRO_{30} parece no ser afectada con la hidrogenación; sin embargo en SRO_{20} la banda en el rojo disminuye con la hidrogenación. Como ya se había observado anteriormente, la banda en el rojo es afectada con la cátodo-excitación y la hidrogenación reduce la probabilidad de emisión de centros luminiscentes de menor energía.

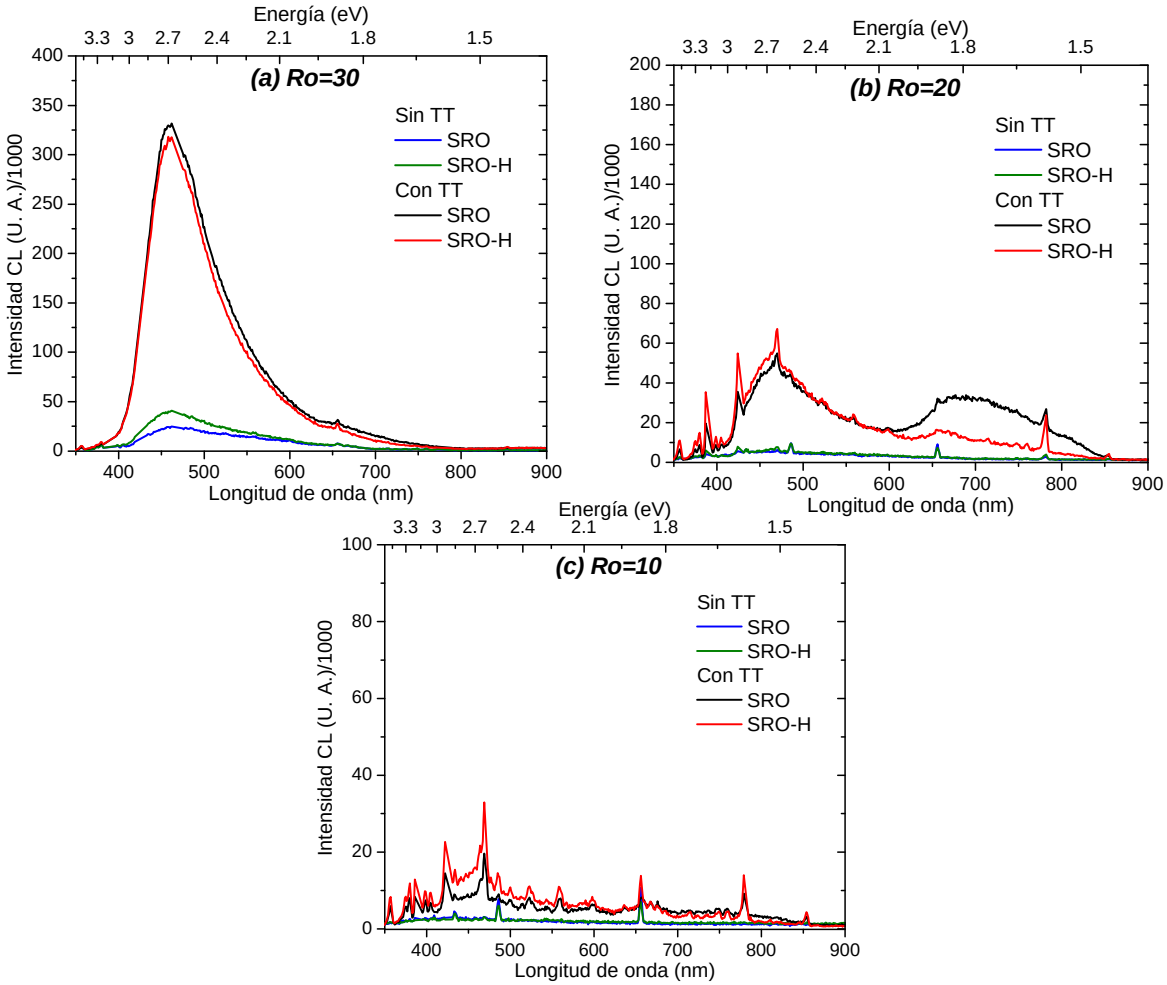


Figura 4.30. CL de películas sin y con TT de (a) Ro=30, (b) Ro=20 y (c) Ro=10

En la Figura 4.31 se muestra el ajuste Gausiano para las películas hidrogenadas, donde se observa claramente que con la hidrogenación disminuyen las distribuciones de en la región del rojo.

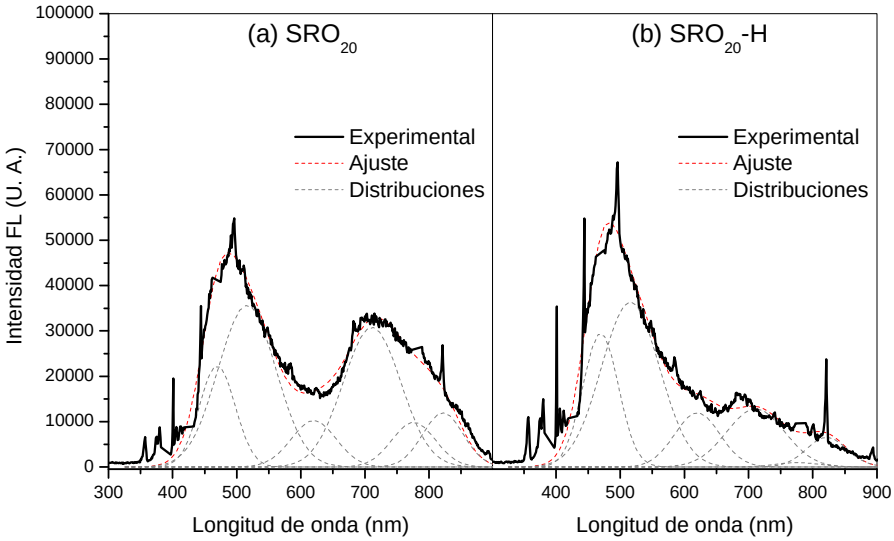


Figura 4.31. Ajuste Gausiano de SRO_{20} y SRO_{20}-H con TT

4.5. *Películas de SRO_x-N*

Se ha demostrado que las propiedades del SRO tiene una fuerte dependencia de los métodos de fabricación [11]. La emisión de FL del SRO-LPCVD (SRO depositado por LPCVD) es más eficiente o intensa que el SRO-PECVD (SRO depositado por PECVD), además de que requiere de menor temperatura para alcanzar la máxima emisión. Se ha encontrado H y N en SRO-PECVD [34], cuando en LPCVD se han encontrado muy pequeñas (casi despreciables) cantidades de estos elementos.

Para encontrar la influencia que ejerce el nitrógeno en el SRO se fabricaron películas con distintos contenidos de Si y durante el depósito se añadió NH_3 para variar el contenido de nitrógeno. Se deben de obtener óxidos de silicio ricos en silicio con bajo contenido de nitrógeno; para esto se hace que el flujo de amonio sea el 1, 4 y 10 % de la presión total del flujo de silano (SiH_4) y óxido nitroso (N_2O). A la mitad de las muestras se les aplicó TT a 1100ºC por 180 minutos en N_2. En el apéndice A se muestra más detalle de la fabricación de las películas de SRO_x-N.

En la Tabla 4.4 son listados los resultados del grosor e índice de refracción obtenidos para las películas SRO_x y SRO_x-N sin tratamiento térmico. Los tiempos de

depósito de las películas es de 90, 60 y 35 minutos para los Ro=30, 20 y 10, respectivamente. Como se observa en la tabla, conforme se incrementa el flujo de NH_3, el grosor de las películas tiende a disminuir.

Tabla 4.4 Índice de refracción y grosor de las películas depositadas de SRO.

Muestra	*Ro*	*Tiempo de depósito*	*% NH_3*	*Índice de refracción*	*Grosor (Å)*
a	30	90 min	0%	1.44± 0.02	320± 20
a_1	30	90 min	1%	1.46 ± 0.01	270± 10
a_4	30	90 min	4%	1.46± 0.01	260± 10
a_{10}	30	90 min	10%	1.50± 0.01	248± 5
b	20	60 min	0%	1.54 ± 0.02	335± 10
b_1	20	60 min	1%	1.50 ± 0.03	340± 20
b_4	20	60 min	4%	1.46 ± 0.1	350± 30
b_{10}	20	60 min	10%	1.56± 0.01	219± 5
c	10	35 min	0%	1.90 ± 0.1	260± 30
c_1	10	35 min	1%	1.90 ± 0.1	260± 30
c_4	10	35 min	4%	1.83 ± 0.01	300± 10
c_{10}	10	35 min	10%	1.74± 0.01	268± 5

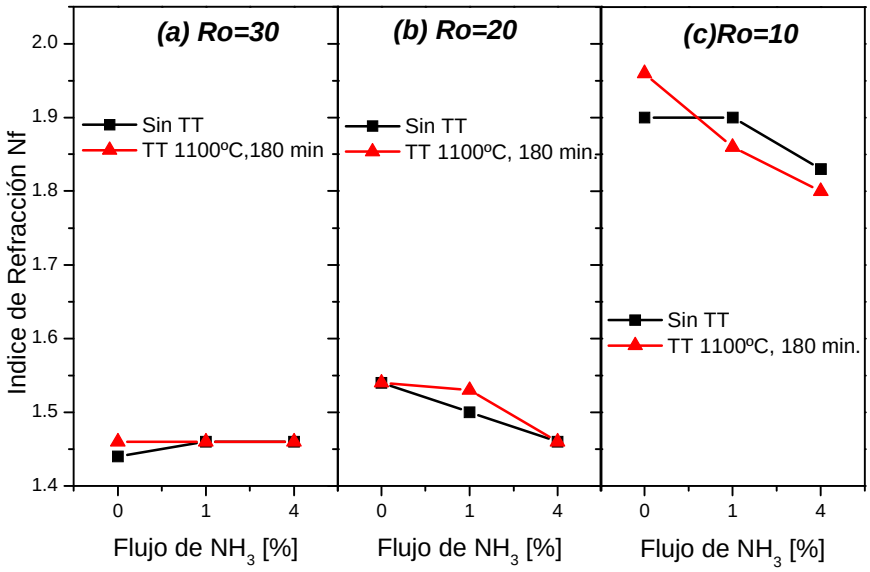


Figura 4.32. Variación del índice de refracción en función del flujo de amonio.

En la Figura 4.32 se muestra la variación del índice de refracción en función del flujo de amonio. Para la película de SRO_{30}, el índice de refracción no tiene variaciones notables al incrementarse el nitrógeno; para SRO_{20} disminuye el índice de refracción con el incremento del nitrógeno, y lo mismo sucede para SRO_{10}.

4.5.1. Espectroscopía infrarrojo de SROx-N

En las Figuras 4.33 y 4.34 se muestran los espectros de FTIR de las películas de SRO-N, sin y con tratamiento térmico. Los espectros de IR muestran los picos de absorción asociados con los modos de vibración de estiramiento (stretching) a ~1084 cm^{-1}, doblamiento (bending) a ~812 cm^{-1} y balanceo (rocking) a ~458 cm^{-1} de los enlaces Si-O-Si; así como el hombro correspondiente al modo de vibración de estiramiento asimétrico (asymmetric stretching) a ~ 1170 cm^{-1}[3]. También se presenta el modo de vibración de estiramiento (stretching) de Si-N a ~900 cm^{-1}. [2, 9]. En las películas sin tratamiento térmico (TT) aparece un pico alrededor de 882-885 cm^{-1} y otro en 2258 cm^{-1} atribuidos a enlaces Si-H bending y stretching respectivamente. Una evidencia de la incorporación del nitrógeno en las películas en los espectros de IR, es que cuando se incrementa el flujo de amonio el hombro a 900cm^{-1} se hace más intenso, además el pico Si-O stretching se ensancha y los picos en 810 cm^{-1}(Si-O bending) y 883 cm^{-1} (Si-H bending) se unen con el pico principal.

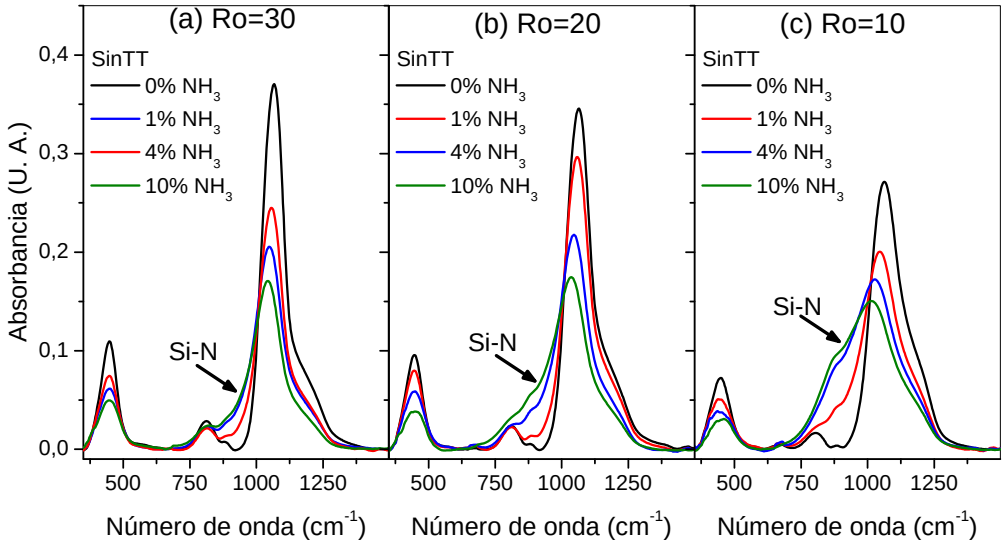


Figura 4.33. FTIR de películas de SRO-N de Ro= 30, 20 y 10 sin Tratamiento térmico.

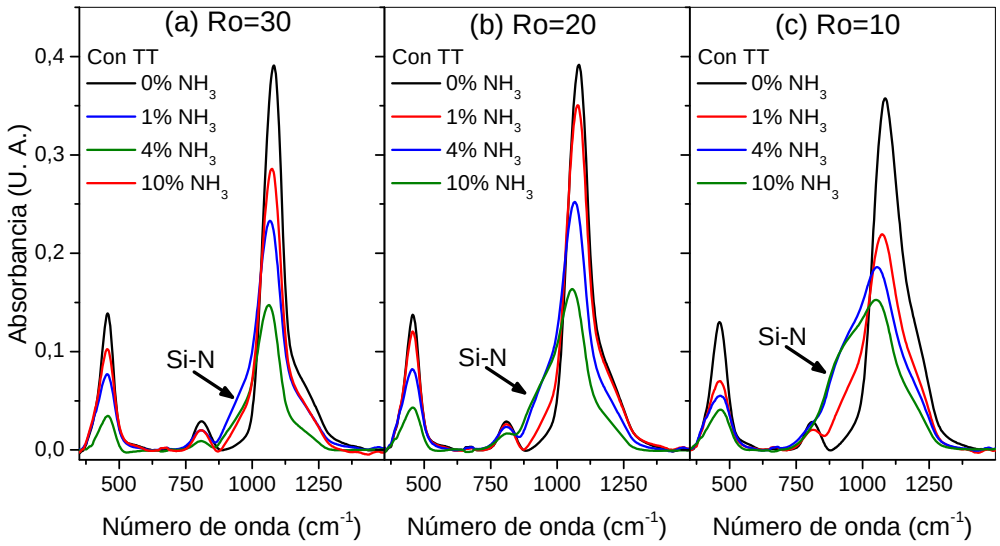


Figura 4.34. FTIR de películas de SRO-N de Ro= 30, 20 y 10 con Tratamiento térmico

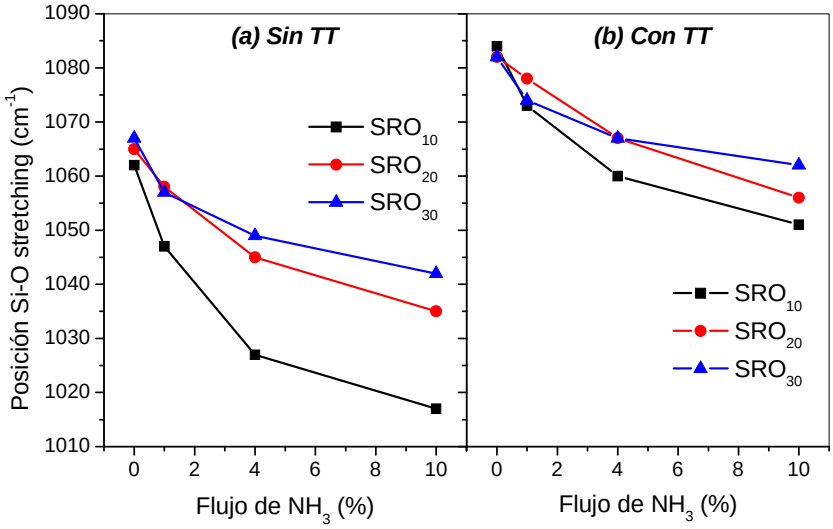


Figura 4.35. Posición del pico Si-O stretching en función de flujo de amonio.

