



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD**

**AUTÓNOMA DE PUEBLA**

**BUAP**

FACULTAD DE INGENIERÍA

COLEGIO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

Estudio de la ingeniería de bandas de energía en multicapas de Si/SiO<sub>2</sub> para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO MECÁNICO Y ELÉCTRICO**

PRESENTA:

**Braulio Palacios Márquez**

ASESORES:

**M.C. Guillermo Flores Martínez**

Facultad de Ingeniería- BUAP

**Dr. Alfredo Morales Sánchez**

CIMAV, S.C. Unidad Monterrey

PUEBLA, PUE.

Abril 2016



# Estudio de la ingeniería de bandas de energía en multicapas de Si/SiO<sub>2</sub> para su aplicación a dispositivos optoelectrónicos.

Braulio Palacios Márquez

Asesores:

M.C. Guillermo Flores Martínez- Facultad de Ingeniería- BUAP

Dr. Alfredo Morales Sánchez- CIMAV S.C. Unidad Monterrey



*Dedicada a mi madre.  
Gracias por haber creído en mí.*

## **Agradecimientos**

En primer lugar agradezco el apoyo brindado por el Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Unidad Monterrey a través del proyecto Becas-tesis para el desarrollo de habilidades científicas y transferencia de conocimientos dirigida a jóvenes talentos en el nivel superior, número de convenio C-110/2015.

En segundo lugar quiero dar las gracias al Dr. Alfredo Morales Sánchez por todo el apoyo brindado durante mi estancia, el desarrollo de esta tesis, así como sus enseñanzas, comentarios y seguimiento a lo largo de este trabajo. También agradezco a su proyecto de ciencia básica CONACyT-180992 por los recursos brindados.

Al M.C. Guillermo Flores Martínez por la asesoría brindada, sus comentarios y el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

A los Dres. Antonio Coyopol Solís, Santiago Antonio Cabañas Tay y Liliana Palacios Huerta por sus enseñanzas y el apoyo brindado durante la realización de esta tesis y por todas sus atenciones.

A los M.C. Luis Gerardo Silva y Maricela Meneses, así como la Dra. Liliana Palacios por el apoyo durante la etapa de caracterización de materiales.

A todas las personas quienes me motivaron a seguir adelante y quienes me ofrecieron su apoyo a lo largo de esta etapa.

Por último, a toda mi familia y amigos quienes me han brindado siempre su apoyo incondicional aun en la distancia. Son personas importantes en mi vida, gracias por motivarme a ser mejor cada día.

## Introducción

Este trabajo de tesis se basó en el estudio de las propiedades ópticas de películas delgadas con base en silicio. Las ventajas que presenta el silicio son diversas ya que es considerado un material abundante en el planeta, además de la amplia gama de técnicas mediante las cuales se pueden obtener películas delgadas. Sin embargo, existe una desventaja para el desarrollo de esta tecnología ya que este material se caracteriza por ser de banda indirecta lo cual dificulta la obtención de dispositivos optoelectrónicos de buena calidad.

La importancia de este trabajo de investigación radica en encontrar una alternativa para mejorar el rendimiento de los dispositivos mediante la utilización de diversas condiciones geométricas, así como las diferentes proporciones de los materiales presentes en ellos. Todo esto con el objetivo de identificar las condiciones propicias para el desarrollo de los mismos y con ello poder contribuir a la optimización de esta tecnología.

Como parte de este estudio, se analizaron dos tipos estructuras para el desarrollo de películas delgadas con el objetivo de observar las ventajas en ambos sistemas. El estudio de las películas delgadas con estructura monocapa se basó principalmente en el contenido de silicio, lo que se pudo determinar con la estequiometría presente en las muestras. Por otra parte, el desarrollo de las películas con estructura multicapa se caracteriza debido al control del contenido de silicio relacionada directamente al espesor de las capas de silicio en ellas.

La importancia de la distribución de los materiales en las muestras se ha observado en otros trabajos y se han asociado algunas características dependiendo de la técnica de deposición utilizada. Para el desarrollo de las muestras en este trabajo de tesis se utilizó la técnica de síntesis de materiales denominada *Pulverización catódica asistida por campo magnético (Sputtering)* la cual se caracteriza por ser una técnica de fácil manejo mediante la cual se pueden obtener materiales de gran calidad.

La efectividad de la técnica de síntesis, así como las propiedades de las películas fueron analizadas bajo diversas técnicas de caracterización, las cuales nos otorgaron información detallada de las muestras y su comportamiento a diversos factores tanto internos como son propiedades ligadas al contenido de los materiales, así como aspectos geométricos de diseño y externos como la exposición de los materiales a determinada cantidad de luz para observar su comportamiento.

## Lista de figuras y tablas

### Figuras

- Figura 2.1** Estado fundamental y excitado de un átomo aislado. p. 9
- Figura 2.2** Estructura de 5 átomos de silicio con enlace covalente. p. 11
- Figura 2.3** Estructura cristalina del silicio, del lado izquierdo se muestran los electrones de valencia a temperatura del cero absoluto y del lado derecho el comportamiento de los mismos al ganar energía debido a un aumento de la temperatura. p. 12
- Figura 2.4** Diagramas de banda de energía para los diferentes tipos de materiales. p. 13
- Figura 2.5** Absorción, emisión estimulada y emisión espontánea en transiciones intra-banda. [5] p. 16
- Figura 2.6** Diferentes procesos de absorción en semiconductores representados en (a) espacio real y (b) espacio recíproco: (1) banda a banda, (2) intra banda de conducción, (3) intra banda de valencia, (4) donador a banda de conducción, (5) aceptor a banda de valencia, (6) banda de valencia a donador, (7) aceptor a banda de conducción, y (8) transiciones donador a aceptor. [6] p. 17
- Figura 2.7** Procesos de recombinación en materiales de banda directa e indirecta en (a) el espacio k y (b) en el espacio real. [6] p. 18
- Figura 2.8** Densidad de estados para sistemas de dos (pozos cuánticos), uno (alambres cuánticos) y cero (puntos cuánticos) dimensiones. Los números cuánticos para los distintos estados son mostrados en la figura: un solo número identifica un pozo cuántico, dos números un alambre cuántico y tres números un punto cuántico. p. 20
- Figura 3.1** Técnicas utilizadas para la síntesis de películas delgadas. p. 28
- Figura 3.2** Esquema representativo de un magnetrón para equipo Sputtering. p. 32
- Figura 3.3** Representación gráfica del proceso de depósito por la técnica de Sputtering. p. 33
- Figura 3.4** Representación gráfica de un reflectómetro Filmetrics F-20. [6] p. 35
- Figura 3.5** Representación de un átomo radiado y su posible comportamiento. p. 36
- Figura 3.6** Esquema de un equipo XPS para caracterización. p. 37
- Figura 3.7** Proceso de la técnica de FT-IR. p. 39
- Figura 3.8** Esquema representativo de equipo y sus componentes. p. 40
- Figura 3.9** Interacción de la luz y la materia. p. 41
- Figura 3.10** Esquema representativo de un espectrofotómetro UV-Vis. p. 42

<b>Figura 4.1</b> Imagen del Sistema DC & RF Magnetron Sputtering- CIMAV.	p. 45
<b>Figura 4.2</b> Esquemas gráficos de las diferentes estructuras, a) Monocapa de SRO y b) Multicapa de 5 bicapas de Si/SiO <sub>2</sub> .	p. 46
<b>Figura 4.3</b> Razón de depósito de SiO <sub>2</sub> por la técnica de Pulverización Catódica.	p. 47
<b>Figura 4.4</b> Razón de depósito de Si por la técnica de Pulverización Catódica.	p. 48
<b>Figura 4.5</b> Posición de las muestras en el portasustrato del equipo.	p. 51
<b>Figura 5.1</b> Composición atómica de películas de SRO por XPS.	p. 56
<b>Figura 5.2</b> Espectro Infrarrojo de películas amorfas de SRO.	p. 58
<b>Figura 5.3</b> Desplazamiento del pico elongación en la muestra M3 con y sin tratamiento térmico.	p. 59
<b>Figura 5.4</b> Valores y desplazamiento del modo <i>Si-O elongación</i> , efecto del tratamiento térmico en las películas.	p. 60
<b>Figura 5.5</b> Muestras sin tratamiento térmico, M0 con x=1.57, M1 con x=1.51, M2 con x=1.46 y M3 con x=1.41.	p. 61
<b>Figura 5.6</b> Intensidad de la emisión por defectos en función del contenido de silicio.	p. 62
<b>Figura 5.7</b> Espectro de FL para muestras M0-M2 con y sin tratamiento térmico.	p. 63
<b>Figura 5.8</b> Espectro FL de la muestra M3, atribuido a efectos de confinamiento cuántico.	p. 64
<b>Figura 6.1</b> Perfil de la concentración atómica de la multicapa L46.	p. 68
<b>Figura 6.2</b> Espectro infrarrojos de las muestras multicapa amorfas L42, L44 y L46.	p. 69
<b>Figura 6.3</b> Banda Si-O elongación de la muestra L46 con y sin tratamiento térmico.	p. 70
<b>Figura 6.4</b> Desplazamiento del modo vibracional Si-O elongación en multicapas con y sin tratamiento térmico.	p. 71
<b>Figura 6.5</b> Espectros de fotoluminiscencia para las muestras multicapa con y sin tratamiento térmico a) L22, b) L32 y c) L42.	p. 72
<b>Figura 6.6</b> Relación de las bandas de emisión Rojo/ Azul en las multicapas de la serie 2.	p. 74
<b>Figura 6.7</b> Espectros de fotoluminiscencia para las muestras multicapa con y sin tratamiento térmico a) L24, b) L34 y c) L44.	p. 75
<b>Figura 6.8</b> Relación de las bandas de emisión Rojo/ Azul en las multicapas de la serie 4.	p. 77

<b>Figura 6.9</b> Espectros de fotoluminiscencia para las muestras multicapa con y sin tratamiento térmico a) L26, b) L36 y c) L46.	p. 78
<b>Figura 6.10</b> Relación de las bandas de emisión Rojo/ Azul en las multicapas de la serie 6.	p. 79
<b>Figura 6.11</b> Espectros de transmitancia para las películas multicapa a) serie 4 y b) serie 6.	p. 80
<b>Figura 6.12</b> Grafico de Tauc para la obtención del gap óptico de la a) Serie 4 y b) Serie 6.	p. 81
<b>Figura 6.13</b> Imágenes AFM en 3D de las estructuras de Si/SiO <sub>2</sub> con espesores de Si de 4 nm y SiO <sub>2</sub> de a)2, b) 4 y c) 6 nm.	p. 82
<b>Figura 6.14</b> Espectros de FL para la muestra Monocapa M3 y Multicapa L42, a) sin y b) con tratamiento térmico.	p. 83

## Tablas

<b>Tabla 4.1</b> Datos técnicos para estructuras monocapa de SRO.	p. 49
<b>Tabla 4.2</b> Datos técnicos para estructuras multicapa de Si/ SiO <sub>2</sub> .	p. 50
<b>Tabla 5.1</b> Porcentaje atómico en películas monocapa de SRO.	p. 57