La Figura 4.35 muestra el comportamiento de la frecuencia del pico Si-O stretching para las películas SRO-N con respecto al flujo de amonio, antes y después del TT. Como se puede ver, conforme el flujo de amonio se incrementa la posición del pico Si-O stretching disminuye debido al reemplazo de átomos de O con átomos de N en la película. Las películas sin TT presentan una frecuencia de absorción menor que las de SiO_2 (1080cm^{-1}); esto es por la disminución de oxígeno de las películas, e incremento de silicio y nitrógeno. Para todas las películas ésta frecuencia se incrementa después del TT incluso a frecuencias mayores que las del SiO_2. Las

películas con TT no contienen óxido sub-estequiométrico lo que implica que el movimiento de Si-O stretching no es debido a la variación de oxígeno, sino por una reestructuración de las películas (cambio de fase a Si/SiO_2).

Algunos autores [3] han encontrado un pico muy claro de Si-N stretching en películas de SRO depositadas por PECVD, pero después del TT este pico desaparece y se convierte en un hombro del pico Si-O stretching. Probablemente la diferencia de parámetros de depósito (temperatura, presión, etc.) es la razón por la que en nuestras películas se presenta solo un hombro de Si-N, incluso en las películas sin TT.

4.5.2. RBS de SROx-N

Las mediciones de RBS se realizaron con la finalidad de obtener la composición de las películas de SRO-N (concentración de oxígeno, silicio y nitrógeno). Se obtuvieron los espectros de RBS de películas con TT con Ro = 20 y 30. La concentración de las muestras se obtuvo de la simulación de los espectros de RBS en el software SIMNRA versión 6.05.

En las figuras 4.36 y 4.37 se muestran los perfiles de silicio, oxígeno y nitrógeno para las películas de SRO-N obtenidos mediante RBS a 60 grados (o 120 grados, equivalente), también se muestra las simulaciones realizadas. El canal es la energía de los iones que son retrodispersados desde la superficie hasta una determinada profundidad. En la Tabla 4.5 se listan los resultados obtenidos de los espectros de RBS. De la tabla se puede observar el incremento del N en las películas a las que se les añadió amonio durante el depósito. También se observa un cambio en la estequiometría del SRO al incrementarse el flujo de amonio.

Ro	*TT*	*NH_3*	*Concentración (%)*			*Exceso Si (at. %)*	*SiOx*	*SiOxNy*	
			O	*Si*	*N*		*x =O/Si*	*x*	*y*
30	No	0%	59.2	39	1.8	5.67	1.52	1.52	0.48
30	Si	1%	61	33.6	5.4	0.27	1.82	1.82	0.18
30	Si	4%	56.4	33.5	10.1	0.17	1.68	1.68	0.32
20	Si	1%	53.5	41.1	5.4	7.77	1.30	1.30	0.70
20	Si	4%	49.1	41	9.9	7.67	1.20	1.20	0.80

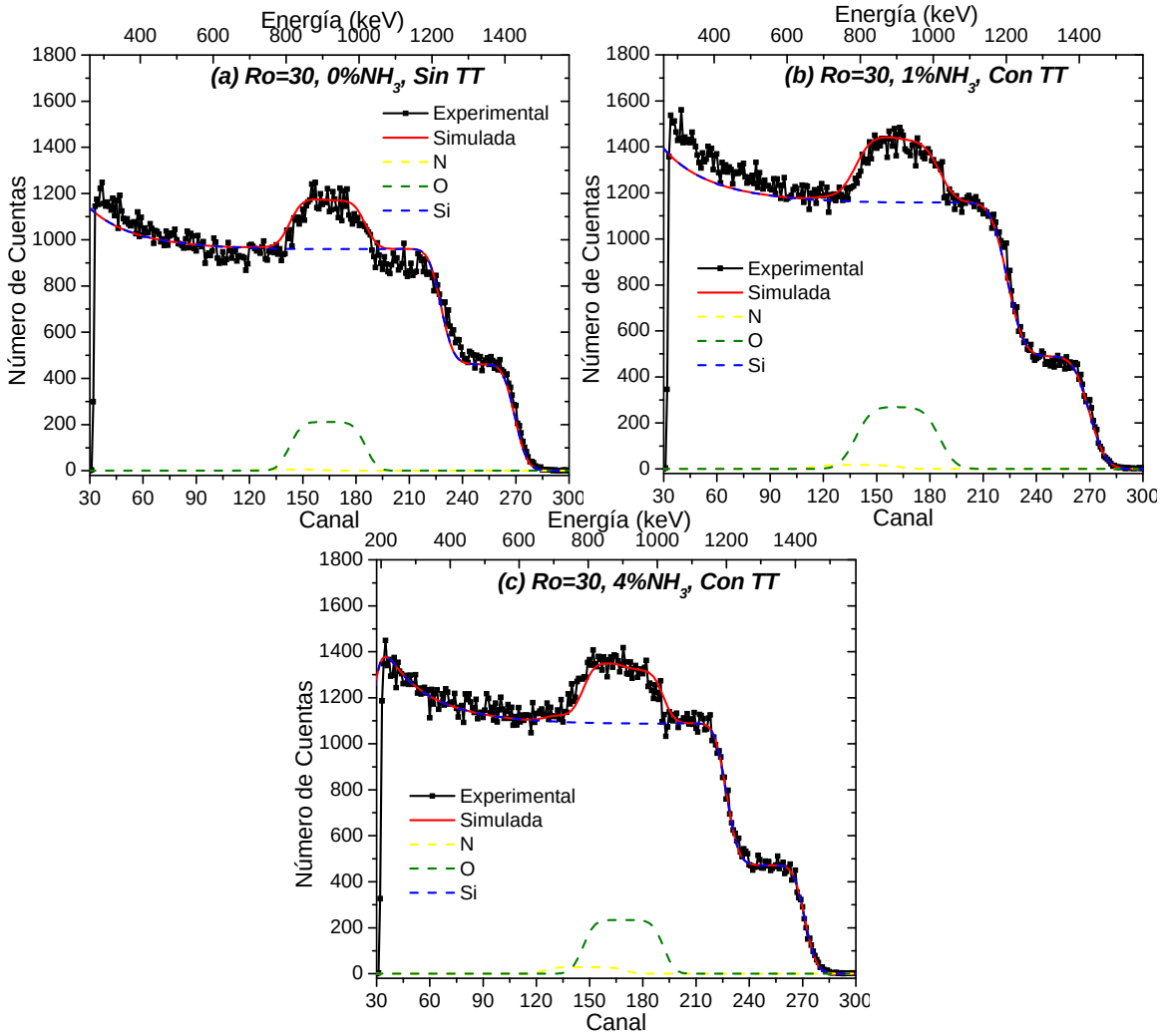


Figura 4.36. Perfil de RBS y simulación de SRO_{30}-N

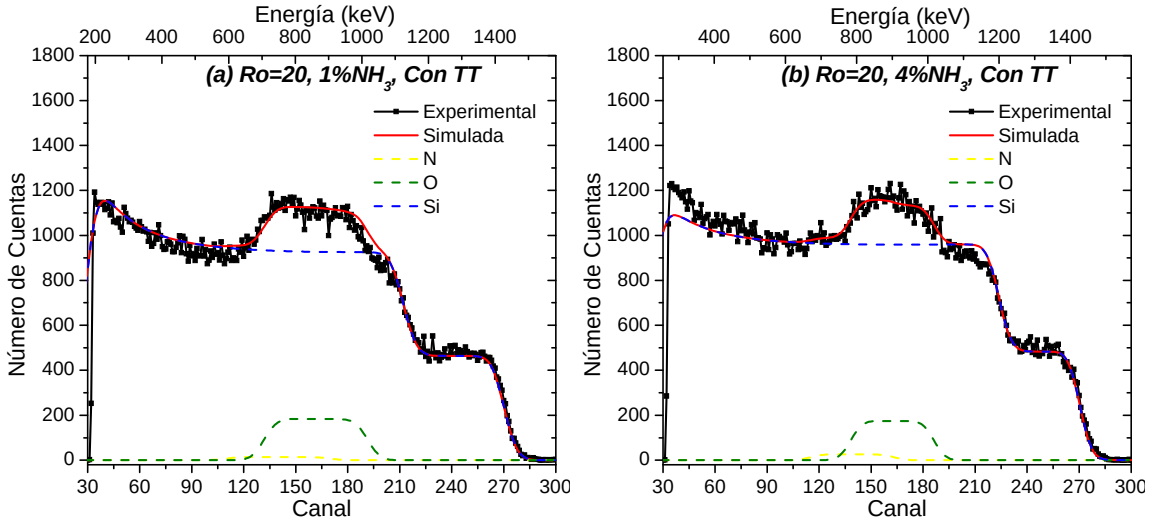


Figura 4.37. Perfil de RBS y simulación de SRO_{20}-N

Tabla 4.5. Resultados de Composición de las películas de SRO-N con RBS y analizadas mediante el software SINMRA.

Ro	*TT*	*Concentración (%)*			*Exceso Si (at. %)*	*SiOx*	*SiOxNy*	
		O	*Si*	*N*		*x =O/Si*	*x*	*y*
30	No	59.2	39	1.8	5.67	1.52	1.52	0.48
30	Si	61	33.6	5.4	0.27	1.82	1.82	0.18
30	Si	56.4	33.5	10.1	0.17	1.68	1.68	0.32
20	Si	53.5	41.1	5.4	7.77	1.30	1.30	0.70
20	Si	49.1	41	9.9	7.67	1.20	1.20	0.80

4.5.3. Luminiscencia de SRO_x-N

La Figura 4.38 muestra los espectros de FL de películas de SRO-N con Ro=30. Las películas sin TT tienen emisión en el azul (~400 a 500 nm), y la intensidad de emisión se incrementa conforme aumenta la concentración de nitrógeno hasta que llega a un máximo, y disminuye cuando tiene 10% de amonio. Después del tratamiento térmico, la banda en el azul sigue presente pero sólo para la película que tiene 4% de amonio. Las películas con 0 y 1% de NH_3 tienen emisión en la región del rojo y cercano infrarrojo, que es característica del SRO_{30} con ese tratamiento térmico. Sin embargo, la intensidad de emisión es pobre cuando se añade NH_3, incluso con solo el 1%.

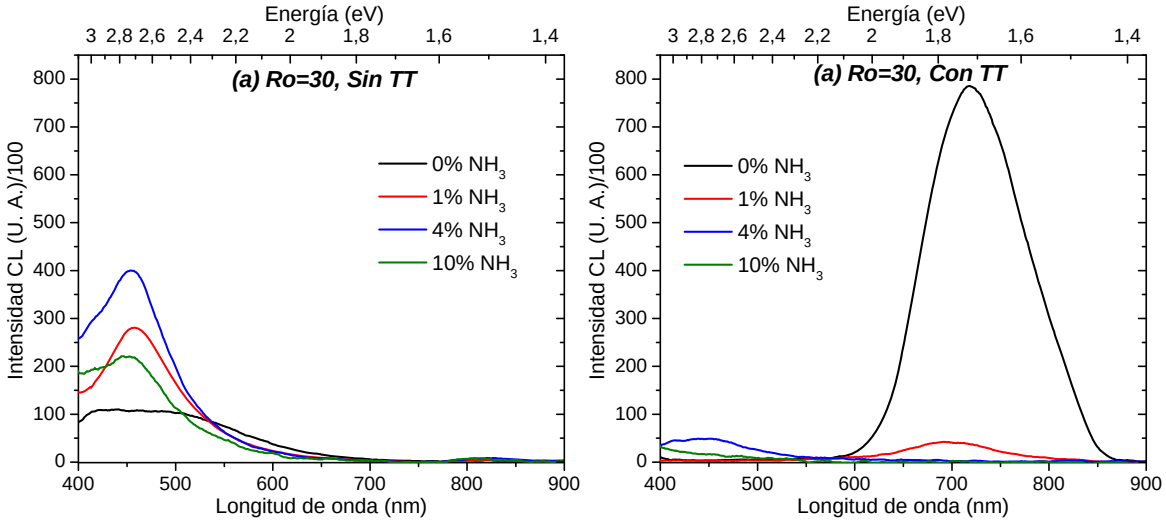


Figura 4.38. FL de películas de SRO_{30}-N.

La película de SRO_{20}-N que no cuenta con tratamiento térmico después del depósito se muestra en la Figura 4.39 (a). Estos espectros tiene un corrimiento hacia el azul (longitudes de onda menores) conforme disminuye el porcentaje del flujo de amonio en las películas; únicamente la película que tiene 10% de NH_3 no muestra la misma tendencia. En éstas películas la intensidad de emisión se incrementa conforme aumenta el flujo de amonio. Los espectros de fotoluminiscencia de las películas de SRO_{20}-N Figura 4.39. Después del tratamiento térmico a 1100ºC existe un claro corrimiento hacia longitudes de onda mayores (~720 nm) sólo para películas con 0, 1 y 4% de flujo de amonio.

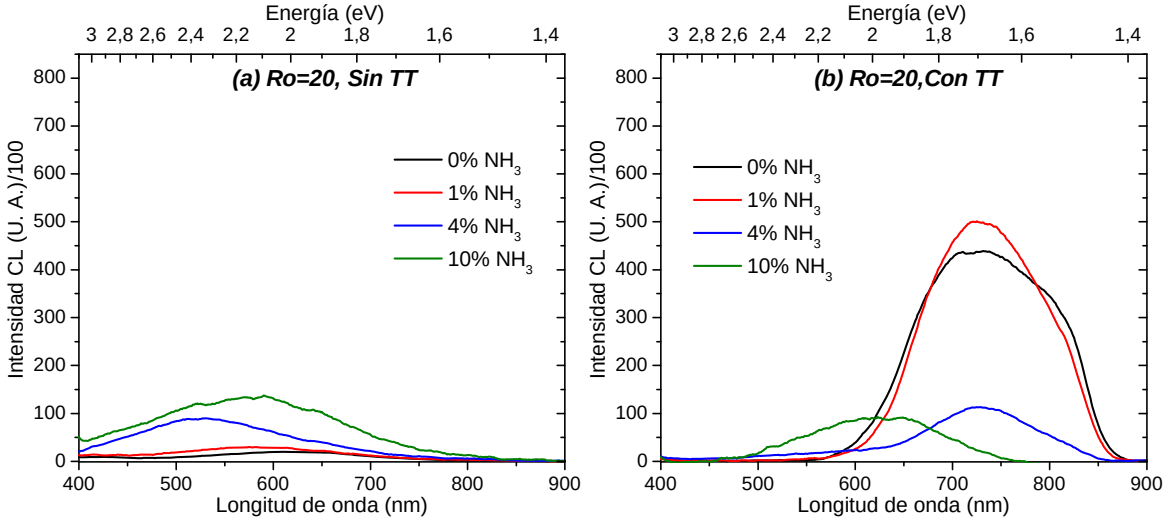


Figura 4.39. FL de películas de SRO_{20}-N.

En las películas de SRO_{10}-N sin TT no se presenta emisión fotoluminiscente, pero después de aplicarles tratamiento térmico presentan una banda débil de emisión de ~650-870 nm, como se muestra en la Figura 4.40. Después de aplicar tratamientos térmicos a 1100ºC, las películas de SRO_{10}-N presentan una banda de emisión en 800 nm, donde presentan una mayor emisión las películas que no se le agregó amonio; tal parece que el nitrógeno limita la intensidad de la emisión.

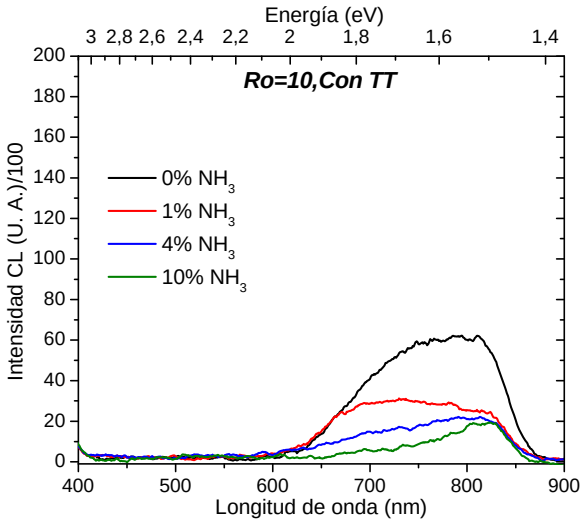


Figura 4.40. FL de películas de SRO_{10}-N.

La Figura 4.41 (a) muestra los espectros de CL con 5 kV de potencial de aceleración y 0.3mA de corriente para las películas de SRO_{30} con distintos niveles de nitrógeno. Los espectros de CL de SRO_{30}-N presentan una banda alrededor de 460 nm. La intensidad de CL es mayor para las películas a las que se les aplicaron tratamiento térmico con respecto a las que no tuvieron tratamiento térmico y su intensidad disminuye cuando se incrementa el nitrógeno. Ésta banda (~450nm) es comúnmente observado en SiO_2 y SiO_2 amorfo o silica, la cual se piensa que es debido a vacancias de oxígeno o centros E` [25].

Los espectros de CL para películas de SRO_{20} variando sus niveles de nitrógeno se muestran en la Figura 4.41 (b), con 5kV de potencia de aceleración y 0.3 mA de corriente. Las películas que no fueron tratadas térmicamente no tienen emisión cátodoluminiscente, solo existe una emisión pobre de la película de SRO_{20}-N con 4% NH_3. Las películas con Ro=20 de exceso de silicio y con TT presenta una banda de emisión más amplia que para la Ro=30, la emisión es desde ~350nm a 850 nm y presentan bandas de emisión en ~450, 530 y 730 nm y éstos varían con respecto al contenido de nitrógeno. Tal parece que la banda a ~450 nm disminuye en intensidad cuando se incrementa el nitrógeno como ocurre con las películas de Ro=30. Por último, los espectros de CL de las películas de SRO_{10}-N se muestran en la Figura

4.41 (c). Éstas películas presenta una bandas de emisión similares a las de Ro=20, en 445 nm, 530 nm y 730 nm. También, cuando se incorpora nitrógeno en las películas se observa la emisión en 530nm.

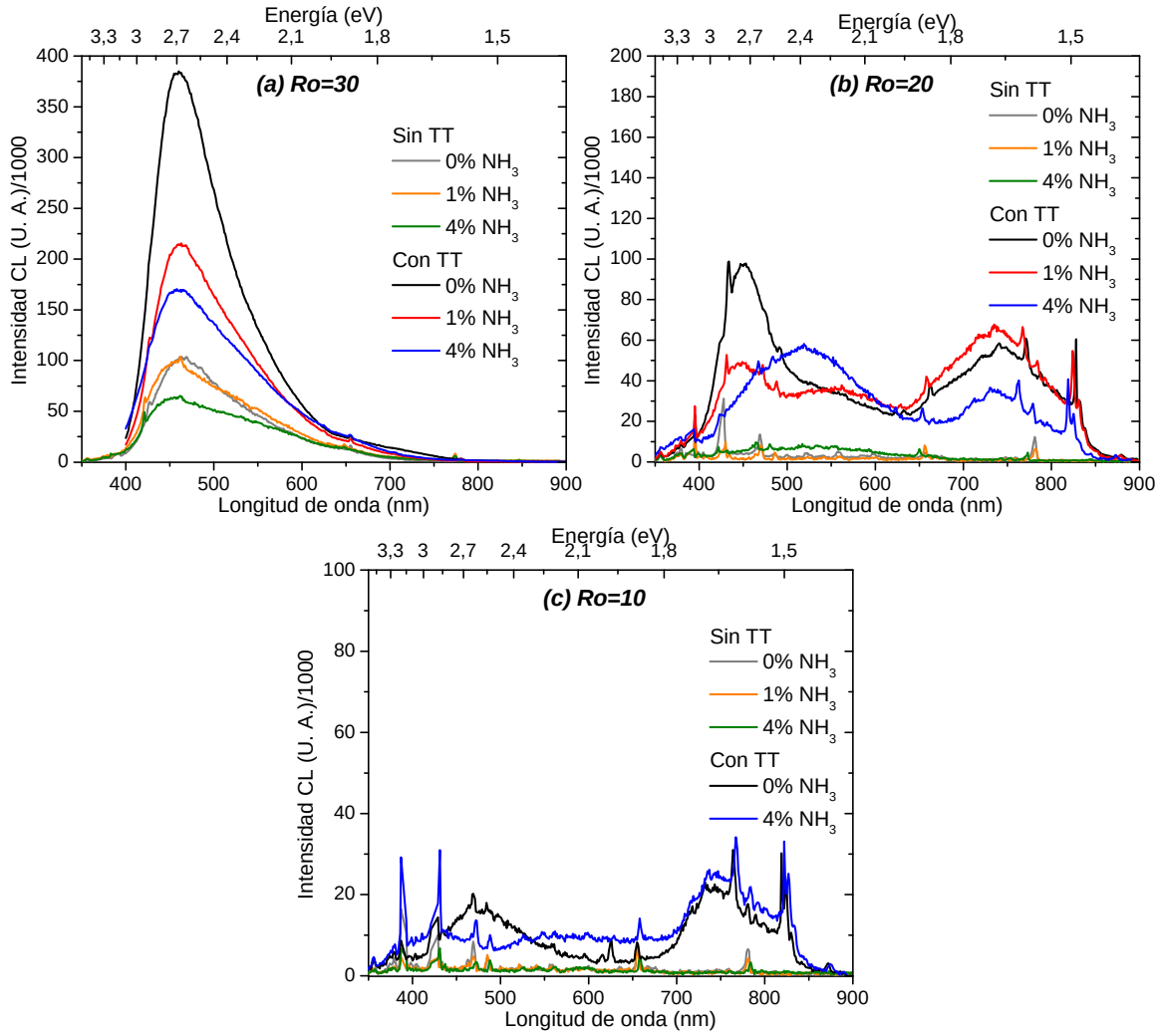


Figura 4.41. CL de películas de SRO-N con y sin TT con diferentes flujos de NH_3: (a) Ro=30, (b) Ro=20 y (c) Ro=10.

4.6. Discusión de los resultados

Hasta ahora se han presentado los resultados y análisis de los experimentos y en la siguiente sección se presenta la discusión de los resultados de composición y luminiscentes de los diferentes grupos de muestras de SRO.

4.6.1. Composición estructural

La existencia de exceso de silicio (Si>33.33%) en las muestras de SRO, SRO-H y SRO-N se estudió mediante elipsometría, FTIR, RBS y XPS. A partir de los resultados de elipsometría, FTIR y XPS, se obtuvo la estequiometría del SRO. En la Figura 4.42 se muestra el valor de x de SiOx obtenida por diferentes métodos de obtención (detalles en el Apéndice B). Los valores confiables de x son los que se obtienen mediante XPS, debido a que es una técnica que indica la proporción de los elementos que constituyen al SRO. Como se muestra el método obtenido a partir de FTIR no es muy confiable debido a que los valores obtenidos tienen un gran error comparado con los obtenidos mediante XPS, y el que más se acerca es el obtenido a partir del índice de refracción.

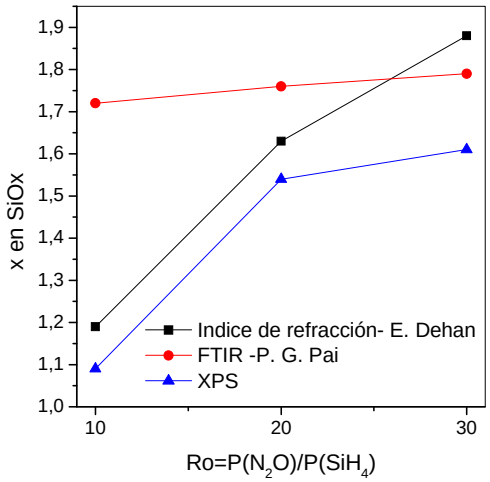


Figura 4.42. Estequiometría del SRO obtenida mediante diferentes métodos.

Por otro lado, se ha encontrado que algunas de las características del SRO dependen fuertemente de la técnica de fabricación. En películas de SRO depositadas por PECVD, se han encontrado grandes cantidades de H y N, e incluso los enlaces de Si-H, N-H y Si-N se observan claramente en FTIR [2, 9]; sin embargo en películas depositadas en LPCVD es difícil distinguir este tipo de enlaces, y el contenido de H y N es muy pequeño, lo que hace difícil su identificación en los espectros de FTIR. Se ha comprobado la existencia de H y N mediante ERDA, RBS y XPS en las películas de SRO-LPCVD [8]. En este trabajo se pudieron relacionar e identificar de manera más clara enlaces Si-H y Si-N en los espectros de absorbancia de las películas de

SRO-H y SRO-N. El área de los picos relacionados con el H incrementan con la hidrogenación, y el hombro relacionado con Si-N es más intenso conforme se incrementa el flujo de NH_3 (o con el contenido de N, corroborado con RBS). Por lo que podemos asegurar que los enlaces en ~883 y 2258 cm^{-1} son enlaces de Si-H stretching y bending respectivamente y el hombro de ~980 es Si-N stretching.

Con el TT el exceso de silicio en el SRO se aglomera por difusión lo que implica la formación de nano-cristales o nano-aglomerados de silicio. La existencia y tamaño de los aglomerados dependen del silicio en exceso. En los espectros de FTIR se observa que la separación de fase o aglomeración de silicio debido al corrimiento del número de onda del pico Si-O stretching hacia frecuencias mayores después de aplicar TT. El corrimiento del pico ocurre para todas las películas SRO_x, SRO_x-H y SRO_x-N, como se muestra en las Figuras 4.3, 4.23 (d) y 4.34. Con la hidrogenación no existe ningún corrimiento de frecuencia en las películas con TT, esto es porque la hidrogenación se realizó después de aplicar el tratamiento. En las películas de SRO-N el corrimiento del pico Si-O stretching es menor conforme se incrementa el nitrógeno.

Por otro lado, se estudió el efecto del Tratamiento térmico (TT) en los estados de oxidación definidos por el modelo RBM mediante los espectros del pico Si2p obtenido por XPS. Se identificaron los cinco estados de oxidación definidos por el modelo RBM y la concentración de los estados varía de acuerdo al exceso de Si.

La aglomeración de Si se refleja en los espectros de XPS con el incremento de compuestos Si^{0+} al aplicar TT en las películas de $SRO_{30,\ 20\ y\ 10}$; lo que confirma, al igual que en FTIR, que la separación de fase ocurre con el TT. La concentración de Si^{0+} para la película con mayor exceso de silicio (Ro=10) es de ~11%, mientras que para Ro 20 y 30 es de solo ~2.1 y 2.8%. En películas de SRO_{10} se han encontrado nano-cristales de Si de ~ 9 nm (mediante TEM), mientras que para Ro 20 y 30 no se han logrado encontrar nano-cristales de silicio. Sin embargo, la separación de fase también ocurre en películas de $SRO_{20\ y\ 30}$, lo que implica la formación de nano-aglomerados (Si_n con n>3) posiblemente amorfos de mucho menor tamaño (≤ 2nm) que los nano-cristales observados en SRO_{10}. La formación de enlaces Si-Si (Si_n con n>3) es el principio para la formación de los nanocristales de silicio. Los estados de

oxidación intermedios del Si y SiO_2 tienden a predominar en las películas de SRO conforme el exceso de silicio disminuye, lo que implica la existencia de defectos relacionados con enlaces Si-O.

4.6.2. Luminiscencia

La repetición de la emisión luminiscente de las películas de SRO es bastante aceptable; de al menos cuatro procesos de fabricación de SRO se obtuvieron las mismas bandas de emisión tanto de FL y de CL. Por supuesto, existe diferencia de intensidades pero el rango de emisión es el mismo así como las bandas de emisión. Esto se puede ver si se comparan los espectros luminiscentes del grupo de muestras de SROx, SROx-H, SRO_x-N y $SRO_{20\ y\ 30}$ que se utilizaron para observar el efecto de la cátodo excitación.

Se realizó la deconvolución Gaussiana de los espectros luminiscente de las muestras SRO, SRO-H y SRO-N para poder identificar los distintos mecanismos o centros de emisión que están presentes en este tipo de películas; los detalles de las deconvoluciones se muestran en el Apéndice C.

El ajuste de FL se realizó con tres distribuciones ~714, 780 y 823 nm, donde la posición y FWHM de pico es el mismo para los diferentes excesos de silicio; la diferencia es la intensidad. Esto indica que son al menos tres mecanismos o centros de emisión que intervienen en la luminiscencia del SRO y que la intensidad depende del exceso de silicio.

También se realizó la deconvolución de los espectros de CL, para Ro=30 las distribuciones están centradas en 460, 522, 643 y 714 nm y para Ro=20 en 447, 541, 645, 714, 782 y 815nm. Previamente se demostró que la emisión de FL es la misma que aparece en la misma longitud de onda en CL. Sin embargo, en CL la emisión en el rojo es poco estable, debido a que desaparece con el tiempo de excitación y con la hidrogenación. Además de que no aparece por completo en Ro=30 debido a que el SRO con ese exceso de silicio tiene grandes cantidades de centros radiativos en longitudes de onda menor, lo que reduce la probabilidad de que emita en el rojo.

Dependiendo de la longitud de onda de emisión, se han reportado múltiples centros luminiscentes que actúan como centros de recombinación radiativos. La banda luminiscente en 460 nm (2.7 eV) ha sido relacionada con deficiencia de Oxígeno (Oxygen deficiency-related centres, ODC) o vacancias de oxígeno[25, 35, 36, 37], la emisión de 520nm (2.4eV) a defectos tipo E'_{δ} o radicales peróxido [26, 38]y finalmente 650 nm (1.9eV) ha sido asignado a non-bridging oxygen hole centers (NBOHC) [35, 36, 39]. Debido a que las energías o longitudes de onda de emisión del SRO son las mismas que estos defectos y están relacionados con defectos tipo Si-O. Mediante XPS se demostró que el SRO tiene diferentes tipos de estados de oxidación; por lo tanto es posible que la emisión de CL del SRO esté relacionada con este tipo de defectos mencionados.

En estudios de CL de películas de SiO_2 se ha encontrado emisiones luminiscentes ubicados en 290nm, 459nm, 563nm y 652nm, asociados con sus defectos intrínsecos [35, 39,]. La emisiones de 290 y 459nm se identifican como vacancia de oxígeno, la emisión de 563nm como radicales peróxido o defectos E' y la de 652nm a non-bridging oxygen hole centers (NBOHC) [24, 40, 41].