# Índice

Actas oficiales	v
Agradecimientos	viii
Introducción	ix
Lista de figuras y tablas	xi
<b>Capítulo I Protocolo de investigación.</b>	1
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Justificación	4
1.3 Objetivos	4
1.3.1 Objetivo General	4
1.3.2 Objetivos Particulares	4
1.4 Hipótesis	5
Referencias	5
<b>Capítulo II Materiales semiconductores: Propiedades, cualidades y uso.</b>	7
2.1 Estructura electrónica	9
2.2 Bandas de energía	11
2.3 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos	13
2.4 Procesos ópticos en semiconductores	14
2.4.1 Fotoluminiscencia	15
2.5 Interacción de la luz con la materia	15
2.5.1 Absorción y Emisión	15
2.5.2 Absorción	16
2.5.3 Emisión estimulada	16
2.5.4 Emisión espontánea	16
2.5.5 Absorción intra-banda y por impurezas	17
2.5.6 Procesos de Recombinación	18
2.6 Silicio y Óxido de Silicio	19
2.7 El concepto de Confinamiento Cuántico	20
Referencias	23
<b>Capítulo III Técnicas de síntesis y caracterización de películas delgadas.</b>	26
3.1 Síntesis de películas delgadas	28
1 Métodos Químicos	28
2 Métodos Físicos	29
3.2 Métodos Químicos	29
3.2.1 Deposición química en fase de vapor (CVD)	29
3.2.2 Depósito por baño químico	29
3.3 Métodos Físicos	30
3.3.1 Evaporación	30
3.3.2 Epitaxia de haces moleculares (MBE, Molecular Beam Epitaxy)	30
3.3.3 Pulverización Catódica (Sputtering)	31

3.4 Técnicas de caracterización	34
3.4.1 Reflectancia Espectral [6, 7]	34
3.4.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) [8, 9]	35
3.4.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) [10]	38
3.4.4 Espectroscopía de Fotoluminiscencia (FL) [11, 12]	39
3.4.5 Espectroscopía Ultravioleta y Visible (UV- Vis) [13, 14]	41
3.4.6 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) [15-16]	42
Referencias	45
<b>Capítulo IV Desarrollo experimental.</b>	47
4.1 Parámetros	49
4.1.1 Dióxido de Silicio (SiO <sub>2</sub> )	49
4.1.2 Silicio (Si)	51
4.2 Datos Tecnológicos	52
4.2.1 Películas monocapa de SRO	52
4.2.2 Películas multicapa de Si/ SiO <sub>2</sub>	53
4.3 Depósito de material	54
4.4 Tratamiento térmico	55
Referencias	55
<b>Capítulo V Resultados de películas delgadas de SRO.</b>	57
5.1 XPS	58
5.2 FT-IR	60
5.3 FL	64
Referencias	68
<b>Capítulo VI Resultados de películas delgadas con estructura multicapa de Si/SiO<sub>2</sub>.</b>	70
6.1 XPS	71
6.2 FT-IR	72
6.3 FL	75
6.3.1 Serie 2	75
6.3.2 Serie 4	77
6.3.3 Serie 6	80
6.4 Transmitancia	83
6.5 AFM	85
6.6 Monocapa vs Multicapa	85
Referencias	87
<b>Conclusiones</b>	89
Películas delgadas de SRO	90
Películas delgadas multicapa de Si/SiO <sub>2</sub>	90



# Capítulo I

---

Protocolo de investigación.

## 1.1 Planteamiento del problema

Durante nuestra vida diaria usamos diferentes aparatos electrónicos, sin saber todo el trabajo previo que se hace para lograr ese funcionamiento, tal es el caso de los dispositivos optoelectrónicos. Estos elementos son los encargados de convertir una señal eléctrica a una óptica y viceversa, en otras palabras convierten los electrones en fotones (visibles o no al ojo humano).

Tales dispositivos los podemos encontrar en lámparas con tecnología LED, sensores o en celdas solares utilizadas como fuentes de energía alternativa. Hoy en día, debido a los grandes avances en la tecnología de los materiales, continuamente se buscan nuevas estructuras en los dispositivos semiconductores, así como diferentes materiales a utilizar.

Actualmente las nanopartículas de silicio ya sean cristalinas o amorfas (nps-Si) dispersas dentro de una matriz dieléctrica han surgido como una excelente alternativa para el desarrollo de novedosos dispositivos tales como memorias, celdas solares, detectores y emisores de luz [1, 2, 7, 9].

El estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de nanopartículas de silicio por parte de los centros de investigación ha aumentado en la última década, principalmente porque los materiales y las técnicas utilizadas para su fabricación son comunes en la industria microelectrónica, haciéndolos más atractivos para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos integrados. Los materiales más estudiados para la síntesis de nps-Si son los óxidos ricos en silicio (SRO), nitruros ricos en silicio (SRN) y oxinitruros ricos en silicio (SRON), gracias a su estabilidad química y mecánica [4, 5, 6, 9]. Aunado a ello, las técnicas mediante las cuales se obtienen son completamente compatibles con la tecnología microelectrónica actual.

Una gran cantidad de estudios acerca del efecto que tienen los parámetros tecnológicos de depósito (exceso de silicio, temperatura, tiempo y ambiente de recocido térmico, entre otras) sobre las propiedades ópticas y eléctricas han sido realizados [4, 6, 7, 9]. Tales estudios se han centrado principalmente en la obtención de una emisión de luz fotoluminiscente cada vez más intensa por parte de estos materiales, ya que al obtener más fotoluminiscencia (FL) mayor será la emisión de

los materiales cuando estos sean excitados por un campo eléctrico a nivel dispositivo. No obstante, una de las principales características para la obtención de dispositivos optoelectrónicos eficientes, es la inyección de portadores al material activo. Este puede ser considerado como uno de los principales problemas a resolver, además del incremento en la emisión FL.

Aunque las películas de SRN presentan ventajas sobre las de SRO, diversos investigadores apuestan a este material debido a su mayor inyección de portadores, su facilidad de depositarse en diversos materiales y ser crecido térmicamente sobre obleas de silicio, es resistente a muchos productos químicos utilizados durante el ataque químico de otros materiales y lo más importante, la interfaz entre el silicio y dióxido de silicio tiene relativamente pocos defectos mecánicos y eléctricos cuando se encuentra en su fase estequiométrica.

Por el contrario, este material tiene una alta resistencia dieléctrica y un ancho de banda prohibida amplio ( $\sim 9$  eV), por lo que es un excelente aislante [3]. Por lo cual, con la ayuda de una ingeniería de bandas de energía se podría eficientar la emisión de luz y la inyección de portadores mejorando las propiedades de dispositivos optoelectrónicos. Lo anterior se logra al modular el tamaño de nanopartícula de forma controlada dentro de la película de óxido a través de estructuras multicapa. Una técnica que permite el depósito de películas nanométricas es la denominada Pulverización catódica asistida por campo magnético (Sputtering), donde se usan de manera alternada 2 blancos: uno de ellos contribuye a la formación de la matriz dieléctrica y el otro provee de exceso de silicio para la formación de aglomerados de silicio que dan lugar a la formación de nanocristales de silicio (ncs-Si) después de un tratamiento térmico.

Por lo que, en este tema de tesis se pretende realizar un estudio sobre las propiedades ópticas y de composición de películas de SRO a través de películas monocapa y multicapas de Si/SiO<sub>2</sub>. El trabajo incluye la obtención de los parámetros óptimos de depósito de los materiales y el estudio de sus propiedades ópticas.

## **1.2 Justificación**

Actualmente las nanopartículas de silicio embebidas en una matriz dieléctrica han sido ampliamente estudiadas debido a sus potenciales aplicaciones para dispositivos optoelectrónicos. El objetivo de desarrollar una tecnología optoelectrónica de silicio es que la información puede ser procesada eléctricamente, pero transmitida en forma óptica. Para esto es necesario tener un buen emisor de luz basado en silicio.

Por lo que la principal originalidad de esta tesis radica en la funcionalidad de las nanopartículas de silicio para su aplicación a dispositivos foto luminiscentes. A través de numerosos trabajos se ha podido determinar el funcionamiento del SRO y las multicapas de dicho material, pero no se ha profundizado en el desarrollo y estudio de multicapas por medio de la técnica de Sputtering. Es debido a ello que se pretende estudiar los efectos de las estructuras, para así lograr una visión más amplia y detallada del comportamiento óptico y eléctrico en estas muestras que a futuro nos permita obtener dispositivos optoelectrónicos más eficientes.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo General**

Investigar y analizar las propiedades ópticas de estructuras multicapa Si/SiO<sub>2</sub> para su aplicación a dispositivos optoelectrónicos.

### **1.3.2 Objetivos Particulares**

- Estudiar la técnica de Sputtering.
- Encontrar los parámetros de depósito óptimos de películas de SRO mono y multicapa.
- Realizar la comparación de un sistema de monocapa vs multicapa de SRO.
- Identificar las particularidades de estos materiales para determinar los parámetros que mejor respuesta presente en la caracterización.

## 1.4 Hipótesis

Si se depositan películas delgadas de silicio entre capas de otro material ( $\text{SiO}_2$ ) se podrá limitar el tamaño de las nanopartículas al grosor de la capa de Si. A este tipo de estructura se le denomina multicapa que consiste principalmente en el crecimiento de una película cuyas propiedades son controladas con el tamaño de los nanocristales de Si buscando mejorar las propiedades ópticas de los materiales depositados y así poder determinar la efectividad de los mismos.

Se ha demostrado la importancia que tienen de las nanopartículas de Si embebidas en una matriz de material aislante (por ejemplo  $\text{SiO}_2$ ) para la obtención de dispositivos optoelectrónicos eficientes. Sin embargo, al formar nanocristales de silicio en una película de SRO al no existir un límite de crecimiento se pueden formar partículas cuyas dimensiones pueden variar de diámetro dependiendo del exceso de silicio con el cual está formada dicha muestra. Esta variación de tamaño ha de determinar las propiedades ópticas de las películas debido a esto el control de crecimiento para este tipo de estructuras es difícil.

## Referencias

- [1] F. Sandoval Ibarra, "El silicio y sus propiedades como material sensor", *Revista mexicana de física*, vol. 47, no.2, pp. 107-115, 2001.
- [2] J. R. Sendra Sendra, "Dispositivos Optoelectrónicos", 2001.
- [3] "The general properties of materials", Virginia Semiconductor, 2002.
- [4] P J Wu, Y C Wang and I C Chen, "Influence of phosphorous doping on silicon nanocrystal formation in silicon-rich silicon nitride films", *J. Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, 125104, 2013.
- [5] N. M. Park, S. H. Kim and G. Y. Sung, "Charging effects in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride", *J. Korean Phys. Soc.*, vol.42, pp. S361-S366, 2003.
- [6] J. A. Rodríguez, Marco Antonio Vásquez Agustin, Alfredo Morales Sanchez and Mariano Aceves Mijares, "Emission mechanisms of Si nanocrystals and defects in  $\text{SiO}_2$  materials", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, 409482, 2014.

- [7] A. Zelenina, S. A. Dyakov, D. Hiller, S. Gutsch et al., “Structural and optical properties of size controlled Si nanocrystals in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix: The nature of photoluminescence peak shift”, J. Appl. Phys. Lett., vol. 114, 184311, 2013.
- [8] B. Garrido, J. López-Vidrier, Y. Bercén, O. Blázquez et al., “Size-controlled silicon nanocrystal superlattices for tandem solar cells”, NanoSpain2014.
- [9] D. Chen, Y. Liu, J. Xu, D. Wei et al., “Improved emission efficiency of electroluminescent device containing nc-Si/SiO<sub>2</sub> multilayers by using nano-patterned substrate”, Optical Society of America, vol. 18, no.2, 2010.

# Capítulo II

---

Materiales semiconductores:  
Propiedades, cualidades y uso.

En la actualidad miles de aparatos cotidianos funcionan gracias a las tecnologías emergentes, un ejemplo claro es el desarrollo de celdas solares, lámparas LED de mayor eficiencia, memorias y un gran número de dispositivos basados en la microelectrónica. Existen diferentes métodos y ramas en la investigación de los materiales semiconductores que buscan nuevas maneras de eficientar los dispositivos y sus propiedades. Para lograr esto, es necesario indagar en nuevas alternativas, como son los materiales, los procesos y un sin número de parámetros a modificar.