Se obtuvo la emisión cátodoluminiscente de SiO_2 crecido térmicamente con el fin de comparar la emisión con la del SRO; las emisiones de CL del SiO_2 han sido bien identificadas además de que el SRO contiene una gran fracción de SiO_2, como se demostró mediante XPS. La emisión de CL del SiO_2 se muestra en la Figura 4.43. La emisión de CL del SiO_2 es muy similar a la del SRO, pero sin la emisión en el rojo característica del SRO. Lo cual se confirma con la deconvolución del espectro de CL del SiO_2, como se muestra en la Figura 4.44. El ajuste se realizó centrando los picos en 432, 520 y 653nm que prácticamente son las mismas que las del SRO. La diferencia de posición y de intensidad podría deberse a la no estequiometría del SRO.

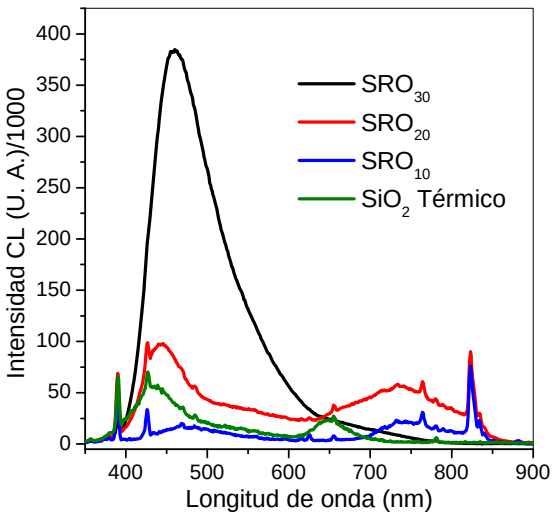


Figura 4.43. CL de películas de SRO con TT y SiO_2 térmico.

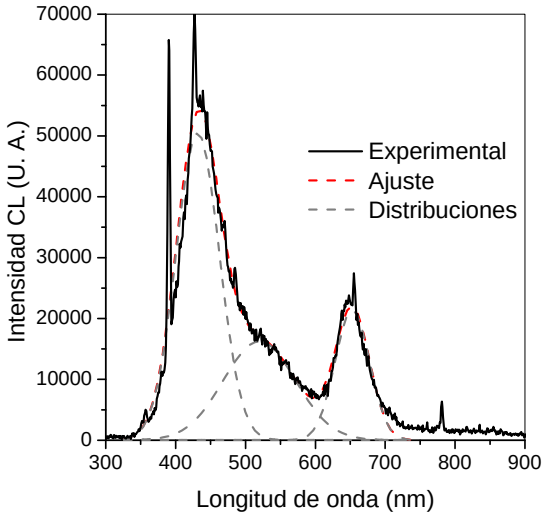


Figura 4.44. Ajuste del espectro de CL de la película de SiO_2 térmico.

La irradiación con haz de alta energía puede generar ya sea centros de recombinación radiativos y no radiativos. Algunos autores han encontrado que en óxido de silicio estequiométrico, la banda en el azul aparece a consecuencia del bombardeo de electrones [24, 25]. Sin embargo, en el SRO, la banda del azul aparece desde la primera medición, y permanece casi en la misma intensidad después de 30 minutos de excitación. Indicando que ésta banda es característica del SRO y no es creada por la CL. Además, ésta emisión también se ha encontrado en Termoluminiscencia y EL de SRO depositado por LPCVD [27, 28].

Se sugiere que la banda en el azul no es por causa de daños producidos por implantación o la cátodoexcitación, si no que está relacionada con la composición no estequiométrica del óxido de silicio. Se sugiere que la vacancia de oxígeno neutra es el principal centro luminiscente. Este centro luminiscente es un producto de la formación de enlaces Si-Si en la matriz del óxido de silicio y puede ser considerado como un aglomerado Si_2 (a veces se describe como centro de ≡Si-Si≡). Cuando las películas de subóxido de silicio contienen una gran densidad de enlaces Si-Si, es posible la formación de dímeros o aglomerados Si_n con n>3. Sin embargo, para que ocurra la emisión se requiere que n tenga un valor pequeño, por lo que cuando incrementa el exceso de silicio disminuye la banda del azul, como se observa en la

Figura 4.45. Existe un corrimiento de longitud de onda de emisión conforme cambia la estequiometría del SRO es decir cuando al varía el valor de n.

La banda en el azul no es afectada por la hidrogenación; sin embargo cuando se añade nitrógeno disminuye y prácticamente desaparece, como se observa en la Figura 4.46. Mediante FTIR se encontró que no existe ningún corrimiento en las películas con TT de los enlaces de Si-O stretching cuando se aplica la hidrogenación, mientras que al incrementar el nitrógeno presenta un corrimiento a frecuencias menores. Es posible que el tamaño de los aglomerados de silicio o el número de átomos de silicio enlazados (n de Si_n) no es afectada con la hidrogenación, pero sí lo es por el nitrógeno añadido, por lo que se reduce la intensidad de la banda en 460nm conforme incrementa el nitrógeno en el SRO.

Al realizar TEM en películas de SRO_{10} y SRO_{10}-N (nitrogenadas), se encontró que para películas de SRO_{10} el tamaño promedio de nano-cristal de silicio es de 9 nm con una densidad de ~1.0×10^{12} cm^{-2} y para películas de SRO_{10}-N con 10% de NH_3 se reportó un tamaño de los nanocristales es de 3 nm con una densidad de ~4.5×10^{12} cm^{-2} [42]. Lo que indica que la incorporación de nitrógeno reduce el tamaño de los aglomerados de Si e incrementa su densidad. Por lo que se deduce que el nitrógeno no permite el crecimiento del aglomerado para que alcance un tamaño óptimo de emisión.

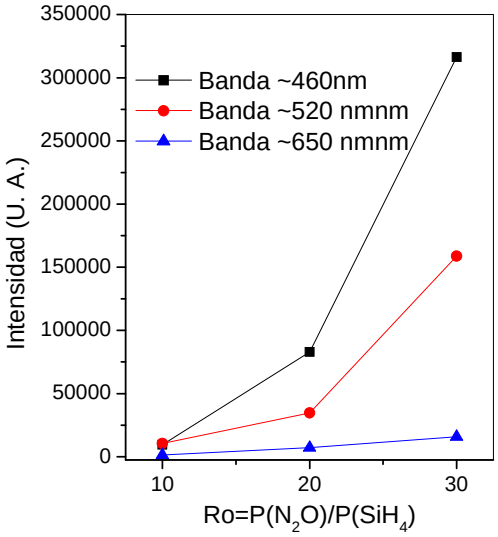


Figura 4.45. Intensidad de las bandas de CL en función del exceso de silicio.

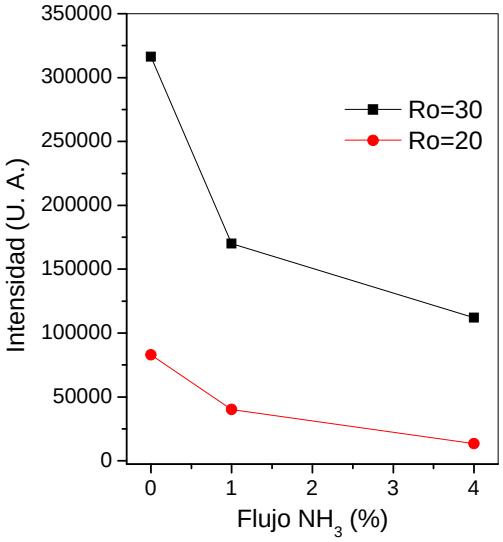


Figura 4.46 Intensidad de la banda en ~460nm en función del flujo de NH_3

La luminiscencia en 520 nm se ha asignado a defectos tipo E'δ o radicales peróxido [24, 40, 41]. Es poco probable tener radicales peróxido en las películas de SRO debido al exceso de silicio en las películas, por lo que se descarta que la emisión en 520nm sea por este tipo de defectos. Los centros E'δ comprende un dímero de Si, es decir vacancias de oxígeno no relajado donde el átomo de Si sufre fuertes enlaces de relajación con los átomos de O y sugiere la presencia de enlaces aglomerados de Si. Sin embargo, ésta banda disminuye cuando incrementa el exceso de silicio, e incrementa cuando incrementa el contenido de nitrógeno en las películas. Por lo tanto esa banda parece estar relacionada con el nitrógeno agregado.

En SRO, el átomo de Si está coordinado por dos átomos de oxígeno (O_2Si:), o por átomos de Si (Si_n). Mientras que cuando se añade nitrógeno, el átomo de silicio podría estar coordinado, por dos átomos de N (N_2Si:), o por uno de Si y uno de O (NOSi:). El reemplazo de átomos de N por átomos de Si u O se observó mediante FTIR, el pico Si-O stretching tiene un corrimiento a menor frecuencia al añadir o incrementar el flujo de amonio. El reemplazo de átomos también se observó en los espectros de RBS. No está claro que otro tipo de defecto puede existir además de los mencionados anteriormente. Debido a que ésta banda también aparece en las películas de SRO sin nitrógeno añadido, es posible que la emisión de la banda sea una combinación de defectos E' y defectos relacionados con N.

La emisión de 650nm podría ser asignada al centro de hueco de oxígeno no puenteado (NBOHC, non-bridging oxygen hole center), debido a la longitud de onda de emisión.

Estudios de Electro luminiscencia (EL) en películas de SRO con los mismos excesos de silicio al de este trabajo exhiben una banda de emisión similar a estos resultados en picos centrados a 450, 500, 550, y 640 nm [28]. Este tipo de defectos existen en el SRO, los cuales solo son excitados con electrones de alta energías (CL) o con altas corrientes (EL).

Existen diferentes explicaciones de la emisión del SRO en el rojo y cercano infrarrojo. Sin embargo hasta ahora no ha sido comprendido por completo y actualmente se encuentra bajo intenso debate. Entre los principales modelos

propuestos se encuentra el de confinamiento cuántico de los nanocristales de silicio, en donde la emisión está dada como una recombinación de banda radiativa de pares electro hueco que están confinados dentro de los nanocristales de silicio [43, 44]. En otro modelo relaciona la emisión con la presencia de defectos en la interfase de SiO_2/Si nc [45, 46].

Sin embargo, en el SRO solo se han logrado observar nanocristales en películas con exceso de silicio mayor de 11% (Ro >10), y éstas películas tienen una emisión débil tanto de FL como de CL. Sin embargo, las películas con menor exceso de silicio (Ro20 y 30), en las que no se han observado nanocristales, tienen eficiente emisión de FL y CL. Mediante TEM no se han observado nanocristales, sin embargo en los espectros de Si2p de XPS es evidente la existencia de nano-aglomerados de Si en películas con exceso de silicio pobre (Ro20 y 30).

Cuando los nano-aglomerados de silicio son muy pequeños, la interfase Si/SiO juega un papel importante debido al gran estrés que existe en la interfase donde se forman estados localizados alrededor del aglomerado. El tamaño y densidad de los aglomerados dependen del exceso de silicio y del TT. Por lo tanto se supone que en SRO_{30} existen aglomerados de menor tamaño que en Ro20 y 10, por lo que se tiene un mayor número de defectos alrededor del aglomerado, lo que hace que se produzca una emisión de mayor intensidad. En cambio, en Ro20 y 10 el tamaño del aglomerado es más grande por lo que el estrés de la interfase será menor entonces existirá una menor densidad de defectos. Por lo tanto la emisión está asociada a interacciones entre el aglomerado de Si de tamaño menor de 2 nm y defectos.

La densidad de defectos creados alrededor del aglomerado puede tener estados de recombinación radiativa y no radiativa y su densidad puede variar con el tamaño del aglomerado. En el SRO existe un tamaño de aglomerado óptimo, que está relacionado con Ro=30 (exceso de silicio de ~5%) con TT a 1100ºC por 180 min. Con la hidrogenación se demostró la existencia de los estados de recombinación no radiativa, lo cuales son pasivados con el H, lo que hace que los estados radiativos emitan de manera más eficiente.

Al agregar nitrógeno en las películas de SRO, la emisión Foto luminiscente disminuye considerablemente y tiene corrimiento de longitud de onda conforme se incrementa el flujo de NH_3. El N no permite el crecimiento óptimo de los aglomerados, esa es la razón por la que disminuye la emisión cuando se agrega 1% NH_3. Y el corrimiento a menores longitudes de onda, se debe a que cuando se agrega amonio en un flujo mayor a 4%, se crean defectos por la inclusión de N, éstos defectos se crean por el reemplazo de átomos de N por átomos de Si u O o ambos.

En [47] proponen que el ancho de banda prohibida es grande cuando el tamaño del aglomerado de silicio es pequeño, y entonces la diferencia de energías entre los defectos (estados localizados) y los aglomerados de silicio es lo suficientemente grande para producir emisión. Esto es similar al decaimiento par donador aceptor en un semiconductor cristalino. Por lo tanto, podemos asumir que el proceso de absorción y emisión en SRO están conectados con el decaimiento de electrones entre pares donador aceptor (estados localizados) dentro de la banda prohibida del óxido de silicio.

En resumen se propone que el SRO tiene una gran densidad de defectos que actúan como estados localizados, similar a los estados donador aceptor, que se encuentran dentro de una matriz de óxido de silicio y que el mecanismo de emisión es por decaimiento par donador aceptor. Se lograron identificar algunos de los defectos, como son vacancia neutrales de oxígeno, centros E', defectos intersticiales, NBOHC y defectos creados por los aglomerados de silicio de tamaño menor de 2nm.

Referencias

[1] Stephen A. Campbell. "The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication". University of Minnesota. New York Oxford. Oxford University Press ,1996

[2] F. Ay, A. Aydinli "Comparative investigation of hydrogen bonding in silicon based PECVD grown dielectrics for optical waveguides" Optical Materials 26 (2004) 33-36.

[3] P. G Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, "Infrared spectroscopic study of SiOx films produced by plasma enhanced by chemical vapour deposition", J. Vac. Sci. Techno., A4, 689 (1986).

[4] Minoru Nakamura, Yasuhiro Mochizuki, and Katsuhisa Usami, "Infrared, Raman, and X-ray Diffraction Studies of Silicon Oxide Films formed from SiH4 and N2O Chemical Vapor Deposition", J. Electrochem. Soc., Vol. 132, No. 32, pags. 482-488, april 1985.

[5] Tomonari Morioka, Seiji Kimura, Noritoshi Tsuda, Chihiro Taito, Yoshio Saito and Chiyoe Koike, "Study of the structure of silica film by infrared spectroscopy and electron diffraction analyses" Mon. Not. R. Astron. Soc., Vol 299, pp. 78-82, 1998.

[6] Pereyra, Alayo "On the nitrogen and oxygen incorporation in plasma enchanced chemical vapor deposition SiOxNy films", Thin solid Films 402 (2002) 154-161.

[7] Benmessaoud Ali, "Caracterización de subóxidos de silicio obtenidos por la técnica PECVD mediante espectroscopía infrarroja" Departamento de Física, Universidad Autónoma de Barcelona, Diciembre 2001, 75-93.

[8] Alberto Luna López, "Investigación de las características estructurales, ópticas y eléctricas del SRO para su posible aplicación a dispositivos", Tesis de Doctorado INAOE, Enero 2007

[9] Fabio Iacona, Giorgia Franzo, and Corrado Spinella, J. Appl. Phys., (2000), vol.87, p.1295.

[10] M. Ribeiro, I. Pereyra, M.I. Alayo, "Silicon rich silicon oxynitride films for photoluminescence applications", Thin Solid Films 426 (2003) 200–204.

[11] A. Morales, J. Barreto, C. Domınguez, M. Riera, M. Aceves, J. Carrillo, "Comparative study between silicon-rich oxide films obtained by LPCVD and PECVD", Physica E (2007) Low-dimensional Systems and Nanostructures, Vol 38, April 2007, pp. 54-58

[12] Haruhiko Ono, Taeko Ikarashi, Yoshinao Miura, "Bonding configurations of nitrogen absorption peak at 960 cm-1 in silicon oxynitride films". Appl. Phys. letters, Vol. 74, Num. 2, pp. 203-205, 1999.

[13] E. Dehan a, P. Temple-Boyer a, R. Henda a, J.J. Pedroviejo b, E. Scheid, "Optical and structural properties of SiO, and SiN, materials",Thin Solid Films 266 (1995) 14-19

[14] Y. Q. Wang, W. D. Chen, X. B. Liao and Z. X. Cao,"Amorphous silicon nanoparticles in compound films grown on cold substrates for high-efficiency photoluminescence", Nanotechnology 14 (2003) 1235–1238

[15] P. Bruesch, Th. Stockmeier, F. Stucki and P. A. Buffat, "Physical properties of semi-insulating polycrystalline silicon. 1.Structure, electronic properties, and electrical conductivity", J. Appl. Phys. 73 (II), 1 June 1993

[16] D.-Q. Yang, Jean-Numa Gillet, M. Meunier, and E. Sacher, "Room temperature oxidation kinetics of Si nanoparticles in air, determined by x-ray photoelectron spectroscopy", Journal Of Applied Physics 97, 024303 (2005)

[17] Leonid Khriachtchev, Sergei Novikov, Jouko Lahtinen, "Thermal annealing of Si-SiO2 materials: Modification of structural and photoluminescence emission properties Journal Of Applied Physics Volume 92, Number 10 15 November 2002

[18] Y. Liu, T. P. Chen, Y. Q. Fu, M. S. Tse, J. H. Hsieh, P. F. Ho and Y. C. Liu, "A study on Si nanocrystal formation in Si-implanted SiO2 films by x-ray photoelectron spectroscopy", J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) L97–L100 PII: S0022-3727(03)60880-6

[19] R. Alfonsetti, L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi and S. Santucci, "XPS studies on SiO, thin films", Applied Surface Science 70/71 (1993) 222-225

[20] F. G. Be and L. Ley, Photoemission study of SiO, (O 2 x 5 2) alloys", Physical review b volume 37. Number 14 15 May 1988-1

[21] Herbert R. Philipp, "optical and bonding model for non-crystalline siox and sioxny materials", Journal Of Non-Crystalline Solids 8--10 (1972) 627--632

[22] D. Berman, M. Aceves, A. Gallegos, A. Morales, L.R. Berriel, J. Carrillo, F. Flores, C. Falcony, C. Dom´ınguez, A. Llobera, M. Riera, J. Pedraza, Silicon excess and thermal annealing effects on the photoluminescence of SiO2 and silicon rich oxide super enriched with silicon implantation, Phys. Stat. Sol. C 1 (S1) (2004) S83–S87.

[23] A.N. Trukhin, H.-J. Fitting, T. Barfels, A. von Czarnowski, "Cathodoluminescence and IR absorption of oxygen deficient silica - influence of hydrogen treatment", Journal of Non-Crystalline Solids 260 (1999) 132-140

[24] Chang-Ming Chen, H.C. Pan, D.Z. Zhu, J. Hu, M.Q. Li, "Cathodoluminescence and ion beam analysis of ion-implanted combinatorial materials libraries on thermally grown SiO2", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 159 (1999) 81-88

[25] T. Inokuma, Y. Kurata, S. Haseqawa, "Cathodoluminescence properties of silicon nanocrystallites embedded in silicon oxide thin films", Journal of Luminescence 80 (1999) 247-251

[26] M. Goldberg, H.-J. Fitting, A. Trukhin, "Cathodoluminescence and cathodoelectroluminescence of amorphous SiO2 films", Journal of Non-Crystalline Solids 220 (1997) 69-77

[27] T.M. Piters, M. Aceves-Mijares, D. Berman-Mendoza, L.R. Berriel-Valdos, J. A. Luna-López, "Dose dependent shift of the TL glow peak in a Silicon Rich Oxide film" Por publicarse en la Revista Mexicana de Física.

[28] Alfredo Morales, Correlation between optical and electrical properties of materials containing nanoparticles, PhD Thesis, Universidad Autónoma de Barcelona (2008).

[29] W. A. Lanford, M. J. Rand. "The hydrogen content of plasma deposited silicon nitride". J. Appl. Phys., Vol.49 (4), 1978, 2473-2477.

[30] D. V. Tsu, G. Lucovsky, M. J. Manzini. "Local atomic structure in thin films of silicon nitride and silicon diimide produced by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition". Phys. Rev. B, Vol. 33, Num.10, pp.7069-7076, 1986.

[31] Z. Yin and F. W. Smith "Optical dielectric function and infrared absorption of hydrogeneated amorphous silicon nitride films: Experimental results and effective-medium approximation analysis" Physical Review B, Vol 42, Num. 6, August 1990.

[32] R. Ambrosio, A. Torres, A. Kosarev, M. Landa and A. Heredia "Effect of the hydrogen content in the optical properties and etching of silicon nitride films deposited by PECVD for uncooled microbolometers" Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 862, 2005 Materials Research Society.

[33] A. Wilkinson, R. Elliman, Passivation of Si nanocrystals in SiO2: Atomic versus molecular hydrogen, Appl. Phys. Lett 83, pp.5512 (2003).

[34] M. Bedjaoui, B. Despax, M. Caumonta, C. Bonafos, "Si nanocrystal-containing SiOx (x < 2) produced by thermal annealing of PECVD realized thin films", Materials Science and Engineering B 124–125 (2005) 508–512

[35] V.A. Gritsenko, Yu. G. Shavalgin, P.A. Pundur, H. Wong, W.M. Lau, "Cathodoluminescence and Photoluminescence of amorphous silicon oxynitride", Microelectronics Reliability 39 (1999) pp. 715-718

[36] Hans-Joachim Fitting "Can we make silica luminescent?", Optical Materials, v. 31, iss. 12, p. 1891-1893.

[37] M. Cervera, M.J. Hernández, P. Rodriguez, J. Piqueras, M. Avella, M.A. Gonzalez, J. Jimenez "Blue-cathodoluminescent layers synthesis by high-dose N+, C+ and B+ SiO2 implantation" Journal of Luminescence 117 (2006) 95–100

[38] A.N. Nazarov, I.N. Osiyuk , S.I. Tiagulskyi, V.S. Lysenko, I.P. Tyagulskyy, V.N. Torbin, V.V. Omelchuk, T.M. Nazarova, L. Rebohle, W. Skorupa, Electrical and light-emitting properties of silicon dioxide co-implanted by carbon and silicon ion, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2009. V. 12, N 1. P. 98-104.

[39] H.-J. Fitting, T. Barfels, A.N. Trukhin, B. Schmidt, Cathodoluminescence of crystalline and amorphous SiO2 and GeO2, Journal of Non-Crystalline Solids 279 (2001) 51-59

[40] H. J. Fitting, T. Barfels, A.N. Trukhin, B. Schmidt, A. Gulans, A. von Czarnowski, "Cathodoluminescence of Ge+, Si+, and O+ implanted SiO_2 layers and the role of mobile oxygen in defect transformations", Journal of Non-Crystalline Solids 303 (2002) 218–231

[41] M.V. Zamoryarskaya, V.I. Sokolov, V. Plotnikov, Cathodoluminescence study of Si/SiO2 interface structure

[42] Ragnar Kiebach, Zhenrui Yu, Mariano Aceves-Mijares, Jinhui Du, Dongcai Bian, Rosa López-Estopier, Jesús Carrillo-Lopez, Gabriel Juárez-Diaz, Javier Martinez Juarez, "Controlling the Size and Density of Silicon Nanostructures by Incorporation of Nitrogen", Journal of Solid State Chemistry, 2008.

[43] X. Y. Chen, Y. Lu, L. Tang, Y. Wu, B. Cho, X. Xu, J. R. Dong, and W. D. Song, "Annealing and oxidation of silicon oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition", J. Appl. Phys. 97, 014913-1 (2005).

[44] F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, S. Boninelli, and F. Priolo, "Formation and evolution of luminescent Si nanoclusters produced by thermal annealing of SiOx films", J. of Appl. Phys. 95 (7), 3723 (2004).

[45] T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita, and N. ltoh, "Visible photoluminescence in Si+-implanted silica glass", J. Appl. Phys. 75 (12), 7779 (1994).

[46] H. Z. Song, X. M. Bao, N. S. Li, and J. Y. Zhang, "Relation between electroluminescence and photoluminescence of Si1-implanted SiO2", J. Appl. Phys. 82 (8), 4028 (1997).

[47] A. Morales-Sanchez, J. Barreto, C. Dominguez-Horna, M. Aceves-Mijares, J.A. Luna-Lopez, "Optical characterization of silicon rich oxide films", Sensors and Actuators A 142 (2008) 12–18

Capítulo 5

Modelo de emisión del SRO

En este capítulo se describe la obtención de la distribución de estados de energía que se obtuvieron a partir de los resultados experimentales. Se considera que el decaimiento de donador a aceptor (Donor Acceptor Decay, DAD) es el mecanismo de emisión del SRO. El DAD es característico de semiconductores cristalinos, y el SRO no es cristalino y no es un semiconductor. Sin embargo, debido a sus propiedades eléctricas y ópticas, la banda prohibida del SRO es conceptualizada como la de un material cristalino, y entonces el mecanismo de emisión como DAD se puede aplicar como se ha propuesto anteriormente [1, 2, 3]. Se obtuvo una estimación de energías donador aceptor relacionando los resultados de CL y PL de las películas de SRO, y se comprobó que la atracción coulómbica entre los estados es despreciable.

5.1. Determinación de los estados de energía de la emisión de decaimiento donador aceptor en el SRO

Las muestras de SRO-LPCVD analizadas en este trabajo han mostrado una eficiente emisión de FL, sin embargo no existe ningún corrimiento de longitud de onda con la variación del tamaño del nanocristal. En SRO con gran exceso de silicio (mayor que 10%), se han encontrado nanocristales de ~ 9 nm, y conforme el exceso de silicio disminuye la densidad y tamaño de los nanocristales y los defectos tienden a predominar hasta que ya no existen nanocristales (~ 5.5% exceso de silicio) [4]. La muestras con ~ 5.5% de exceso de silicio presenta la más alta emisión de FL a pesar de que no se han observado nanocristales en este tipo de películas, y en muestras con

mayor exceso de silicio que 10% donde son ricos en nanocristales, las emisión de FL es débil [13].

Es bien conocido que el SRO con bajo exceso de silicio puede atrapar más carga y tiene menos conductancia que el SRO con mayor exceso de silicio [15]. También es conocido que un solo electrón puede ser atrapado o liberado en las trampas [5]. Por lo tanto, el modelo de DAD supone que el efecto de los componentes es que producen estados energéticos en la banda prohibida del SiO_x, y estos estados pueden atrapar electrones bajo condiciones cuasi estáticas en oscuridad. Bajo iluminación, los estados de energía cambian debido a la excitación de electrones, los electrones excitados se moverán a estados energéticos mayores y entonces decaerán a estados de menor energía, similar al decaimiento de los pares aceptor-donador en un semiconductor cristalino. En [6], los autores proponen que en el SRO-LPCVD la emisión puede asociarse a la interacción de aglomerados de silicio de menor tamaño de 2nm y defectos. También proponen que la banda prohibida es grande cuando el tamaño del nanocristal es pequeño, entonces la diferencia de energía entre el nanocristal y los defectos (estados localizados) es suficiente para producir emisión. También, en [7] estudiaron nanocristales de diferentes tamaños, en el estudio de la estructura electrónicas usaron tres regímenes de confinamiento: confinamiento débil, intermedio y fuerte. En el confinamiento fuerte se afirma que en pequeños nanocristales la interacción coulómbica es significativa, y que la emisión es entre niveles de tamaño cuántico de las bandas de conducción y de valencia. La ecuación propuesta para determinar la emisión es prácticamente la misma que se utiliza para DAD. Estos hechos refuerzan la propuesta de emisión como DAD en el SRO.

Para realizar una primera aproximación del modelo, se tomaron en cuenta los resultados experimentales de las películas con mayor emisión. En la Figura 5.1 se muestra los resultados experimentales de CL y PL para SRO_{30} con TT a 1100ºC en ambiente nitrógeno por 180 minutos. Como se puede ver, las máximas emisiones se encuentran centradas a ~1.75 eV y ~2.71 eV para FL y CL respectivamente. La emisión de CL es asimétrica y se extiende desde 1.6 a 3.1 eV. Esta diferencia es debido a que la FL es producida por fotones de menor energía que los electrones de

CL. Cuando los fotones o electrones del cátodo excitan a los electrones en el SRO a estados de energía mayores después de algún proceso de relajación, algunos electrones decaen a los estados menores (o aceptores) produciendo emisión de luz. Si la energía de excitación es menor, tal como en el caso de FL, la energía de emisión es menor. Sin embargo, si la energía de excitación es mayor como en el caso de CL, la energía de emisión es mayor. Pero en ambos acaso la energía de emisión es menor a la energía de excitación. Esto se confirma experimentalmente en la Figura 5.1

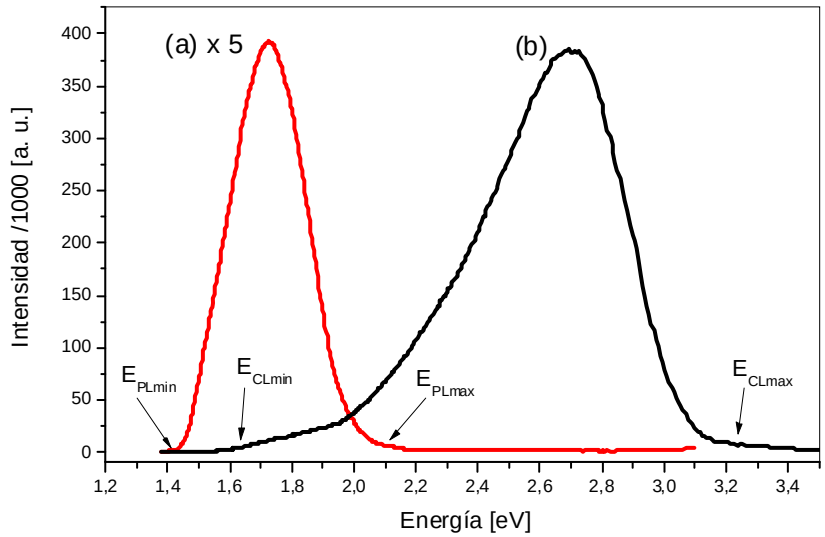


Figura 5.1. Resultados experimentales de las muestra de SRO (a) PL y (b) CL.

Suponiendo que la emisión de CL y FL son consecuencia de la recombinación de electrones excitados de los estados donadores a los aceptores en el SRO, entonces las ecuaciones (5.1) y (5.1') pueden definirse para FL y CL respectivamente [8]:

$$E_{PL} = E_g - (E_d + E_a)_{FL} + \frac{q^2}{4\pi\varepsilon r} \qquad (5.1)$$

$$E_{CL} = E_g - (E_d + E_a)_{CL} + \frac{q^2}{4\pi\varepsilon r} \qquad (5.1')$$

Donde, $E_{CL,\ FL}$ son los picos de emisión para CL y FL, respectivamente; E_d y E_a son las energías del par donador aceptor y ε es la constante dieléctrica. El último término surge de la interacción coulómbica de los portadores y depende de la separación del par r. Entonces, la energía de la emisión de recombinación donador-aceptor depende de la separación del par, r [9].

Dado que el SRO emite cuando es excitado tanto con fotones y electrones, suponemos que los centros de emisión son los mismos sólo que excitados con energía diferente. Entonces, los estados energéticos difieren sólo por una constante multiplicativa; es decir, las emisiones de CL y FL difieren de un número de multiplicación, n. Ahora, la ecuación (5.1') puede escribirse como:

$$E_{CL} = E_g - (E_d + E_a)_{CL} + \frac{q^2}{4\pi\varepsilon r} = E_g - n(E_d + E_a)_{FL} + \frac{q^2}{4\pi\varepsilon r} \qquad (5.2)$$

Debido a que CL emite fotones más energéticos que FL entonces $(E_d+E_a)_{CL}$ debe ser menor que $(E_d+E_a)_{FL}$, entonces n < 1.