La importancia de los materiales a utilizar es primordial ya que dependen directamente de sus propiedades físicas y químicas para demostrar su efectividad ante ciertas condiciones o necesidades. Diferentes dispositivos fabricados hoy en día nos hacen ver todo el trabajo necesario para obtener un dispositivo realmente eficiente y con características novedosas.

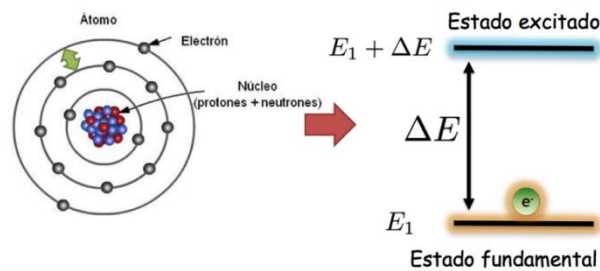
Con la diversidad de materiales que existen en el planeta, el hombre ha buscado una manera de clasificarlos, ya sea por su color, peso, propiedades físicas o químicas. La tabla periódica es un claro ejemplo de la necesidad del hombre por conocer las características de los materiales que nos rodean. Una manera de clasificar los materiales es desde un punto de vista eléctrico, donde se encuentran tres categorías principales debido a su grado de conductividad: aislantes, semiconductores y conductores, siendo estos últimos los materiales con un mejor desempeño en el flujo de la corriente eléctrica [1].

Las diferentes propiedades que muestran los materiales son diversas. Los materiales aislantes, por ejemplo, son muy usados para impedir el flujo de la corriente eléctrica en ciertas aplicaciones. Los materiales conductores son la base de muchos circuitos eléctricos, donde la distribución de la energía se da con una mejor eficiencia lo que se traduce a una menor pérdida de la energía gracias a la baja resistencia que estos presentan para conducir un flujo de corriente eléctrica.

Por otra parte, los materiales semiconductores presentan un comportamiento intermedio entre los conductores y los aislantes. En estado puro y a temperaturas muy bajas, los semiconductores presentan baja conductividad, lo que se asemeja a las propiedades de los aislantes. Sin embargo, la conductividad de estos materiales mejora gracias a la temperatura, por lo que su conductividad es más apreciable sin llegar a compararse con la de un metal.

## 2.1 Estructura electrónica

Las propiedades de un material en estado sólido están directamente ligadas a su composición química y estructura de los enlaces que lo forman. La mecánica cuántica dice que los electrones de los átomos se mueven alrededor del núcleo con una cierta energía que solo puede tomar valores bien definidos (orbitales o niveles atómicos). El más bajo de ellos se denomina estado fundamental del electrón, y además de este estado, existen otros estados mayores llamados estados excitados (Figura 2.1), que se presentan cuando se recibe energía suficiente mediante algún tipo de excitación ya sea térmica, luminosa, etc. [2]



**Figura 2.1 Estado fundamental y excitado de un átomo aislado.**

En moléculas de dos o más átomos es conocido que solamente los electrones de las capas externas interactúan con los otros átomos mientras el resto sigue unido a sus respectivos núcleos. El estado fundamental corresponde al de los electrones de enlace moviéndose alrededor de los núcleos de cada átomo en los llamados orbitales moleculares.

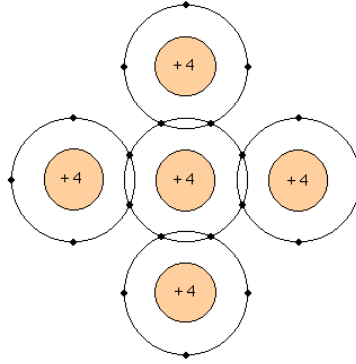
El fenómeno de desdoblamiento de niveles atómicos se presenta cuando dos átomos interactúan entre sí, es completamente general y se presenta en los sólidos con enlace covalente. La interacción de los electrones con el conjunto de los N átomos del sólido da lugar al desdoblamiento de los niveles atómicos originales, elevándolos en un total de N nuevos subniveles [3].

La diferencia de energía entre el subnivel máximo y mínimo sigue siendo de pocos electrón- voltios y la continuidad en energía nos permite hacer referencia a una banda de energía con una anchura de pocos electrón- voltios, constituida por N subniveles. Esta banda de energía ocupada por los electrones de valencia se denomina *banda de valencia* [4].

Los niveles excitados de los átomos, incluso aunque no estén ocupados son sujetos a un desdoblamiento, lo que da lugar a otra banda de energía continua que se ubica por encima de la banda de valencia y que se encuentra separada por una zona prohibida o *band gap*, a dicha banda se le denomina *banda de conducción* [4].

Al describir este fenómeno podemos decir que al igual que en las moléculas aisladas, los electrones de las capas más internas se sitúan en niveles discretos limitados espacialmente por la curva potencial de cada átomo, mientras los de capas más externas que participan en el enlace se distribuyen entre los niveles que forman la banda de valencia y la banda de conducción. Ambas bandas se extienden por toda la cadena de átomos lo que se traduce en un intercambio de electrones a través de toda la red cristalina.

El comportamiento de estos materiales a temperatura del cero absoluto se puede observar en un llenado total de los niveles de la banda de valencia, tal como se esquematiza en la Figura 2.2. En algunos casos al aumentar la temperatura algunos electrones pueden ser excitados a niveles de energía más elevados en dicha banda si es que existen niveles o vacantes e incluso podrían superar el gap si es que tuviesen la energía suficiente.



**Figura 2.2 Estructura de 5 átomos de silicio con enlace covalente.**

Como resultado, son estos electrones pertenecientes a las bandas de energía los que determinan las propiedades eléctricas de los materiales, tomando en cuenta factores que contribuyen a dicho comportamiento como el intrínseco que abarca propiedades naturales del material (tipo de enlace, distancia de los átomos, etc.) y el extrínseco que representa condiciones externas (temperatura de depósito, contenido de impurezas, etc.).

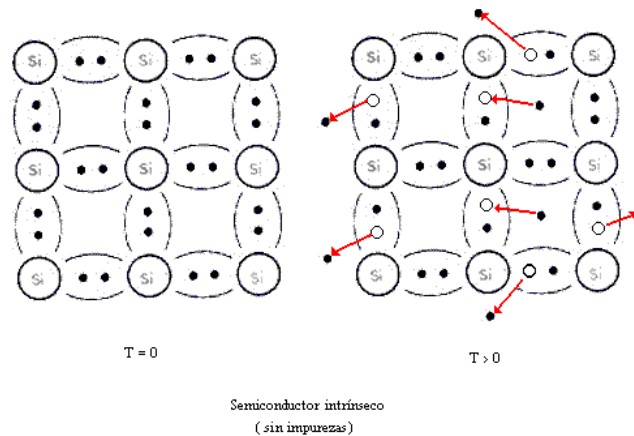
## **2.2 Bandas de energía**

La relación entre el comportamiento de un átomo y un sólido es de gran importancia por lo descrito anteriormente, pero debido a la complejidad del estudio se utiliza un diagrama para representar dichos niveles de energía.

Como anteriormente se nombraron, la banda de valencia (Bv) y de conducción (Bc) son las últimas bandas que pueden ser ocupadas por los electrones de enlace y se ubican, en la parte inferior la Bv de menor energía y por encima la Bc con un nivel de energía mayor, ambas separadas por una zona de energía prohibida o band gap (Bg) [3,4].

A temperatura próxima al cero absoluto los electrones ocupan los niveles más bajos de energía contribuyendo al enlace entre los átomos, de manera que al aumentar la temperatura algunos electrones ganan la energía necesaria para saltar a niveles energéticos mucho mayores, siempre y cuando existan vacantes en la

banda de energía ya que eso contribuye al movimiento de los electrones en el cristal bajo la acción de un campo eléctrico, este comportamiento se ilustra en la Figura 2.3.



**Figura 2.3 Estructura cristalina del silicio, del lado izquierdo se muestran los electrones de valencia a temperatura del cero absoluto y del lado derecho el comportamiento de los mismos al ganar energía debido a un aumento de la temperatura.**

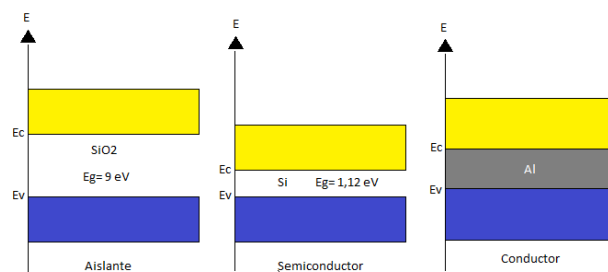
Este comportamiento de los electrones está relacionado con otros efectos como la interacción de los átomos en el cristal, el campo eléctrico, la temperatura, entre otros. La ausencia de vacantes en la banda de energía evita que exista una movilidad de electrones y por ende la recombinación de los mismos es nula, lo que se asemeja mucho al comportamiento de un material aislante.

En los metales dichas bandas se encuentran solapadas por lo que el intercambio de electrones entre ambas es instantáneo y permanente debido a que la banda de energía prohibida es nula. Este tipo de materiales presentan un número muy elevado de electrones en la banda de conducción (aproximadamente  $10^{22}$  o  $10^{23}$  electrones por  $\text{cm}^3$ ) por lo que la conductividad es muy elevada [1].

Por el contrario, los materiales aislantes presentan enlaces covalentes en los cuales los electrones de enlace se encuentran compartidos por cada pareja de átomos con una fuerte unión, lo que evita que exista un flujo de electrones a través de la red cristalina del material. La cantidad de energía necesaria para lograr que

sus electrones pasen a la banda de conducción es mucho mayor ( $> 3$  eV), lo que hace casi imposible la conductividad en los mismos.

Los materiales que presentan características compartidas se denominan semiconductores. Las características que estos materiales presentan bajo algunas condiciones es muy similar a la de los aislantes con enlaces covalentes unidos. Sin embargo, al ganar un poco de energía algunos electrones pueden romper dichos enlaces y crear vacancias en la red, dichas vacancias mejoran los procesos de conducción ya que estimulan el movimiento de los electrones. En estos materiales la energía necesaria para romper dichos enlaces es de alrededor de 1 eV que también es llamada energía de banda prohibida. En la Figura 2.4 se muestran los diagramas de banda de energía para los tres casos anteriores.



**Figura 2.4 Diagramas de banda de energía para los diferentes tipos de materiales.**

### 2.3 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos

Los materiales semiconductores intrínsecos son considerados así, debido a la pureza del estado natural en que estos se encuentran. Por lo tanto, en su estructura cristalina existe un balance perfecto entre huecos y electrones lo que da como resultado una ineficiente conducción eléctrica a través de ellos.

Como respuesta a la baja eficiencia de los semiconductores intrínsecos, se recurrieron a nuevas técnicas para mejorar sus características, surgiendo los denominados semiconductores extrínsecos.

El principal objetivo de desarrollar estos materiales fue el de modificar la estructura de los mismos a través de impurezas las cuales ayudarán a incrementar la conducción. Esto se logra al introducir en la red, materiales con otras características diferentes. El resultado de esta combinación de elementos se puede estudiar de dos maneras distintas, los semiconductores extrínsecos tipo “p” que son dotados de impurezas con una composición atómica trivalente como el Boro. Al introducir un elemento de estas características en una estructura perfecta como la de silicio, el átomo de boro compartirá sus tres electrones con tres de los cuatro posibles átomos compartidos de silicio en la estructura, lo que origina un cuarto átomo de silicio sin enlace. Debido a la falta de un electrón en dicho enlace, el átomo de silicio buscará que un electrón libre ocupe ese lugar para lograr un equilibrio perfecto en el cristal. Por lo tanto, a esa vacancia en la red cristalina se le denomina *hueco*, que en el estudio de semiconductores se denomina como una carga positiva [1,2].