De la ecuación (5.1) y (5.2):

$$E_{CL} = E_g - n\left(Eg - E_{FL} + f\right) + f \qquad (5.3)$$

Donde *f* se define como

$$f = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon r} \qquad (5.4)$$

De la ecuación (5.3), se puede obtener *f*, y *r* de la ecuación (5.4). Usando la constante dieléctrica de SRO_{30} = 0.39 pF/cm [10, 11] e iterando la ecuación (5.2) es posible encontrar n. Entonces, se encontró que la contribución de *f* a la energía de emisión se puede despreciar. Esto es porque el único valor de *r* que produce energía suficiente para contribuir significativamente a la emisión está relacionada con valores de *r* más pequeños que los de la distancia interatómica del silicio. Por ejemplo, si f=1.69 eV, r debe ser 0.19 nm.

Por lo tanto, la ecuación 6.1 y 6.1' se puede reducir:

$$E_{PL} = E_g - (E_d + E_a)_{FL} \qquad (5.5)$$

$$\mathrm{E_{CL}} = \mathrm{E_g} - (\mathrm{E_d} + \mathrm{E_a})_{\mathrm{CL}} \qquad (5.5')$$

Ahora es posible calcular la energía de los estados en la banda prohibida (gap). Por ejemplo, para los picos de emisión de FL y CL, usando E_{CL}=2.71 eV y

E_{FL}=1.75 eV, y el ancho de banda óptico (E_g=3.9 eV) [12], el respectivo diagrama de bandas se muestra en la Figura 5.2 suponiendo una distribución simétrica. Este diagrama representa en una manera simple los DAP (Pares Donador Aceptor o Donor Acceptor Pair) para la máxima emisión en FL y la máxima emisión en CL.

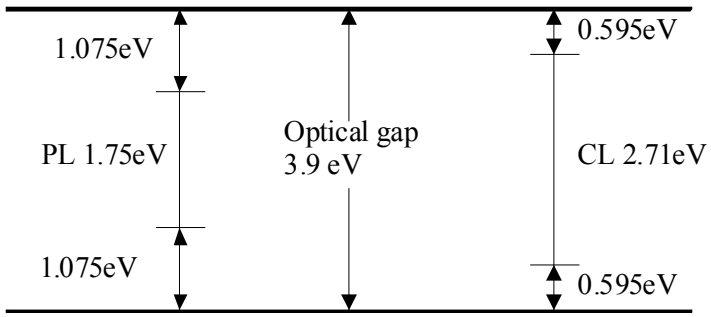


Figura 5.2. Diagrama de bandas para CL y PL, los niveles aceptor donador son estimados de los picos máximos de emisión. No se muestran los centros de recombinación no emisivos.

El rango total de energías de E_d y E_a pueden calcularse usando todo el rango de emisión para FL y CL, como se muestra en la Figura 5.1. E_a y E_d se calculan suponiendo que los centros son simétricos. Por lo tanto para las energías de emisión máximas y mínimas: $|E_{amin}|=|E_{dmin}|$ y $|E_{amax}|=|E_{dmax}|$. Usando la ecuación (5.5) y (5.5') tenemos:

$$E_{d\min} = E_{a\min} = \frac{E_g - E_{L\max}}{2} \qquad (5.6)$$

$$E_{d\max} = E_{a\max} = \frac{E_g - E_{L\min}}{2} \qquad (5.6')$$

Donde E_{Lmin} y E_{Lmax} es la mínima y máxima energía luminiscente en el espectro de FL. Entonces para FL, los donadores están distribuidos en un rango de energía de 0.9-1.25 eV debajo de la banda de conducción; y los aceptores están distribuidos en un rango de energía de 0.9-1.25 eV por encima de la banda de valencia, como se muestra en la Figura 5.3 (a). Este es el rango de energía de los defectos (donadores y aceptores) que involucran la emisión de FL. Y para CL los E_d están distribuidos de 0.3 eV a 1.2 eV debajo de banda de conducción y para E_a de 0.3 a 1.2 eV por encima de la banda de valencia, como se muestra en la Figura 5.3 (b).

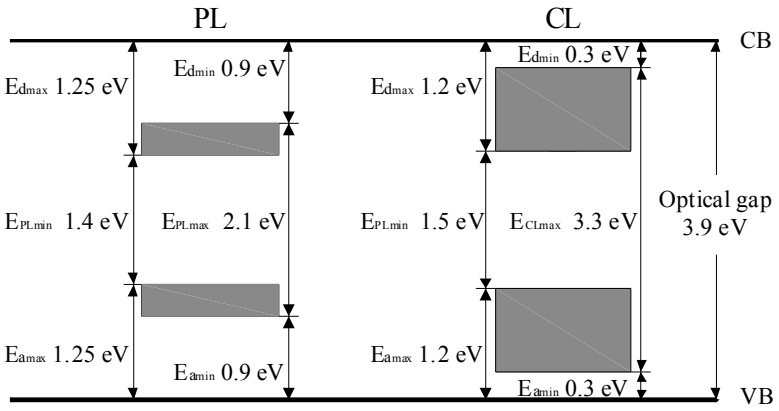


Figura 5.3. Rango de energía de donadores y aceptores de PL y CL.

5.2. *Distribución de DAP*

Los espectros de CL y FL de la Figura 5.1 se pueden descomponer en componentes gausianas como se muestra en la Figura 5.4. Por lo tanto los espectros se pueden representar como sigue:

$$I(E) = \sum_{i=1}^{n} I_i e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{E-\mu_i}{\sigma_i}\right)^2} \qquad (5.7)$$

Donde, E es energía, I es la intensidad del pico de emisión, μ es el promedio de la energía de emisión, σ es la desviación estándar y n es el número de deconvolución de los espectros de FL y CL. El mejor ajuste requiere n=3 y 5 para FL y CL, respectivamente como se muestra en la Figura 5.4. La distribuciones 1 a 3 están relacionadas con el rango de emisión de FL, y las distribuciones 3 a 7 al rango de CL.

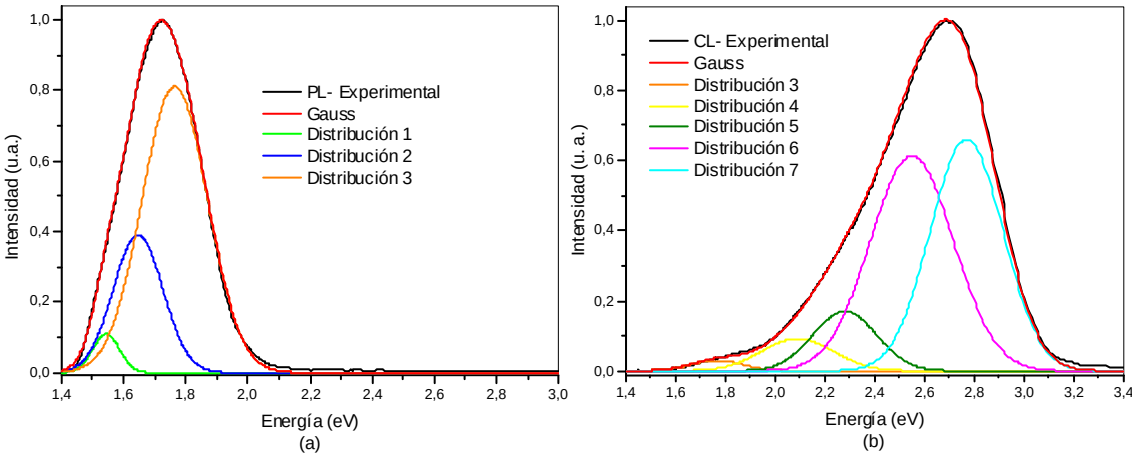


Figura 5.4. Espectros experimentales y ajuste gaussiano de (a) PL y (b) CL

Del ajuste de las curvas se tomaron los valores μ_i, σ_i y I_i para FL y CL. La intensidad total de *I(E)* (ecuación 6.7) para CL y FL se normalizaron a 1. La distribución 3 para ambas (CL y FL) tiene el mismo μ y σ, la única diferencia es la intensidad. Por lo tanto la emisión centrado a 1.76 eV (Distribución 3) comparte el mismo centro de emisión para CL y FL. Sin embargo la intensidad relativa de ésta distribución es significantemente menor en CL debido a la alta cantidad de centros que emiten a mayor energía en CL. Las Distribuciones 1 y 2 de FL centradas a 1.54 y 1.64 eV respectivamente no se pueden observar en CL, podría ser porque la mayoría de los electrones excitados decaen principalmente en la parte de alta energía en el espectro de emisión. Por lo tanto, la distribución 3 de CL y FL será considerada como la misma. La intensidad de la distribución 1 y 2 será proporcional a la distribución 3 y sus valores finales se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. μ_i, σ_i and I_i of SRO_{30}.

SRO			
Distribución (*i*)	**μ_i (*eV*)**	**σ_I (*eV*)**	**I_i**
1	1.54	0.043	0.004
2	1.64	0.08	0.0144
3	1.76	0.105	0.03
4	2.09	0.145	0.092
5	2.28	0.128	0.17
6	2.55	0.167	0.613
7	2.77	0.146	0.66

Suponiendo que los aceptores y donadores tienen distribuciones simétricas la ecuación (5.1) puede expresarse:

$$E = E_g - (E_a + E_d) = E_g - 2E_z,$$

O

$$E_z = \frac{E_g - E}{2} \qquad (5.8)$$

donde E_z=E_d=E_a. Esto significa que solamente consideramos la recombinación entre donadores a E_z de la banda de conducción y aceptores a energía E_z de la banda de valencia. E_g es la energía de la banda prohibida y E es la energía de emisión.

Una vez que E_z es conocida, el promedio de las distribuciones de estados puede calcularse suponiendo que los aceptores y donadores tienen una distribución simétrica con la misma variación, es decir, la misma desviación estándar para cada componente como se muestra en la Tabla 5.1.

$$\mu_{zi} = \frac{E_g - \mu_i}{2} \qquad (5.9)$$

donde μ_i es conocida y se puede obtener de la Tabla 5.1.

Entonces, la distribución relativa total de donadores y aceptores es

$$D_{DAP}(E) = \sum_{i=1}^{n} I_i e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{E-\mu_{zi}}{\sigma_i}\right)^2} \qquad (5.10)$$

Para obtener la distribución de aceptores (o donadores), se obtiene la distribución de cada *i* y después la sumatoria da la distribución total de aceptores (o donadores), como se muestra en la Figura 5.5.

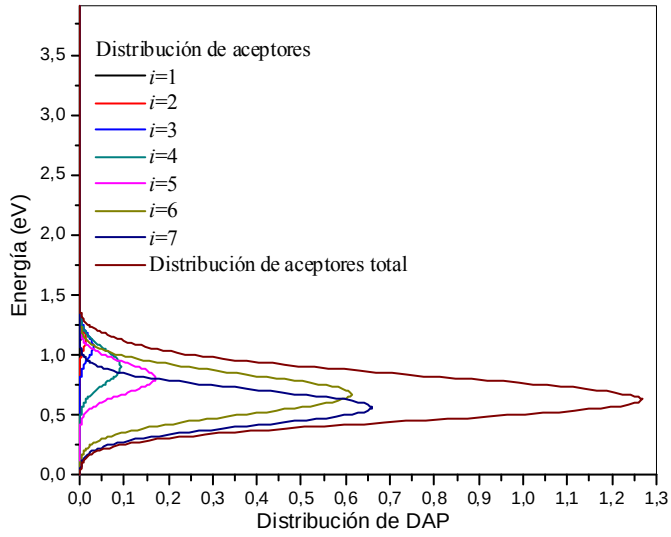


Figura 5.5. Distribución de aceptores del SRO.

La Figura 5.6 muestra la distribución total de aceptores y donadores SRO_{30} usando la ecuación (5.10). En general, la intensidad de luminiscencia incrementa conforma la concentración de los centros luminiscentes (DAP) incrementan.

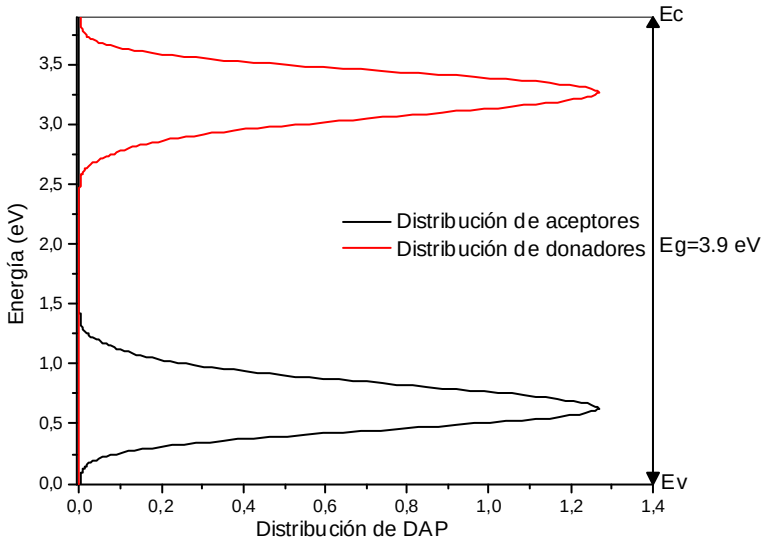


Figura 5.6. Distribución de donadores y aceptores del SRO.

Referencias

[1] A. Morales, J. Barreto, C. Dominguez, M. Riera, M. Aceves, J. Carrillo, "Comparative study between silicon-rich oxide films obtained by LPCVD and PECVD", Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, Vol 38, April 2007, pp. 54-58.

[2] D. Berman, M. Aceves, A. Gallegos, A. Morales, L. R. Berriel, J. Carrillo, F. Flores, C. Falcony, C. Domínguez, A. Llobera, M. Riera, and J. Pedraza "Silicon excess and thermal annealing effects on the photoluminescence of SiO2 and silicon rich oxide super enriched with silicon implantation", phys. stat. sol. (c) 1, No. S1, S83– S87 (2004).

[3] Zhenrui Yu, Mariano Aceves, A. Luna-López, Enrique Quiroga, R. López-Estopier; "Focus on Nanomaterials Research"; Chapter 8 "Photoluminescence and single electron effect of nanosized silicon materials", Nova Science Publishers, 2006, ISBN: 1-59454-897-8.

[4] Zhenrui Yu, Mariano Aceves, A. Luna López, Jinhui Du and Dongcai Bian, "Formation of silicon nanoislands on crystalline silicon substrates by thermal annealing of silicon rich oxide deposited by low pressure chemical vapour deposition", Nanotechnology Vol. 17, p. 4962-4965, 2006.

[5] Zhenrui Yu, Mariano Aceves, Jesus Carrillo, "New experimental observations of single electron trapping properties of Si nanoclusters in SRO obtained by LPCVD", Materials Science in Semiconductor Processing 7 (2004) 45–50.

[6] A. Morales-Sanchez, J. Barreto, C. Domınguez-Horna, M. Aceves-Mijares, J.A. Luna-Lopez, "Optical characterization of silicon rich oxide films", Sensors and Actuators A 142 (2008) 12–18

[7] Clemens Burda,Xiaobo Chen, Radha Narayanan and Mostafa A "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes". El-Sayed, 1025 Chem. Rev. 2005, 105, 1025-1102

[8] Yacobi B. G., Holt D. B. "Cathodoluminescence Microscopy of inorganic solids", 1990, Plenum Press.

[9] J. Pankove, "Optical Processes in semiconductors", Dover Publications, 1971.

[10] M. Aceves, C. Falcony, J.A. Reynoso, W. Calleja And R.Pérez, "New Experimental Observations on The Electrical Characteristics Of The Al/Sro/Si Diode, and Annealing Effects", Material Science In Semiconductor Processing, Vol. 2, Pp. 173-183, 1999.

[11] M. Aceves, C. Falcony, A. Reynoso-Hernandez, W. Calleja, A. Torres, "The conduction properties of the silicon/off-stoichiometry-SiO2 diode", Solid-State Electronics, Volume 39, Issue 5, May 1996, Pages 637-644.

[12] J. A. Luna-López, M. Aceves-Mijares, O. Malik, "Absorption Spectra of Silicon Rich Oxide Films with Different Annealing Time to be Used in Optical Sensor", Proceedings Ibersensor, ISBN: 9974-0-0337-7, p. 1/5, 2006.

Conclusiones

Se utilizaron diferentes técnicas para comprobar el exceso de silicio en las películas de SRO, SRO-H y SRO-N, entre las cuales se encuentra elipsometría, RBS, FTIR y XPS. El análisis de FTIR mostró la presencia de H y N y mediante XPS y RBS se demostró la presencia de N con un perfil relativamente bajo. De los resultados de FTIR se dedujo que la separación de fase se lleva a cabo después del TT debido al desplazamiento de la banda de Si stretching para todas las muestras (SRO, SRO-H y SRO-N) y se corroboro mediante XPS con el incremento de Si^{0+} de las películas después de TT. Lo que implica la formación de aglomerados en las películas de SRO incluso las de menor exceso de silicio.

Las muestras con menor exceso de silicio tienen eficiente emisión de FL y CL (~4 at.% de exceso de silicio). Sin embargo, la emisión luminiscente es deficiente cuando el exceso de silicio es 12.7 at.% (Ro=10); es decir, en películas donde se encontró una gran cantidad de nanocristales de silicio de un tamaño promedio de ~9 nm. Además, no existen corrimientos significativos de longitud de onda de emisión con el tamaño de los nanocristales. La longitud de onda de emisión depende de la fuente de excitación y del exceso de silicio del SRO. Sin embargo se comprobó que la CL modifica los estados de emisión del SRO, incluso con bajas energías de excitación.

La emisión es principalmente consecuencia de defectos creados por el exceso de silicio en el SRO, tales como centros relacionados con vacancias de oxígeno (Oxygen deficiency centres, ODC), Defectos E'δ, y Centros de oxígeno no enlazados (non-bridging oxygen hole centres, NBOHC). La emisión en el rojo y cercano infrarrojo es debido a al menos tres diferentes mecanismos de emisión, los cuales están relacionado con los aglomerados de silicio y defectos. La recombinación

radiativa de los centros de emisión que componen el SRO depende fuertemente de la fuente de excitación.

La hidrogenación es un efectivo pasivador de defectos no radiativos, lo que hace que la emisión del SRO sea más eficiente. El Nitrógeno añadido en las películas introduce defectos, los cuales fueron observados mediante CL, que apagan algunas bandas luminiscentes y hace que aparezcan otras nuevas. Además la inclusión de N reduce la probabilidad de aglomeración del Si

Se asume que el SRO es un material que está compuesto por diferentes defectos creados por el exceso de silicio y que actúan como centros de emisión en una matriz de SiO, y que el modelo de emisión de DAD es válido para el SRO-LPCVD. Se encontró que la contribución de la interacción coulómbica con la emisión luminiscente es despreciable. A partir de los resultados experimentales de Fotoluminiscencia y Cátodo luminiscencia se obtuvo la estimación de energías y distribución de donador y aceptor. Se encontró que la emisión de los pares donador aceptor depende de la fuente de excitación y que la cátodoluminiscencia excita estados electrónicos de mayor energía debido a las altas energía de excitación.

Trabajo futuro

Mediciones de EPR (Electron Paramagnetic Resonante) para corroborar e identificar la presencia de defectos, tales como vacancias de oxígeno, centros E, entre otros.

Mediciones de CL con un mayor espectro de exceso de silicio, por ejemplo desde Ro=10 hasta Ro=50 con diferentes tiempos y temperatura de tratamiento térmico para comprobar los resultados mostrados en este trabajo.

Realizar mediciones de FL antes y después del cátodo excitación, después realizar TT a altas temperaturas y volver a obtener FL, para observar si existe una recuperación de los estados de emisión.

Apéndice A

Depósito de películas de SRO

Se hace limpieza general a las obleas de silicio antes de realizar el depósito de SRO. A continuación se presenta el proceso de limpieza utilizado en el laboratorio de Microelectrónica del INAOE, el cual consiste principalmente de los siguientes pasos:

- Desengrasado General
    - Tricloroetileno,10 minutos en vibrador
    - Acetona, 10 minutos en vibrador
- Enjuague en agua desionizada
- Limpiezas RCA

Las limpiezas RCA-1 y RCA-2 se realizan a una temperatura de 80°C durante 17 minutos y se preparan con agua desionizada, peróxido de hidrógeno, hidróxido de amonio y ácido clorhídrico de la siguiente manera:

- **RCA-1**→ H_2O:H_2O_2:NH_4OH (5:1:1) →Su función es remover contaminación orgánica, algunos metales (Au, Ag, Cu, Ni, Cd, y Cr), y partículas.
- **RCA-2**→ H_2O:H_2O_2: HCl (6:1:1) →Su función es remover iones orgánicos, iones alcalinos, y metales pesados

- Grabado de óxido nativo en solución con agua y HF (10:1)
- Enjuague en súper Q y secado en centrífuga.

El procedimiento de depósito de todas las películas de óxido de silicio con exceso de silicio se llevó a cabo mediante la técnica de depósito químico en fase vapor a baja presión (LPCVD) a 720ºC. La relación entre los gases controla el exceso de silicio variando los flujos de silano (SiH_4) y óxido nitroso (N_2O). Esta relación está dada por:

$$Ro = \frac{N_2O}{SiH_4}$$

Las presiones parciales para cada gas se obtienen a partir de:

$$P_{SiH_4} = \frac{P_t}{\frac{Ro}{20}+1}$$

$$P_{N_2O} = Ro\frac{P_{SiH_4}}{20}$$

donde P_{SiH_4} es la presión parcial de silano diluido al 5% (ésta es la causa del factor 20 en las ecuaciones) en nitrógeno. P_{N_2O} es la presión parcial del óxido nitroso y P_t es la presión total.

Para hacer el depósito se calculan las presiones parciales dando un valor de Ro y una presión total. Durante el experimento se establece el flujo de cada uno de los gases por separado; una vez estabilizados se dejan fluir juntos. La presión total de los gases fluyendo simultáneamente siempre resulta ligeramente menor que la suma de las presiones parciales. Sin embargo ésta diferencia entre el Pt calculado y la experimental es siempre la misma para una Ro dada. En las siguientes tablas se muestra las presiones parciales utilizadas para cada gas individual, la presión total y tiempo de depósito que se utilizaron para cada uno de los grupos de muestras.

- ***Películas de SROx***

Se depositaron películas de Ro=30, 20 y 10 sobre obleas de silicio tipo n (100) con una resistividad en el rango de 2000 a 5000 Ω·cm. Por medio de elipsometría se obtuvieron grosores de 3200, 3500 y 2600 Å para Ro=30, 20 y 10 respectivamente. Después del depósito a la mitad de las muestras se le aplicó Tratamiento Térmico (TT) a 1100ºC por 180 minutos en ambiente de Nitrógeno.

Condiciones de depósito de las películas SRO_x.

Ro=30	Ro=20	Ro=10
[SiH_4] = 0.847 Torr	[SiH_4] = 1.07 Torr	[SiH_4] = 1.20 Torr
[N_2O] = 1.270 Torr	[N_2O] = 1.07 Torr	[N_2O] = 0.60 Torr
Tiempo = 90 minutos	Tiempo = 60 minutos	Tiempo = 35 minutos
Presión = 1.91- 1.96Torr	Presión = 1.91-1.95 Torr	Presión = 1.60-1.62 Torr

- ***Película de SRO_{20} para estudiar el efecto de la cátodo excitación.***

El objetivo de este experimento es estudiar el efecto de la cátodo excitación en los centros de emisión del SRO y observar sus cambios estructurales. Se depositaron películas de Ro=20 sobre substrato de silicio tipo n de baja resistividad (1-5 Ω·cm). Después del depósito se les aplicó un tratamiento térmico a 1100° C por 180 minutos en ambiente nitrógeno. Por medio de elipsometría se obtuvo un grosor promedio de 3200 Å. Para cada muestra se utilizó diferente energía de cátodo excitación. En la siguiente tabla se listan las condiciones de excitación que se le aplicó a las muestras.

Lista de las muestras, condiciones de fabricación y energía de cátodo excitación.

Id	*Ro*	*TT en N_2*	*Voltaje de aceleración*
B	20	1100°C 180 min	0 kV
B_2	20	1100°C 180 min	2.5 kV
B_5	20	1100°C 180 min	5 kV
B_{10}	20	1100°C 180 min	10 kV
B_{15}	20	1100°C 180 min	15 kV

- ***Películas de SROx-H***

El objetivo de este experimento es estudiar el efecto de la hidrogenación en películas de óxido de silicio rico en silicio depositadas por LPCVD. Se depositaron de películas SRO con Ro=10, 20 y 30 con grosores de ~1500 Å. A la mitad de las películas depositadas se les aplicaron Tratamientos Térmicos (TT) a 1100ºC por 180 minutos en ambiente nitrógeno. Después a la mitad de las muestras que se les aplicó TT y a la mitad de las que no fueron tratadas térmicamente se sometieron aun proceso de hidrogenación a 480ºC por 2 horas en N_2 (60%) + H_2 (40%). A continuación se listan las muestras y sus condiciones de fabricación.

Condiciones de depósito de las películas SRO_x-H.

Ro=30	Ro=20	Ro=10
[SiH_4] = 0.850 Torr	[SiH_4] = 1.056 Torr	[SiH_4] = 1.415 Torr
[N_2O] = 1.269 Torr	[N_2O] = 1.056 Torr	[N_2O] = 0.705 Torr
Tiempo = 90 minutos	Tiempo = 60 minutos	Tiempo = 30 minutos
Presión = 2.115 Torr	Presión = 2.117 Torr	Presión = 2.115 Torr

- ***Depósito de las películas de SROx-N***

Para obtener SRO con diferentes contenidos de nitrógeno se añadió NH_3 durante el depósito. Las cantidades de amonio deben ser lo suficientemente pequeñas para que la películas depositadas sigan siendo óxidos de silicio rico en silicio con pequeñas cantidades de nitrógeno. Se deben de obtener óxidos de silicio ricos en silicio con ciertos contenidos de nitrógeno; para esto se hace que el flujo de amonio sea el 1 y 4% de la presión total del flujo de silano (SiH_4) y óxido nitroso (N_2O). Se utilizaron obleas de silicio tipo n (100) con una resistividad en el rango de 2000 a 5000 Ω·cm como substrato.

Condiciones de depósito de las películas SRO_x-N.

Ro=30	Ro=20	Ro=10
[SiH_4] = 0.847 Torr	[SiH_4] = 1.07 Torr	[SiH_4] = 1.20 Torr
[N_2O] = 1.270 Torr	[N_2O] = 1.07 Torr	[N_2O] = 0.60 Torr
Tiempo = 90 minutos	Tiempo = 60 minutos	Tiempo = 35 minutos
0% NH_3		
Presión = 1.91- 1.96Torr	Presión = 1.91-1.95 Torr	Presión = 1.60-1.62 Torr
1% NH_3		
[NH_3] = 0.029 Torr	[NH_3] = 0.019 Torr	[NH_3] = 0.020 Torr
Presión = 1.91- 1.96Torr	Presión = 1.92- 1.97Torr	Presión = 1.61-1.63 Torr
4% NH_3		
[NH_3] = 0.095 Torr	[NH_3] = 0.090 Torr	[NH_3] = 0.082 Torr
Presión = 2.01- 2.05 Torr	Presión = 1.92-1.97 Torr	Presión = 1.66-1.68 Torr
10% NH_3		
[NH_3] = 0.24 Torr	[NH_3] = 0.22 Torr	[NH_3] = 0.18 Torr
Presión = 2.2-2.7 Torr	Presión = 2.0-2.6 Torr	Presión = 2.0-2.6 Torr

- ***Fabricación de SiO_2 térmico***

Se creció óxido de silicio térmico con el fin de obtener su espectro de CL. El óxido se creció térmicamente en un horno de oxidación a 1000 ºC, con una mezcla de gases de O_2 y TCE, sobre obleas de silicio tipo n (100) con resistividad 2-5 Ω ·cm. Después del depósito se realizó una aleación durante 30 min, en ambiente de nitrógeno. El grosor obtenido mediante elipsometría es de 636.2 Å.

Apéndice B

Cálculos de estequiometría del SRO

- ***Índice de refracción***

En [1] consideran SiO un material formado de una mezcla de silicio amorfo y dióxido de silicio. En donde obtienen el índice de refracción del Si y del SiO_2; n_{Si}= 4.0 y n_{SiO_2} =1.453. Se obtienen las fracciones volumétricas de ambas fases (Si y SiO2) de SiO. Entonces la razón O/Si se puede determinar de la siguiente ecuación en función del índice de refracción:

$$O/Si = x = \frac{-36n^4 + 536n^2 + 605}{22n^4 + 505n^2 - 370}$$

- ***FTIR***

Se puede hacer una comparación relativa con el óxido estequiométrico. Utilizamos el método propuesto por P. G. Pai et al [2, 3] y utilizado por otros autores [4, 5]. La banda que corresponde al modo de estiramiento del enlace Si-O, en los espectros de absorbancia IR de SiOx, tiene una dependencia lineal con la concentración (x) de oxígeno. En este método, la posición del pico (symetric stretching) del Si-O se utiliza para determinar el grado de contenido de oxígeno en las películas SiO_x empleando una simple relación.

$$\omega=940+67x \text{ (en cm}^{-1}\text{)}$$

Donde x es el contenido de oxígeno en SiOx y ω es la frecuencia del pico característico de Si-O-Si stretching.

El valor 940 cm^{-1} en la ecuación es aproximadamente la frecuencia del SiO stretching de la impureza de O en una red a-Si:H [6] y la pendiente de 67 indica la frecuencia para el SiO_2.

Referencias

[1] E. Dehan a, P. Temple-Boyer a, R. Henda a, J.J. Pedroviejo b, E. Scheid, Optical and structural properties of SiO, and SiN, materials, Thin Solid Films 266 (1995) 14-19

[2] A. P. G. Pai, S. S. Chao, and Y. Takagi, J. Vac. Sci. Technol. (A) 4, 689 (1986).

[3] P. G. Pai, S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technology, A4, 689 (1986).

[4] M. I. Alayo, I. Pereyra, W. L. Scopel, M. C. A. Fantini, Thin Solid Films 402, 154 (2002).

[5] F. Ay, A. Aydinli "Comparative investigation of hydrogen bonding in silicon based PECVD grown dielectrics for optical waveguides" Optical Materials 26 (2004) 33-36.

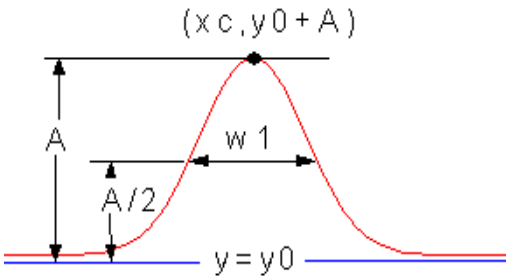
[6] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E Tyler and W. Czubatyj, Phys. Rev. B28, 3225 (1983).