Ahora bien, la segunda variación de un semiconductor extrínseco es el tipo “n”, el cual también contiene impurezas, pero de un material con otras características tal como el fósforo. Un átomo de fósforo contiene en su último orbital 5 electrones los cuales de la misma manera se comparten con cuatro átomos de silicio lo que nos da como resultado un electro libre, el cual ayudará a mejorar la conducción en la red. Debido a cierto grado de libertad que presenta el electrón en la red, la energía necesaria para que este logre saltar a la banda de conducción es muy baja lo que aumenta la conductividad en el material [1,2].

## **2.4 Procesos ópticos en semiconductores**

De los diversos fenómenos opto electrónicos que ocurren en la materia, la luminiscencia, definida como la des-excitación de un átomo o molécula excitada por reemisión de la energía absorbida en forma de fotones, ocupa un papel importante en la vida, tanto en la del hombre como en la de otros seres vivos, al permitir que ocurran diversos procesos a través de centros luminiscentes.

## 2.4.1 Fotoluminiscencia

La Fotoluminiscencia es la emisión de fotones generados por un material que se encuentra bajo excitación óptica. En este método, una luz es dirigida sobre una muestra, donde se absorbe y produce un exceso de energía dentro del material en un proceso llamado foto-excitación. El exceso de energía puede ser disipado por la muestra a través de la emisión de luz, o luminiscencia.

La foto-excitación provoca que los electrones dentro del material se muevan dentro de estados excitados permitidos. Cuando estos electrones regresan a sus estados de equilibrio, el exceso de energía es liberado, provocando la emisión de luz, mejor conocido como proceso radiativo, si no hay emisión de luz, entonces el proceso es no radiativo. La energía de la luz emitida o fotoluminiscencia está relacionada con la diferencia en los niveles de energía entre los dos estados electrónicos involucrados en la transición, es decir, entre el estado excitado y el estado en equilibrio.

El estudio de los procesos ópticos en sólidos es básicamente el estudio de interacciones de la luz con los componentes del material, tales como iones, electrones, impurezas, defectos, etc.

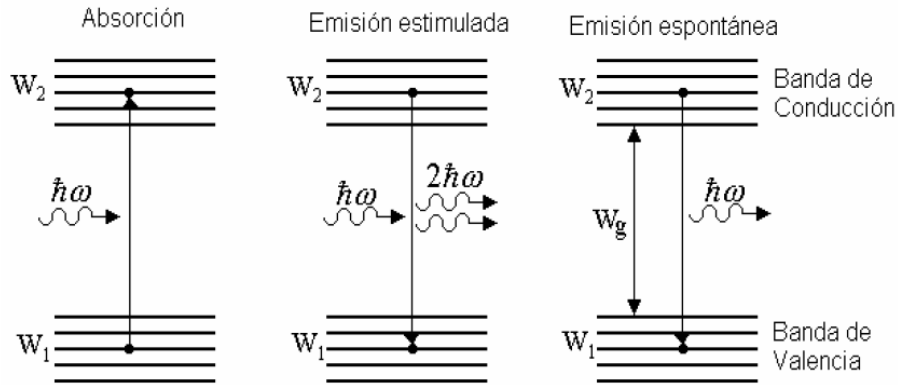
## 2.5 Interacción de la luz con la materia

### 2.5.1 Absorción y Emisión

En un semiconductor, los electrones están localizados en bandas de energía. [5] Las transiciones de los electrones entre las bandas de valencia y conducción pueden resultar de la emisión o absorción de radiación electromagnética. Un fotón que tiene una energía:

$$\Delta W = h\omega$$

puede ser creado o aniquilado por medio de procesos ópticos. La cantidad  $\Delta W = W_2 - W_1$  denota la diferencia de energía entre los niveles  $W_2$  y  $W_1$  que toman parte en la transición. Existen tres procesos elementales en semiconductores: Absorción, emisión estimulada y emisión espontánea, tal como se muestra en la Figura 2.5.



**Figura 2.5. Absorción, emisión estimulada y emisión espontánea en transiciones intra-banda. [5]**

## 2.5.2 Absorción

En este proceso se produce la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, con la extinción de un fotón. El número de transiciones por unidad de volumen y tiempo depende de la densidad de fotones, de las densidades de los estados inicial  $W_1$  y final  $W_2$ , y también de las probabilidades de que el estado inicial esté ocupado y que el estado final esté desocupado [5, 6].

## 2.5.3 Emisión estimulada

La emisión estimulada es el proceso inverso al de absorción. En este, una onda electromagnética induce transiciones de la banda de conducción hacia dentro de la banda de valencia, es decir, de  $W_2$  a  $W_1$ . Aquí los fotones son creados viajando con la misma orientación de la fase y de la dirección de propagación que la onda excitadora. Las razones de transición son controladas por la densidad de fotones y las densidades de ocupación de los niveles de energía participantes.

## 2.5.4 Emisión espontánea

Además de la emisión y absorción estimulada hay también procesos de transición espontánea de la banda de conducción a la banda de valencia, el cual

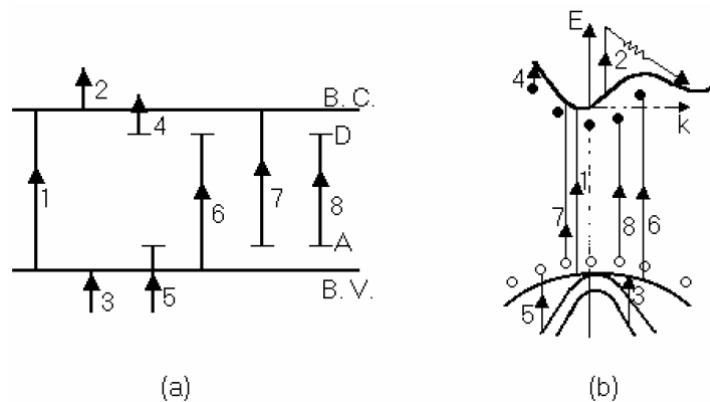
tiende a restaurar el equilibrio termodinámico aún sin radiación externa. Estas transiciones pueden ser radiativas o no radiativas.

Para semiconductores directos las transiciones radiativas son usualmente dominantes, emitiendo fotones con fases y direcciones estadísticamente distribuidas. La razón de emisión espontánea es, como la razón de emisión estimulada, proporcional a la densidad de estados y la probabilidad de ocupación.

### 2.5.5 Absorción intra-banda y por impurezas

Los procesos de absorción que se presentan tanto en materiales de banda directa como indirecta se ilustran en la figura 2.6 [6].

El proceso de absorción más importante es el llamado absorción fundamental (proceso 1), en el cual un electrón en la banda de valencia experimenta una transición a la banda de conducción. Además de este proceso, existen otros llamados intra sub-banda, los cuales se clasifican como absorción en intra-banda de conducción (proceso 2) y absorción en intra-banda de valencia (proceso 3).



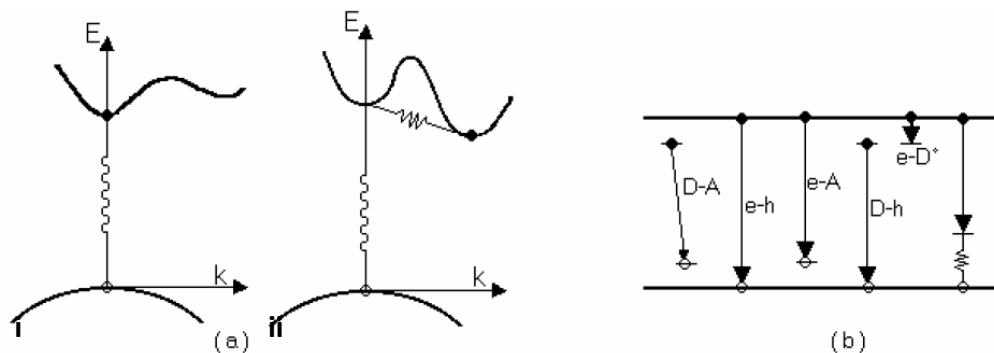
**Figura 2.6. Diferentes procesos de absorción en semiconductores representados en (a) espacio real y (b) espacio recíproco: (1) banda a banda, (2) intra banda de conducción, (3) intra banda de valencia, (4) donador a banda de conducción, (5) aceptor a banda de valencia, (6) banda de valencia a donador, (7) aceptor a banda de conducción, y (8) transiciones donador a aceptor. [6]**

Existen además transiciones relacionadas con impurezas, entre los cuales hay cuatro tipos, donador a banda de conducción (proceso 4), aceptor a banda de valencia (proceso 5), banda de valencia a estado donador (proceso 6) y aceptor a banda de conducción (proceso 7). Otra transición se da entre impurezas (donador a aceptor), el cual se muestra como proceso 8.

### 2.5.6 Procesos de Recombinación

El proceso de absorción óptica crea un exceso de portadores respecto al número de portadores en equilibrio térmico. Este exceso de portadores indica que el material se encuentra en un estado excitado para posteriormente extinguirse mediante un proceso llamado recombinación.

El proceso de recombinación más común es el opuesto al proceso de absorción banda a banda, y se presenta cuando un exceso de electrones en la banda de conducción se recombina con un exceso de huecos en la banda de valencia; el exceso de energía de los electrones es liberado en algunos casos con la emisión de un fotón. No obstante, existen otros tipos de procesos, tanto para materiales con banda directa como para materiales de banda indirecta, tales como portadores a estados de impurezas localizados (e-A, D-h) o de portadores ligados a otras impurezas (D-A), tal como se observa en la figura 2.7.



**Figura 2.7. Procesos de recombinación en materiales de banda directa e indirecta en (a) el espacio k y (b) en el espacio real. [6]**

En el espacio de momento de un semiconductor de banda directa esquematizado en la figura 2.7ai), la transición es vertical indicando que una cantidad insignificante de momento de un fotón es involucrada. Cuando se tienen materiales con banda indirecta, esquematizado en la figura 2.7aii), la recombinación requiere la participación de fonones u otros agentes conservadores de momento.

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 puede dominar el espectro luminiscente. Además de los procesos radiativos, los procesos no radiativos también pueden contribuir a la aniquilación del exceso de electrones y huecos. En estos procesos, la energía es liberada en la mayoría de los casos en la forma de fonones, aunque también es posible que sea liberada en forma de dos fotones o un fotón y un fonón.

Una diferencia importante entre el espectro de absorción y emisión, es que en el de absorción casi todos los estados presentes en las bandas son involucrados. Sin embargo, en el espectro de emisión una banda muy estrecha de estados presentes en los bordes de banda que contienen los portadores termalizados son involucrados, por ello es que el espectro de emisión es más estrecho.

## **2.6 Silicio y Óxido de Silicio**

El silicio es prácticamente el material más usado en los dispositivos de microelectrónica gracias a dos puntos clave,

- su disponibilidad y abundancia en el planeta que lo hacen una gran opción y
- su compatibilidad con las tecnologías de fabricación de dispositivos presentes hoy en día.