Apéndice C

Ajuste Gaussiano de los espectros luminiscentes

La deconvolución de los espectros de luminiscencia se llevo a cabo mediante la siguiente función Gaussiana:

$$y = y_0 + Ae^{\left[-\frac{(x-x_c)}{2w^2}\right]}$$



Donde:

A es la amplitud

x_c es el centro del pico

w es el ancho definido como $2w = \frac{w1}{\sqrt{\ln 4}}$

w1 equivale a FWHM (Full width at half maximum)

- ***SiO_2 térmico***

CL			
x_c (nm)	***w***	***FWHM (nm)***	***A***
432	31	73	28023
520	51	121	9026
653	25	58	11907

- ***SRO_x***

FL				CL			
x_c (nm)	w	FWHM (nm)	A (U.A.)	x_c (nm)	w	FWHM (nm)	A (U.A.)
SRO_{30}							
714	43	101	75314	460	28	66	316312
780	34	80	20763	522	50	117	158846
823	20	47	3909	643	34	80	15937
--	--	--	--	714	35	82	9887
SRO_{20}							
704	48	113	41515	447	28	65	82970
781	34	80	24337	541	60	141	34796
820	20	47	13437	645	25	59	7181
--	--	--	--	714	43	101	48223
--	--	--	--	782	32	75	23864
--	--	--	--	815	43	101	7623
SRO_{10}							
714	43	101	4007	438	45	106	9600
780	34	80	4407	516	45	106	10581
823	20	47	3452	620	35	82	1444
--	--	--	--	714	43	101	11520
--	--	--	--	780	34	80	14230
--	--	--	--	823	20	47	1995

- ***SRO_x-N***

FL				CL			
x_c (nm)	w	FWHM (nm)	A (U.A.)	x_c (nm)	w	FWHM (nm)	A (U.A.)
SRO_{30}, 0% NH_3							
714	43	101	75314	460	28	66	316312
780	34	80	20763	522	50	117	158846
823	20	47	3909	643	34	80	15937
--	--	--	--	714	35	82	9887
SRO_{30}, 1% NH_3							
592	53	125	800	460	31	73	170173
698	41	97	4052	530	51	120	106216
789	38	89	712	653	25	59	13510
--	--	--	--	700	40	94	5105
SRO_{30}, 4% NH_3							
--	--	--	--	449	29	69	112127
--	--	--	--	509	49	117	110292
--	--	--	--	622	53	124	28558
--	--	--	--				
SRO_{20}, 0% NH_3							
704	48	113	41515	447	28	65	82970
781	34	80	24337	541	60	141	34796
820	20	47	13437	645	25	59	7181
--	--	--	--	714	43	101	48223
--	--	--	--	782	32	75	23864
--	--	--	--	815	43	101	7623
SRO_{20}, 1% NH_3							
707	44	104	44158	440	27	64	40165
773	33	78	26428	543	60	141	37138
818	20	47	12172	641	25	59	7932
--	--	--	--	714	43	101	58680
--	--	--	--	782	32	75	25215
--	--	--	--	815	43	101	6741

SRO_{20}, 4% NH_3							
525	75	176	957	449	27	64	13622
589	41	97	1105	523	60	141	55326
732	54	128	11192	628	21	49	6915
--	--	--	--	714	43	101	29297
--	--	--	--	782	32	75	12937
--	--	--	--	815	43	101	3383

Índice De Tablas

Tabla 4.1. Posición de los picos de absorción de los espectros de FTIR. 48
Tabla 4.2. Exceso de silicio de películas de SRO obtenidas por XPS 49
Tabla 4.3. Estados de oxidación de las películas de SRO obtenidas mediante la deconvolución de las curvas de XPS..... 53
Tabla 4.4 Índice de refracción y grosor de las películas depositadas de SRO..... 77
Tabla 4.5. Resultados de Composición de las películas de SRO-N con RBS y analizadas mediante el software SINMRA. 82
Tabla 5.1. μ_i, σ_i and I_i of SRO_{30}. 105

Índice De Figuras

Figura 2.1. Transiciones de energía en semiconductores de (a) banda directa y (b) banda indirecta entre un estado inicial y un estado final. Para transiciones de banda indirecta se requiere la participación de un fonón. [1] 9
Figura 2.2. Niveles de energía de un excitón creado en un proceso directo. Excitón es el par electrón-hueco ligado a través de la interacción coulómbica. 10
Figura 2.3. Transiciones de absorción para: (a) banda a banda, (b) excitón, (c) transiciones de energía mayor a Eg y (d) impurezas. 11
Figura 2.4. Diagrama esquemático de transiciones radiativas. 13
Figura 2.5. Primeros tres niveles de energía y funciones de onda de una partícula de masa m confinada en una línea de longitud L [4]. 14
Figura 2.6. Diagrama esquemático de mecanismos de excitación, atrapamiento y recombinación en luminiscencia con niveles de atrapamiento de electrones y huecos [1]. 16
Figura 2.7. Diagrama esquemático de (a) transición donador-aceptor (r es la separación del par d-a) y (b) la interacción del efecto coulómbico en la energía de emisión [1, 6] 17
Figura 2.8. Estructura esquemática del SiO_2 18
Figura 2.9. Representación esquemática de: (a) vacancia de oxígeno no relajado, (b) vacancia de oxígeno neutral, (c) NBOHC, (d) puente peróxido y (e) radical peróxido. 19
Figura 2.10. Efectos generados en un sólido con la incidencia de haz de electrones 22
Figura 2.11. Distribución de energía del electrón para 5 keV en (a) silicio y (b) Nitruro de Galio[19]. 23
Figura 2.12. (a) Volumen de interacción de los electrones y (b) Interacción del electrón con el silicio, simulación de Monte Carlo en Casino v 2.42. 24
Figura 3.1. Diagrama esquemático de un elipsómetro [1]. 28
Figura 3.2. Diagrama esquemático del FTIR [1]. 30
Figura 3.3. Ilustración de modos de vibración en las moléculas: (a) estiramiento simétrico, (b) estiramiento asimétrico, (c) doblamiento y (d) balanceo. 30
Figura 3.4. Foto emisión de un electrón 32
Figura 3.5. Iones retrodispersados de (a) varios elementos seleccionados y (b) SiO_2/Si. (Simulaciones en SIMNRA versión 6.05). 34
Figura 3.6. (a) Esquema del AFM: (1) posicionador piezoceramico x, y, z, (2) brazo flexible o trampolín (cantilever), (3) punta, (4) láser, (5) fotodetector y (6) la superficie a estudiar; y (b) diagrama de fuerza atómica. 36
Figura 3.7. Diagrama esquemático de un sistema básico de (a) Fotoluminiscencia y (b) Cátodoluminiscencia. 38
Figura 3.8. Diagrama esquemático del sistema de fotoluminiscencia, el espectrofluorómetro Fluoromax-3 [8]. 39
Figura 3.9. Transmitancia de los filtros usados en el espectrofluorómetro. 40
Figura 3.10. Arreglo esquemático para las mediciones de Cátodoluminiscencia. 41
Figura 4.1. (a) Índice de refracción de las películas de SRO. 45
Figura 4.2. FTIR de las películas de SRO (a) Sin TT, (b) Con TT. Los recuadros muestran áreas de interés de los espectros. 47
Figura 4.3. Posición de Si-O stretching con respecto al Ro para películas sin y con TT. 48
Figura 4.4. Perfiles de concentración atómica de: (a) Ro=30, (b) Ro=20 y (c) Ro=10. 49
Figura 4.5. Espectros XPS de Si 2p de las películas sin TT y Con TT de (a) SRO_{30}, (b) SRO_{20} y (c) SRO_{10} 50

Figura 4.6. Ajuste del pico Si2p de SRO: (a) 30, (b) 20 y (c) 10. 51
Figura 4.7. Concentración con respecto a los estados de oxidación. 54
Figura 4.8. FL de películas de SRO_x (a) sin TT y (b) Con TT. Excitación de 250nm. 55
Figura 4.9. Ajuste de los espectros de FL de películas con TT para: (a) Ro=30, (b) Ro=20 y (c) Ro=10. 55
Figura 4.10. Intensidad de emisión de cada distribución del ajuste, con respecto al Ro. 56
Figura 4.11. CL de películas de SRO_x de (a) Sin TT y (b) Con TT. Cátodo excitación de 5 kV de voltaje de aceleración y 0.3 mA de corriente 56
Figura 4.12. Comparación de FL y CL de SRO_{30} y SRO_{20}. 57
Figura 4.13. Ajuste Gaussiano de los resultados de CL para las películas con TT para: (a) Ro=30, (b) Ro=20. 58
Figura 4.14. CL con diferentes energías de excitación para películas con TT. 59
Figura 4.15. Penetración de electrones en la película de 320nm de grosor. Excitación con (a) 2.5 keV, (b) 5 keV, (c) 10 keV y (d) 15 keV. 60
Figura 4.16. Penetración de electrones en la película de SRO_{20} de 350nm de grosor. Excitación con (a) 2.5keV, (b) 5keV, (c) 10keV y (d) 15keV. 61
Figura 4.17. Número de electrones por profundidad en las películas de SRO, Si y SiO_2. Excitación con (a) 2.5keV, (b) 5keV y (c) 10keV. Resultados obtenidos de simulaciones en Casino v 2.42. 61
Figura 4.18. CL de películas de SRO_{20} tomadas después de diferentes tiempos de excitación. 63
Figura 4.19. FL de películas después de la cátodo excitación constante por 30 min. 63
Figura 4.20. (a), (b) y (c) CL de películas de SRO_{30} tomadas después de diferentes tiempos de excitación. (d) FL de las películas de SRO30 después de las mediciones de CL. 64
Figura 4.21. Imágenes de AFM de las películas a las que se les aplicó CL con un área de escáner de 4x4 μm^2. 66
Figura 4.22. Rugosidad promedio de las películas a las que se les aplicó CL. 67
Figura 4.23. Espectros de FTIR de SRO-H con (a) Ro=30, (b) Ro=20 y (c) Ro=10. Y (d) Posición del pico Si-O stretching. El espectro rojo corresponde a las películas hidrogenadas. 69
Figura 4.24. Acercamiento de los en laces Si-H bending y stretching en 883cm^{-1} y 2258cm^{-1}. 69
Figura 4.25. Estimación del contenido de hidrógeno en las películas de SRO y SRO-H. 71
Figura 4.26. Rugosidad promedio de las películas en función del exceso de silicio. 71
Figura 4.27. Espectros de FL de películas de SRO-H de Ro= 30, 20 y 10 con y sin Tratamiento térmico. 73
Figura 4.28. Ajuste Gaussiano de los espectros de FL de SRO y SRO-H. 73
Figura 4.29. Intensidades de las distribuciones de los ajustes de los espectros de FL. 74
Figura 4.30. CL de películas sin y con TT de (a) Ro=30, (b) Ro=20 y (c) Ro=10 75
Figura 4.31. Ajuste Gausiano de SRO_{20} y SRO_{20}-H con TT 76
Figura 4.32. Variación del índice de refracción en función del flujo de amonio. 77
Figura 4.33. FTIR de películas de SRO-N de Ro= 30, 20 y 10 sin Tratamiento térmico. 78
Figura 4.34. FTIR de películas de SRO-N de Ro= 30, 20 y 10 con Tratamiento térmico 79
Figura 4.35. Posición del pico Si-O stretching en función de flujo de amonio. 79
Figura 4.36. Perfil de RBS y simulación de SRO_{30}-N 81
Figura 4.37. Perfil de RBS y simulación de SRO_{20}-N 81
Figura 4.38. FL de películas de SRO_{30}-N. 82
Figura 4.39. FL de películas de SRO_{20}-N. 83
Figura 4.40. FL de películas de SRO_{10}-N. 84

Figura 4.41. CL de películas de SRO-N con y sin TT con diferentes flujos de NH_3: (a) Ro=30, (b) Ro=20 y (c) Ro=10. _____ *85*
Figura 4.42. Estequiometría del SRO obtenida mediante diferentes métodos. _____ *86*
Figura 4.43. CL de películas de SRO con TT y SiO_2 térmico. _____ *90*
Figura 4.44. Ajuste del espectro de CL de la película de SiO_2 térmico. _____ *90*
Figura 4.45. Intensidad de las bandas de CL en función del exceso de silicio. _____ *91*
Figura 4.46 Intensidad de la banda en ~460nm en función del flujo de NH_3 _____ *91*
Figura 5.1. Resultados experimentales de las muestra de SRO (a) PL y (b) CL. _____ *101*
Figura 5.2. Diagrama de bandas para CL y PL, los niveles aceptor donador son estimados de los picos máximos de emisión. No se muestran los centros de recombinación no emisivos. _____ *103*
Figura 5.3. Rango de energía de donadores y aceptores de PL y CL. _____ *104*
Figura 5.4. Espectros experimentales y ajuste gaussiano de (a) PL y (b) CL _____ *104*
Figura 5.5. Distribución de aceptores del SRO. _____ *106*
Figura 5.6. Distribución de donadores y aceptores del SRO. _____ *107*

Publicaciones

Publicaciones Arbitradas

- "Determination of the energy states of the Donor Acceptor Decay emission in Silicon Rich Oxide prepared by LPCVD" R. López-Estopier, M. Aceves-Mijares, Z. Yu, C. Falcony, 2009, Enviado a "JVSC".
- "Room temperature current oscillations in naturally grown silicon nanocrystallites embedded in oxide Films", Z. Yu, M. Aceves-Mijares, K. Monfil, R. Kiebach, R. López-Estopier, and J. Carrillo, J. Appl. Phys. 103, 063706 (2008).
- "Controlling the Size and Density of Silicon Nanostructures by Incorporation of Nitrogen", Ragnar Kiebach, Zhenrui Yu, Mariano Aceves-Mijares, Jinhui Du, Dongcai Bian, Rosa López-Estopier, Jesús Carrillo-Lopez, Gabriel Juárez-Diaz, Javier Martinez Juarez, Journal of Solid State Chemistry, 2008

Memorias en extenso arbitradas y publicadas

- "Cathodoluminescence of Silicon Rich Oxide with nitrogen incorporated"; R. López-Estopier, M. Aceves-Mijares, Z. Yu, C. Falcony; 4rd International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ICEEE), México, DF, Sept. 2007.
- "Effect of hydrogen and nitrogen on Photoluminescence of Silicon Rich Oxide"; R. López-Estopier, M. Aceves-Mijares, Z. Yu, C. Zuñiga, C. Falcony, 13th CSTC (Canadian Semiconductor Technology Conference), Montreal, Québec, Canadá, Agosto 2007.
- "Photo- and Cathodo- luminescence of hydrogenated Silicon Rich Oxide", R. López-Estopier, M. Aceves-Mijares, Z. Yu, C. Zuñiga, C. Falcony, 5th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE 2008), México, DF, Nov. 2008.

Memorias en extenso no arbitradas y publicadas

- "Atrapamiento de carga en películas de óxido de silicio rico en silicio (SRO) depositadas por LPCVD"; F.S. Márquez-Rodríguez, M. Aceves-Mijares, R. López-Estopier; Octavo Encuentro de Investigación INAOE, 2007, pp.93-96, Tonantzintla, Puebla.
- "Photoluminescence of Silicon Rich Oxide deposited by LPCVD", R. López-Estopier, M. Aceves-Mijares, Z. Yu, C. Falcony, Octavo Encuentro de Investigación INAOE, 2007, pp.165-168, Tonantzintla, Puebla.
- "Effect of nitrogen and silicon excess in the Cathodoluminescence of Silicon Rich Oxide deposited by LPCVD", R. López-Estopier, M. Aceves-Mijares, Z. Yu, C. Falcony, Noveno Encuentro de Investigación INAOE, 2008, pp.165-168, Tonantzintla, Puebla.

Resumen en Congreso

- "Cátodoluminiscencia y fotoluminiscencia de SRO depositado por LPCVD", R. López-Estopier, M. Aceves-Mijares, Z. Yu, VI Foro de Materiales y Dispositivos Semiconductores y sus Aplicaciones Tecnológicas 2008. BUAP-Puebla, 2008
- R. López-Estopier, M. Aceves-Mijares, Z. Yu, C. Falcony, J. Carrillo "Cathodo- and Photo-luminescence of Silicon Rich Oxide with nitrogen incorporated deposited by LPCVD". XXVIII Annual Meeting International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2008, Sept. 2008.