Es un material simple que no necesita grandes métodos de procesamiento y sus aplicaciones son demasiadas. Aunque presenta una gran desventaja, es un semiconductor de banda indirecta, lo que impedía el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos con este material. Sin embargo, desde el descubrimiento de la fotoluminiscencia (FL) en el silicio poroso por Canham [6] el desarrollo de dispositivos en base a Si ha crecido de manera considerable [7-11]. El origen de la

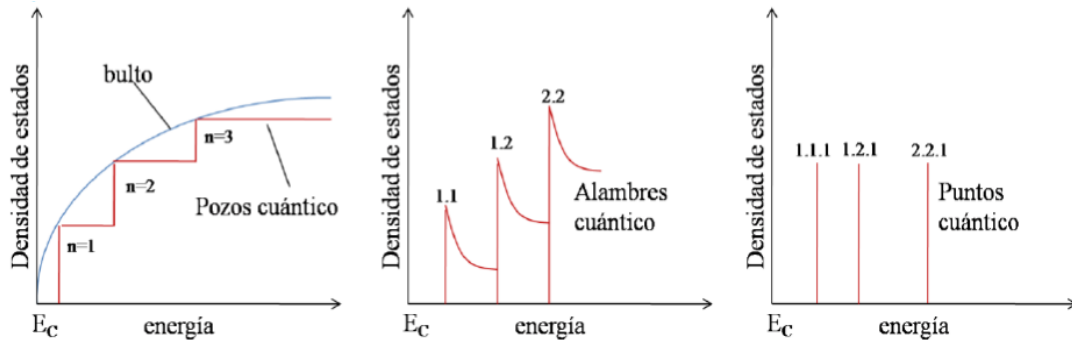
FL en este material es atribuido a los efectos de confinamiento cuántico que se debe a la creación de nanopartículas de Si (np-Si).

El interés mostrado a los nanocristales de silicio (nc-Si) se debe al tamaño que presentan los mismos, ya que de acuerdo al efecto del confinamiento cuántico el diámetro de los nanocristales deben ser menores al radio de Bohr ( $\approx 4.3\text{nm}$  para el Silicio) para mostrar una luminiscencia en el espectro visible, ya que al aumentar el diámetro la emisión FL puede presentarse en una longitud de onda dentro del infrarrojo. Además, al incrementar el tamaño de los mismos se ha demostrado una disminución en la energía del gap por lo cual mejora el proceso de recombinación [9].

## **2.7 El concepto de Confinamiento Cuántico**

El efecto de confinamiento cuántico (CC) en nanopartículas de silicio (nps-Si) puede ser entendido considerando el problema de una partícula dentro de una caja. El confinamiento cuántico produce varios cambios en la estructura electrónica de bandas de las nano-partículas de silicio frente a la del silicio cristalino en bulto [13]. Primero, el confinamiento reduce la simetría del sistema, llevando a un desdoblamiento de las bandas y convirtiendo su banda indirecta en directa o cuasi directa [14]. Segundo, el confinamiento aumenta la energía cinética de los portadores. De este modo, se produce un aumento en la energía de los niveles de la banda de conducción, obteniéndose un gap electrónico de energía superior a la del silicio cristalino [15].

La Figura 2.8 muestra la densidad de estados para sistemas de tres, dos, uno y cero dimensiones. Se puede observar la densidad de estados discretos en el caso de puntos cuánticos de silicio.



**Figura 2.8** Densidad de estados para sistemas de dos (pozos cuánticos), uno (alambres cuánticos) y cero (puntos cuánticos) dimensiones. Los números cuánticos para los distintos estados son mostrados en la figura: un solo número identifica un pozo cuántico, dos números un alambre cuántico y tres números un punto cuántico.

En términos del electrón y del hueco que conforman el excitón, el radio de Bohr puede ser pensado como una distancia de separación. En el silicio, el radio de Bohr del excitón es de aproximadamente 5 nm bajo ciertas condiciones. [16] Por lo tanto, se puede esperar observar efectos de confinamiento cuántico en nps-Si menores que 5 nm de diámetro. En éste rango de diámetros, la brecha prohibida se incrementa de acuerdo a la siguiente relación en el marco de la aproximación de masa efectiva: [16,17]

$$E_g(d_{nps}) = E_{g0} + \frac{C}{d_{nps}^2} \quad (2.1)$$

donde  $E_{g0}$  es la brecha prohibida del silicio en bulto en eV,  $d_{nps}$  el diámetro de la partícula en nm y  $C$  el parámetro de confinamiento, el cual depende de la masa efectiva de la partícula confinada (electrón, hueco o excitón) y de la permitividad relativa del aglomerado si la interacción Coulombica es tomada en consideración. [18] También en este rango de diámetros se incrementa la fuerza de oscilación, y el tiempo de vida radiativa varía desde los milisegundos hasta los nanosegundos. [19]

Una consideración más precisa fue realizada por Delerue et. al. [20], permitiendo obtener el comportamiento de partículas suficientemente pequeñas en silicio poroso a través de la siguiente expresión semi-empírica:

$$E_g(d_{nps}) = E_{g0} + \frac{3.73}{d_{nps}^{1.39}} \quad 2.2$$

De acuerdo a este modelo, el espectro de emisión puede ser ajustado desde el infrarrojo hasta el azul reduciendo el diámetro de la nano-partícula si la superficie de la partícula es pasivada con enlaces Si-H.

Para el caso de nps-Si embebidas en SiO<sub>2</sub>, Wu et. al. propuso la siguiente expresión: [21]

$$E_g(d_{nps}) = E_{g0} + \frac{5.83}{d_{nps}^{1.79}} \quad 2.3$$

así la luminiscencia en nano-partículas de silicio puede ser atribuida al fenómeno de confinamiento cuántico, si la energía de la luz emitida puede ser descrita por las ecuaciones 2.1, 2.2 ó 2.3 dependiendo de la matriz en la que se encuentran embebidas.

Por lo que, el papel que juega la matriz en la cual se encuentran los ncs-Si es de vital importancia, ya que proveerá características propias del material para mejorar los mecanismos de emisión. El silicio poroso, por ejemplo, tenía la desventaja de presentar una pobre estabilidad química provocando una degradación de la intensa FL con el tiempo debido a la continua oxidación del material. Ante ello, surgieron los óxidos ricos en silicio (SRO), conocidos como óxidos de silicio fuera de estequiometría [SiO<sub>x</sub> (x<2)]. En este tipo de materiales la matriz de óxido es enriquecida con átomos de silicio. Durante el depósito de dichas películas la distribución de los átomos de Si en la matriz de SiO<sub>2</sub> se hace de manera aleatoria por lo cual se forman aglomeraciones de Si con diferentes tamaños, dichos grupos son los que más tarde se convertirán en nc-Si tras un tratamiento térmico, (normalmente los aglomerados de silicio comienzan a cristalizarse alrededor de los 1100°C) [12]. Al tener esta disposición sin orden alguno, los nc-Si carecen de control

y pueden ser de tamaños muy variados, lo que se traduce en un espectro FL amplio, donde el pico máximo está dominado por el diámetro del nanocrystal más predominante en la película. Al no tener control alguno sobre los nc-Si, el manejo de estas películas para crear dispositivos optoelectrónicos se convierte en un trabajo difícil.

Una solución que se presentó ante esta problemática fue el desarrollo de las estructuras multicapa, mediante las cuales se pretende controlar el tamaño de los nc-Si al momento de crecer las capas delgadas. Por lo tanto si deseamos crear nanopartículas de 2 nm basta con crecer una capa de esta dimensión entre dos capas de algún material. En nuestro caso un óxido de silicio estequiométrico y silicio en la forma Si/SiO<sub>2</sub>. El SiO<sub>2</sub> tiene muchas ventajas en la creación de dispositivos ya que presenta una buena estabilidad eléctrica, un band gap de ≈9 eV y una interfaz Si-SiO<sub>2</sub> con una baja densidad de defectos, cuando se presenta en un estado estequiométrico [5]. Este tipo de estructuras multicapa ya han sido probadas con éxito al crear nanopartículas según sea el tamaño deseado para el desarrollo y estudio de algún fenómeno en específico [8, 10, 11, 12, 22].

La importancia de controlar el diámetro de las np-Si es vital, ya que gracias a estas podemos modificar el comportamiento de los mecanismos de recombinación y de conducción al momento de realizar dispositivos. Estos avances en la tecnología de desarrollo pueden determinar el éxito de un dispositivo al estudiar los efectos presentes en la estructura principal para posteriormente predecir el éxito que podría obtenerse al desarrollar un elemento como por ejemplo, un dispositivo optoelectrónico.

## Referencias

- [1] J. M. Abella and J. M. Martínez Duart, "Fundamentos de electrónica física y microelectrónica", Addison Wesley, 1996.
- [2] P. D. Ankrum, "Semiconductor electronics", Prentice-Hall, 1971.
- [3] D. A. Neamen, "Semiconductor physics and devices: basics principles 3<sup>rd</sup>. Edition", Mc Graw Hill, 2003.

- [4] L. Prat Viñas, “Dispositivos optoelectrónicos: Semiconductores”, Escola Tècnica Superior d’Enginyers de Telecomunicació de Barcelona (ETSETB), Universitat Politècnica de Catalunya.
- [5] K. Joachim Ebeling “Integrated Optoelectronics”. Waveguide Optics Photonics Semiconductors. April 1992
- [6] 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
- [7] L. T. Canham, “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers”, Applied Physics Letters, vol. 57, no. 10, p.1046, 1990.
- [8] B. Garrido, J. López-Vidrier, Y. Bercén, O. Blázquez et al., “Size-controlled silicon nanocrystal superlattices for tandem solar cells”, NanoSpain, 2014.
- [9] M. Xie, D. Li, F. Wang and D. Yang, “Luminiscence properties of silicon-rich silicon nitride films and light emitting devices”, ECS Transactions, vol. 35, no. 18, p. 3-19, 2011.
- [10] J. A. Rodríguez, M. A. Vásquez-Agustín, A. Morales-Sánchez and M. Aceves-Mijares, “Emission mechanisms of Si nanocrystals and defects in SiO<sub>2</sub> materials”, Journal of Nanomaterials, vol. 2014, 409482, 2014.
- [11] A. Zeleina, S. A. Dyakov, D. Hiller, S. Gutsch et al., “Structural and optical properties of size controlled Si nanocrystals in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix: The nature of photoluminescence peak shift”, Journal of Applied Physics, vol. 114, 184311, 2013.
- [12] D. Chen, Y. Liu, J. Xu, D. Wei et al., “Improved emission efficiency of electroluminescent device containing nc-Si/SiO<sub>2</sub> multilayers by using nanopatterned substrate”, Optical Society of America, vol. 18, no. 2, 2010.
- [13] G. John and V. Singh, *Physics Reports* 263(2), 93-151 (1995).
- [14] J. Xia and Y. Chang, *Physical Review B* 48(8), 5679-5186 (1993).
- [15] F. Romstad and E. Veje, *Physical Review B* 55(8) 5220-5225 (1997).
- [16] E. G. Barbagiovanni, D. J. Lockwood, P. J. Simpson, and L. V. Goncharova, *J. Appl. Phys.* 111(3), 34307 (2012).

- [17] T.-W. Kim, C.-H. Cho, B.-H. Kim, and S.-J. Park, *Appl. Phys. Lett.* 88(12), 123102 (2006).
- [18] P. F. Trwoga, A. J. Kenyon, and C. W. Pitt, *J. Appl. Phys.* 83(7), 3789 (1998).
- [19] T. Takagahara, and K. Takeda, *Phys. Rev. B* 46(23), 15578-15581 (1992).
- [20] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, *Phys. Rev. B.* 48(15), 11024-11036 (1993).
- [21] C. L. Wu, and G.-R. Lin, *IEEE J. Sel. Topics Quantum. Electron.* 19(5), 3000109 (2012).
- [22] G. Scadera, T. Puzzer, I. Perez-Wurfl, and G. Conibeer, "The effects of annealing temperature on the photoluminescence from silicon nitride multilayer structures", *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, p. 3680-3684, 2008.

# Capítulo III

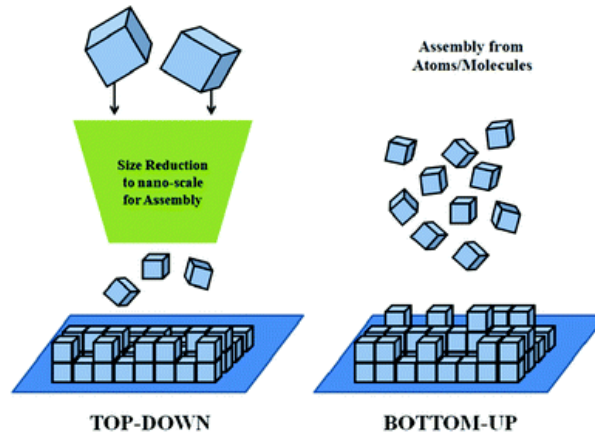
---

Técnicas de síntesis y  
caracterización de películas  
delgadas.

El desarrollo de películas delgadas ha sido de gran relevancia dentro de las nuevas tecnologías que se utilizan para la creación de dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos, celdas solares, entre otros. La importancia de este tipo de investigaciones se refleja en la obtención de aparatos tecnológicos más eficientes. De esta manera, al usar cualquier aparato electrónico disfrutamos las ventajas que son el resultado de muchos años de investigación.

Cuando nos referimos a películas delgadas estamos hablando de recubrimientos muy finos que algunas veces son invisibles al ojo humano. Por lo tanto, se denomina una película delgada a un recubrimiento menor o igual a una micra [1, 2, 3], aunque estos valores van cambiando en base a los nuevos avances y mejoras dentro de este campo de estudio. Sin embargo, los valores algunas veces dependen de la técnica que será usada durante el depósito. Por esta razón, se han desarrollado nuevas mejoras a las técnicas ya existentes y así ayudar a la obtención de películas más delgadas y con una calidad óptima.

En el desarrollo de este tipo de tecnología, existen dos maneras de crear películas delgadas tal como se muestra en la Figura 3.1. Una de ellas se ha denominado *Top- Down*, que consiste en obtener películas de escala nanométrica a partir de un blanco de material. La segunda denominada *Bottom- Up* que al contrario de la anterior, el crecimiento de las películas va desde cero y se incrementa poco a poco con el depósito de átomos de algún compuesto con el objetivo de crear una película con características definidas [5]. De igual manera la importancia de llevar un control de los parámetros y materiales es primordial ya que las características ópticas y eléctricas se ven afectadas directamente por ellos.



**Figura 3.1** Técnicas utilizadas para la síntesis de películas delgadas.

Algunos de los parámetros importantes que influyen en las propiedades de las películas son controlados tanto por el método empleado así como las condiciones de depósito. Por ejemplo, la temperatura del sustrato, la razón de depósito, la presión de vacío, etc., afectan de manera directa a las propiedades básicas de la película a depositar, como sería su composición, su fase cristalina, morfología, orientación, espesor y micro estructura, dando como resultado un material con propiedades únicas.

### 3.1 Síntesis de películas delgadas

Dentro del desarrollo de las películas delgadas existen diferentes métodos mediante los cuales podemos crear películas con ciertas características y propiedades según nuestras necesidades o intereses. Si bien todas nos ayudan al desarrollo y creación de estos elementos, las podemos clasificar mediante dos grupos diferentes: métodos químicos y métodos físicos.

Así como existe una clasificación general dentro de los métodos de deposición, cada grupo cuenta con subdivisiones como lo haremos notar abordando un poco de cada técnica. Una clasificación de los métodos para hacer crecer o depositar películas delgadas podría ser de la siguiente manera:

#### 1. Métodos Químicos

- ✓ Deposición química en fase vapor (CVD, Chemical Vapour Deposition).

- ✓ Depósito por baño químico.

## **2. Métodos Físicos**

- ✓ Evaporación (Al vacío, reactiva, por haces de electrones).
- ✓ Epitaxia de haces moleculares (MBE, Molecular Beam Epitaxy).
- ✓ Pulverización catódica (Sputtering).

## **3.2 Métodos Químicos**

### **3.2.1 Deposición química en fase de vapor (CVD)**

La deposición por este método consiste en la reacción de diversos compuestos químicos que circulan dentro de una cámara de vacío lo que crea capas de un material en específico sobre la superficie del sustrato. Es una de las técnicas más utilizadas debido a su gran versatilidad. Algunos parámetros importantes en esta técnica son: la presión parcial del precursor, la temperatura superficial del sustrato, el flujo de los gases, etc. De ellos dependen tanto la calidad de las películas como la velocidad de crecimiento en las mismas.

Para una descripción más detallada de esta técnica consultar la referencia 1 y 2.

### **3.2.2 Depósito por baño químico**

Las películas crecidas por este método se obtienen al sumergir un sustrato dentro de alguna solución. A un determinado tiempo el compuesto químico reacciona creando una película en la superficie del sustrato. Los elementos base de la solución deben ser compuestos muy definidos para obtener una solución estable y segura para el proceso.

Para una descripción más detallada de esta técnica consultar la referencia 2.

## **3.3 Métodos Físicos**

### **3.3.1 Evaporación**

Se basa principalmente en la generación de una película sólida a través de un vapor generado por ebullición o sublimación de algún material, que se deposita sobre un sustrato después de ser condensado.

Para un mejor rendimiento del proceso se pueden utilizar campos magnéticos para así focalizar el material hacia la superficie del sustrato y obtener películas de mejor calidad. Las mejores condiciones de trabajo para este tipo de técnicas se basan en bajas presiones de trabajo y altas temperaturas de sustrato, así como la necesidad de un ambiente muy puro que se logra gracias al vacío previo al proceso.

Para una descripción más detallada de esta técnica consultar la referencia 1 y 3.

### **3.3.2 Epitaxia de haces moleculares (MBE, Molecular Beam Epitaxy)**

Se denomina epitaxia al crecimiento ordenado de una capa monocristalina con las mismas características de orientación que el sustrato. Las películas creadas por este método pueden ser de dos tipos: Homo-epitaxia que es el crecimiento de una capa del mismo material que el sustrato (Si sobre Si) o Hetero-epitaxia que consiste en capas de materiales diferentes (GaAs sobre Si).

Los materiales necesarios para el crecimiento de las películas son depositados en pequeños crisoles los cuales son calentados hasta crear un haz el cual será dirigido por una abertura hasta el sustrato. Es un método muy especializado ya que el control de crecimiento es casi total, además de ser un equipo de ultra alto vacío, lo que garantiza una película con muy pocos defectos o impurezas. Sin embargo, debido a estas características el costo del equipo es muy alto.

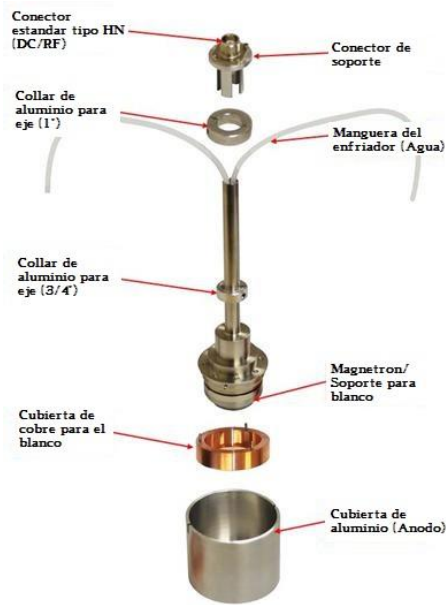
Para una descripción más detallada de esta técnica consultar la referencia 4.

### 3.3.3 Pulverización Catódica (Sputtering)

También conocida como *Sputtering*, es una técnica de depósito de películas delgadas, y su funcionamiento se basa en principios físicos. Si un sólido es bombardeado con partículas atómicas altamente energéticas como iones generados por el impacto de electrones energéticos con átomos de gas, es posible que los átomos superficiales del material adquieran la energía necesaria para escapar de la superficie. De esta manera los átomos desprendidos podrían recubrir alguna superficie.

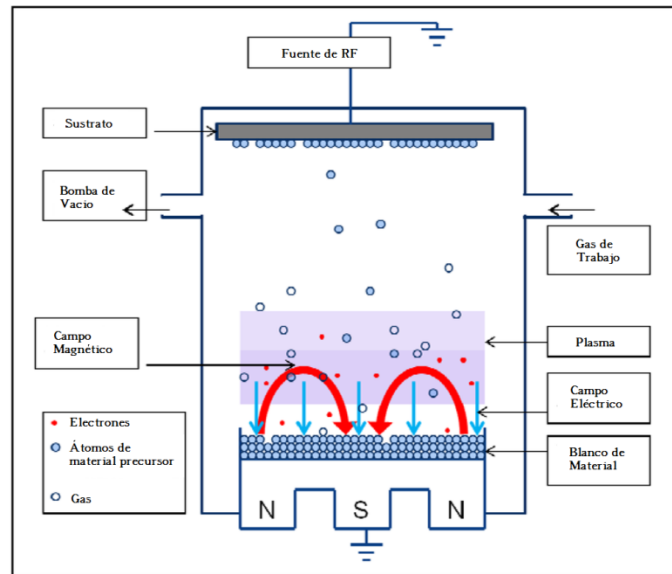
El proceso del plasma se basa en la reacción química causada por el bombardeo de iones energéticos reactivos a una cierta temperatura. Aunque el proceso por el cual se generan las reacciones y el plasma no es conocido en su totalidad se ha llegado a comprender el principio básico por el cual se lleva a cabo.

Una variación de esta técnica se conoce como *Pulverización Catódica asistida por campo magnético*. Esta técnica se compone principalmente de un magnetrón en el cual se encuentra el cátodo del sistema y al mismo tiempo es la base donde se coloca el blanco o *target* del material a depositar como se puede observar en la Figura 3.2. Además, rodeando al mismo cátodo se encuentra el ánodo separado gracias a un calibrador. Esta estructura es la encargada de hacer circular una corriente eléctrica a través del blanco, la cual generara una saturación de electrones en la superficie del mismo, estos electrones al mismo tiempo reaccionaran con el gas presente en la cámara de vacío (Ar, O, N, etc.) creando un plasma.



**Figura3.2 Esquema representativo de un magnetron para equipo Sputtering.**

El plasma está compuesto principalmente de partículas cargadas (iones), los cuales al tener una carga negativa son atraídos al blanco (el cual se encuentra sobre el magnetron) impactando con la superficie del material. Al ser bombardeado el material con iones, normalmente suelen ocurrir dos tipos de reacción, el primer caso se presenta cuando en una colisión el ion involucrado es de menor masa que el átomo. Al ocurrir el choque la energía del ion se transfiere al átomo el cual es repelido en sentido contrario y se interna en el material, creando una colisión secundaria, mientras el ion al tener menor masa sale despedido. El segundo tipo de reacción se presenta con un ion de mayor masa, al haber contacto entre ambas partículas las dos salen despedidas al interior de la superficie, por lo cual se convierten en dos partículas con mayor energía que los átomos superficiales causando colisiones secundarias lo que contribuye al desprendimiento de átomos para el crecimiento de la película, una descripción grafica del proceso se ilustra en la Figura 3.3. Sin embargo, no todo el proceso depende de la cantidad de colisiones presentes durante el depósito de materiales. Algunos factores importantes que deben ser considerados son: la presión de vacío en la cámara, el flujo de gas, la potencia suministrada al blanco y la temperatura del sustrato.



**Figura3.3 Representación gráfica del proceso de depósito por la técnica de Sputtering.**

Al ser una técnica de depósito al alto vacío, la calidad de las películas se ve afectada por la presión a la cual se somete el proceso, ya que garantiza la pureza de los materiales y la limpieza de la cámara al eliminar los posibles gases o partículas presentes. El alto vacío en la cámara se logra gracias a dos bombas especializadas, la primera logra un vacío previo alrededor de  $9 \times 10^{-3}$  Torr y posterior a esta una bomba turbomolecular la cual provoca que en la cámara se obtenga un alto vacío, del orden de  $10^{-7}$  Torr. Esta presión de vacío base nos garantiza que un depósito sea de buena calidad.

El flujo de gas también es un factor relevante en el proceso de deposición ya que la cantidad de iones es proporcional al flujo presente en la cámara. En otras palabras, al aumentar la cantidad de iones en el plasma se crea una serie de colisiones involuntarias por aglomeración lo que impide los impactos con los átomos de material y que solo pocos logren desprenderse reduciendo la razón de depósito. Del mismo modo, la potencia suministrada al blanco dicta la velocidad a la cual se llevará a cabo el crecimiento de las películas, la combinación de estos parámetros en el proceso logra una calidad óptima y un buen control de crecimiento de las películas deseadas.

### **3.4 Técnicas de caracterización**

La necesidad de conocer los materiales desde un punto de vista estructural ha dado paso al desarrollo de técnicas avanzadas mediante las cuales se ha llegado a determinar propiedades físico-químicas de los mismos.

El estudio de películas delgadas comprende una parte esencial en la investigación. Propiedades como la composición atómica, la presencia de impurezas, los defectos estructurales, y efectos ópticos pueden ser determinados gracias al uso de dichas técnicas las cuales se han vuelto herramientas de apoyo para su estudio y son aceptadas debido a la información obtenida.

Algunas técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de películas delgadas se describen a continuación.

#### **3.4.1 Reflectancia Espectral [6, 7]**

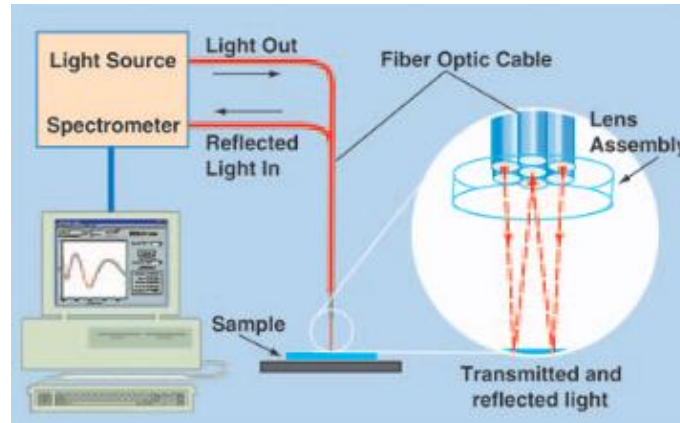
Para el estudio de propiedades físicas, como el determinar el espesor de una película delgada el uso de técnicas de caracterización se ha vuelto indispensable. Algunos métodos se basan en efectos ópticos y presentan ventajas debido a que se clasifican como técnicas no destructivas cuya simplicidad es primordial.

Una técnica usada para medir espesores en recubrimientos nanométricos se conoce como reflectancia espectral, cuyo principio de funcionamiento es simple. Esta técnica se basa en la cantidad de luz reflejada por una película delgada en un rango de longitud de onda, cuya incidencia es normal a la superficie de la película.

La reflexión es una propiedad presente en todos los materiales, se presenta cuando un haz de luz interactúa con un cuerpo, la cantidad de luz que es devuelta por la presencia de una película delgada se relaciona con el índice de refracción y la constante de extinción que son propiedades de la interacción luz- materia.

Los reflectómetros como el que se muestra en la Figura 3.4, están equipados con una fuente de luz la cual emite en longitudes de onda del infrarrojo cercano al ultravioleta (215- 1700nm). Este tipo de sistemas suele contar con una fibra óptica encargada principalmente de direccionar el haz proveniente de la fuente a la muestra analizada. El diseño de dos vías en la fibra óptica permite enviar el haz a

la muestra y al mismo tiempo retroalimentar al equipo con la reflectancia obtenida de la misma para ser analizada por el equipo gracias a un software que realiza los cálculos necesarios.



**Figura 3.4 Representación gráfica de un reflectómetro Filmetrics F-20. [6]**

Si bien estos equipos presentan muchas ventajas para el análisis de películas delgadas existen limitaciones del mismo. Los recubrimientos muy delgados presentan bajas reflectancias, debido a esto, la información obtenida es poca. Por otro lado, la existencia de películas con diversos materiales en sistemas multicapa dificultan el modelo de ajuste para determinar el grosor.

### **3.4.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) [8, 9]**

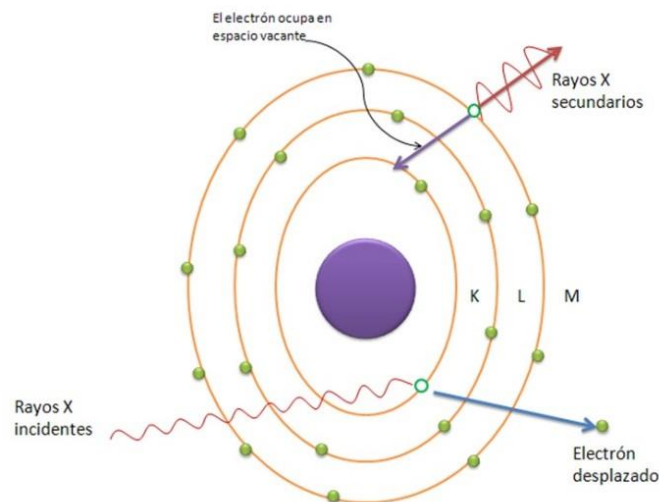
Es un método de caracterización superficial muy utilizado debido a su flexibilidad y por la información que este puede proporcionar. Un análisis básico de XPS puede proporcionar información cualitativa y semi-cuantitativa de todos los elementos a excepción de hidrogeno y helio.

El principio mediante el cual se realiza la técnica XPS se basa en el efecto fotoeléctrico y de fotoemisión. Pueden existir 3 diferentes casos al haber una interacción entre un fotón y un átomo. El primero se presenta cuando el fotón lo atraviesa sin reacción alguna, el segundo caso cuando el fotón es dispersado por un electrón de un orbital atómico por lo que existe una pérdida de energía (compton

scattering) y el tercer caso posible, cuando el fotón interacciona con un electrón cediéndole toda su energía lo que ocasiona la emisión del electrón del átomo.

Durante el proceso de caracterización se hace incidir radiación sobre la muestra, pero en algunos casos la falta de emisión de electrones se debe a la baja frecuencia de excitación del fotón, al incrementar dicha energía la fotoemisión de electrones será mayor y al superar la frecuencia de umbral, la cantidad de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de iluminación. Ahora bien, si un sólido es irradiado por rayos X, puede ocurrir la emisión de electrones Auger los cuales se diferencian de los fotoelectrones ya que la energía presente en ellos no depende de la energía irradiada.

Durante el desprendimiento de electrones (fotoemisión) se puede presentar un reordenamiento de electrones el cual crea huecos electrónicos como se ilustra en la Figura 3.5. Debido a esta reorganización, la energía de ionización en el átomo disminuye y se le conoce como energía de relajación. El estado inicial es el estado fundamental de energía en un átomo antes de que ocurra algún proceso de fotoemisión, al existir un cambio de energía de enlace debido al reordenamiento de electrones se le conoce como ajuste químico y se presenta en los niveles electrónicos.

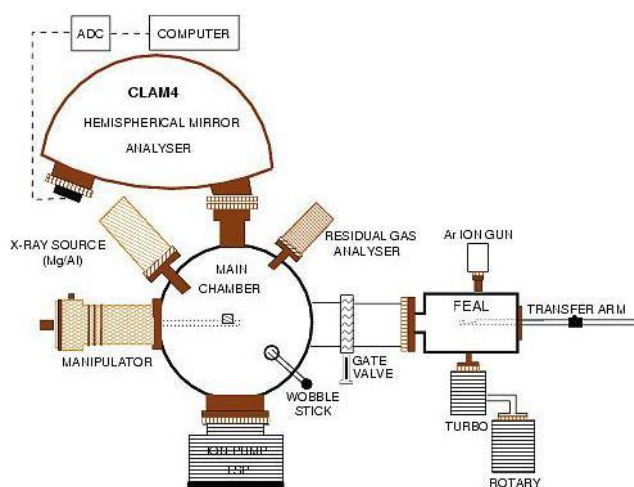


**Figura 3.5 Representación de un átomo radiado y su posible comportamiento.**

Ya que la energía de enlace se determina midiendo la energía cinética del fotoelectrón emitido se requiere de una calibración del espectrómetro XPS. La función de trabajo es la energía mínima requerida para impulsar un electrón a un nivel más alto ocupado en el vacío. Se le determina una técnica sensible a la superficie ya que los rayos X pueden atravesar un sólido sin problemas, pero solo los electrones superficiales son emitidos y detectados.

Un equipo para realizar este tipo de caracterizaciones cuenta principalmente de un sistema de vacío, una fuente de rayos X, un analizador de energía del electrón y un sistema de datos como se muestra en la Figura 3.6.

En la parte central de este sistema se encuentra la cámara principal de vacío donde la muestra es analizada ya que los fotoelectrones deben viajar desde la muestra al detector sin colisionar con ninguna partícula. La fuente de rayos X requiere de ciertas condiciones para su operatividad así como la invariabilidad que debe presentar la muestra durante el análisis. Este tipo de técnica también presenta ciertas particularidades debido a que se realiza al ultra alto vacío, es por ello que la muestra es colocada sobre un portamuestras en una cámara secundaria (pre-cámara) y ya dentro de la cámara principal se puede localizar la zona de análisis.



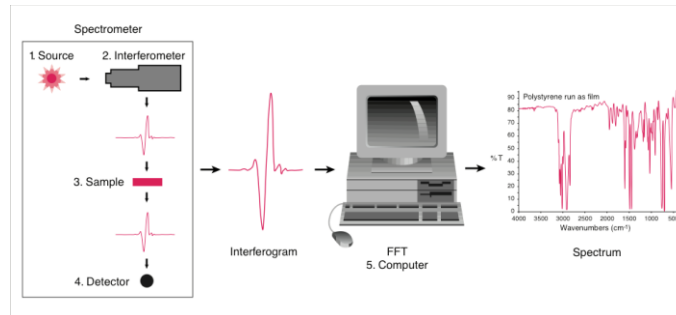
**Figura 3.6 Esquema de un equipo XPS para caracterización.**

El área irradiada por los rayos X puede variar entre zonas circulares de pocos milímetros hasta 50 micras dependiendo de la geometría de la fuente y el tipo de cañón de electrones usado para estimular la emisión de rayos X.

### **3.4.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) [10]**

Este método de espectroscopia tiene como principio básico, exponer a la muestra a radiación infrarroja de la cual resulta un espectro que representa la absorción y transmisión molecular de la misma, creando una huella digital de la muestra. Debido a esto, el espectro de una muestra es único, ya que cada pico de absorción presente en ellos corresponde a las frecuencias de vibraciones de los enlaces atómicos de un material, y ya que cada material está compuesto por una combinación única de átomos, el espectro representativo de los materiales es distinto.

La información obtenida por esta caracterización puede ser, la identificación de materiales desconocidos, determinación de la calidad y consistencia de una muestra y determinación de la cantidad de componentes en una mezcla. El proceso mediante el cual se obtiene dicha información consta de 5 etapas como se muestra en la Figura 3.7, (1) El haz de energía infrarroja emitido gracias a la fuente IR del equipo es emitida a través de una abertura la cual controla la cantidad de energía transmitida, (2) a continuación dicho haz es dirigido a un interferómetro el cual se encarga de crear una codificación espectral llamada interferograma, la señal codificada es dirigida a la muestra (3), sin embargo, una parte de la energía será transmitida y otra reflejada por la superficie. Es aquí donde las frecuencias específicas de energía son absorbidas debido a las propiedades de la muestra y finalmente el haz resultante pasa por un detector (4) diseñado para señales especiales (interferogramas). Pero al tratarse de una señal codificada es necesario la ayuda de una computadora (5) donde se lleva a cabo el proceso matemático del cual esta técnica toma su nombre, la Transformada de Fourier y así traducir dicha señal en un espectro fácil de interpretar.



**Figura 3.7 Proceso de la técnica de FT-IR.**

Debido a la necesidad de una escala relativa, antes de cada proceso se realiza la medición de una muestra base, que es el sustrato donde se ha depositado o crecido la película a analizar con la finalidad de que la respuesta obtenida sea solo del material a analizar.

Algunas ventajas al usar este tipo de técnica son, la velocidad de proceso, ya que el análisis de las muestras se efectúa en tan solo algunos minutos, sensibilidad, gracias a la mejor calidad de los detectores lo que proporciona un análisis mucho más detallado, además de su sencillez al contar con muy pocas partes móviles, lo que disminuye las posibles averías, entre otras.

### **3.4.4 Espectroscopía de Fotoluminiscencia (FL) [11, 12]**

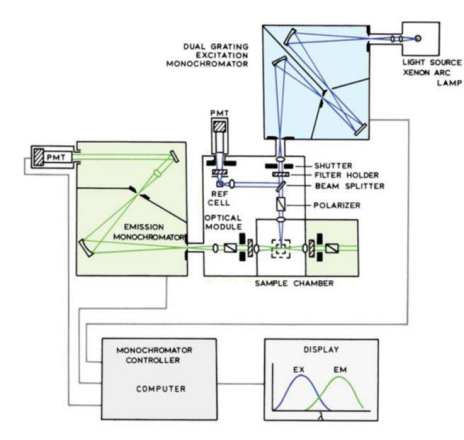
Es un método no destructivo para conocer la estructura electrónica de los materiales, mediante el cual un haz de luz es dirigido a la muestra, la energía es absorbida y transferida a la muestra en un proceso llamado foto-excitación. La forma en que un material disipa dicho exceso de energía se presenta con la emisión de luz o luminiscencia, para el caso de foto-excitación, a dicha luminiscencia se le denomina fotoluminiscencia.

A causa de la foto-excitación, los electrones de un material pueden moverse a estados excitados permitidos más elevados, cuando estos electrones regresan a su estado normal el exceso de energía es expulsado en forma de luz (proceso radiativo) o no (proceso no radiativo).

Si bien, la energía de luz emitida se ve influenciada por los estados que un electrón puede tomar, la cantidad de emisión está relacionada a la contribución de los procesos radiativos. La energía fotoluminiscente también puede estar relacionada a defectos, por lo que esta técnica nos ayuda a determinar la presencia de ellos.

El proceso mediante el cual se desarrolla esta técnica inicia con la presencia de un haz proveniente de una fuente de luz, dicha luz está compuesta por diversas longitudes de onda y al entrar en contacto con el monocromador de excitación, este selecciona un haz específico que es dirigido hacia la muestra. Más tarde, el haz de emisión de la muestra será detectado por un segundo monocromador (emisión) normalmente a  $90^\circ$  del primero, el cual filtra una vez más la señal y deja pasar un determinado haz que llegara al detector del equipo como se puede apreciar en la Figura 3.8.

ESPECTROFLUORÍMETRO



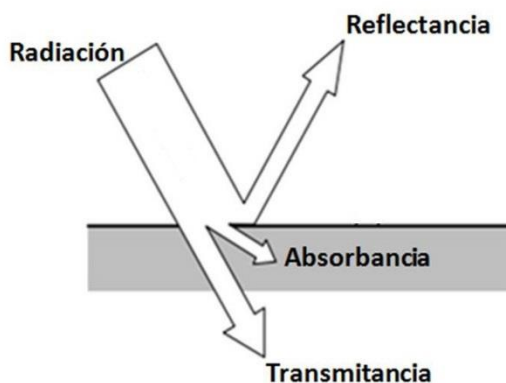
**Figura 3.8 Esquema representativo de equipo y sus componentes.**

La muestra es colocada en el equipo entre ambos monocromadores, por lo que se hace incidir radiación con una longitud de onda específica del primero y la emisión resultante será en un rango muy diferente. Debido a esto el segundo monocromador está seleccionado para detectar ciertas longitudes de onda que son resultado de la emisión presente en la muestra.

### 3.4.5 Espectroscopía Ultravioleta y Visible (UV- Vis) [13, 14]

Los espectrómetros de ultravioleta y visible han sido usados por más de 30 años, debido a su simplicidad, versatilidad, velocidad, seguridad y costo-beneficio. Se le denomina espectrofotometría a la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe una muestra en función de la radiación y a las mediciones a una determinada longitud de onda.

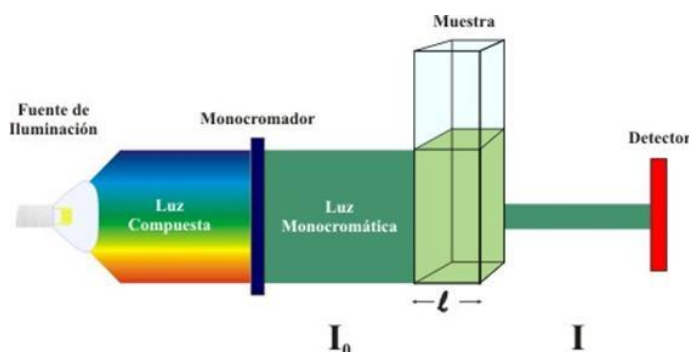
Si la materia es expuesta a una radiación electromagnética, dicha radiación puede ser absorbida, transmitida, reflejada o dar paso a la fotoluminiscencia. Por ello y debido a que el espectro electromagnético es una radiación continua de bandas que se unen unas con otras, para este tipo de espectroscopia se utiliza solamente las regiones del ultravioleta cercano y visible. La Figura 3.9 muestra la posible interacción luz- materia en un material.



**Figura 3.9 Interacción de la luz y la materia.**

La absorbancia de una muestra se relaciona directamente con la concentración en la misma y su capacidad para absorber radiación y se designa como el logaritmo inverso de la transmitancia. De la misma manera la transmitancia es un fenómeno de la interacción luz-materia, donde un haz incide sobre un material con una cierta energía saliendo del mismo uno con menor energía. Por ello, se le describe como cociente de la energía de salida ( $I$ ) entre la energía de entrada ( $I_0$ )

como se aprecia en la Figura 3.10 multiplicada por cien, ya que es un dato que suele presentarse en porcentaje.



**Figura 3.10 Esquema representativo de un espectrofotómetro UV-Vis.**

Para realizar mediciones de transmitancia y absorbancia es necesario un instrumento llamado espectrofotómetro, en el cual la muestra debe estar sobre un sustrato transparente. Al existir una reflexión en las interfaces aire-muestra-sustrato, la disminución del haz puede resultar de las paredes del sustrato. Debido a esto y para compensar esos efectos, la prueba debe realizarse en un sustrato (llamado referencia) idéntico a los utilizados en las muestras.

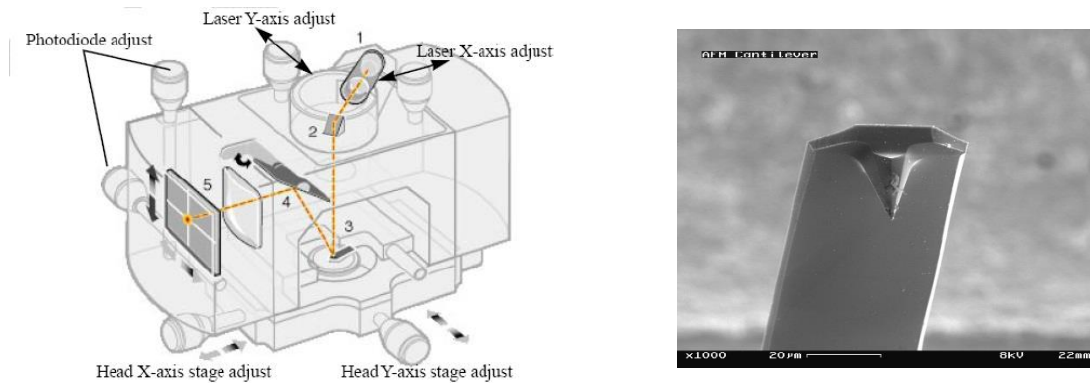
Existen ajustes preliminares llamados 0%T y 100%T, los cuales se diferencian ya que el ajuste 0%T se realiza mediante el cierre mecánico del detector y el ajuste 100%T se lleva a cabo con la prueba anteriormente descrita, con el sustrato *referencia* anteriormente mencionado.

### **3.4.6 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) [15-16]**

Es una técnica de caracterización superficial ampliamente utilizada para proporcionar datos morfológicos de las muestras. La versatilidad de la misma, permite realizar diversos estudios como análisis topográficos, distribución de fases cristalinas y amorfas, propiedades de adhesión, así como indentación, entre otras; gracias a que los equipos poseen una alta resolución menor a 1 nm.

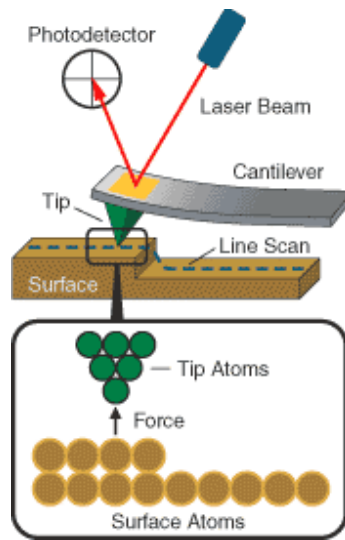
El microscopio de fuerza atómica (MFA) es considerado un equipo de caracterización mecano-óptico el cual puede detectar fuerzas del orden de

nanonewton. El equipo cuenta con cuatro partes esenciales: cabeza, escáner o tubo de barrido, punta y sistema de control y retroalimentación, en la Figura 3.11 se pueden apreciar algunas de ellas.



**Figura 3.11 Partes de MFA a) Cabeza: 1- laser, 2- espejo, 3- punta y soporte, 4- espejo móvil y 5- fotodetector y b) Imagen por microscopio electrónico de punta y soporte para un MFA.**

La Figura 3.12 muestra el proceso de análisis de materiales, la muestra es examinada por medio de una sonda o punta cristalina de forma piramidal la cual puede ser de nitruro de silicio o silicio dependiendo de las condiciones y los materiales. El láser es dirigido sobre el extremo de la punta de barrido y a medida que esta recorre la superficie de la muestra, se produce una flexión en la misma provocando que el haz cambie su incidencia en el fotodetector del equipo, gracias a este proceso y mediante la interpretación de la señal es posible obtener dichas imágenes.



**Figura 3.12** Proceso de obtención de imagen topográfica por la técnica AFM.

Existen tres modos de trabajo para el análisis de muestras que nos permiten analizar materiales de distintas características. De contacto, el cual permite aplicar una fuerza determinada sobre la superficie a analizar, manteniendo la deflexión en la sonda constante mediante el ajuste de la altura del escáner, obteniéndose de este método una imagen topográfica de la muestra llamada *imagen de alturas*, de contacto intermitente, en este tipo de análisis, se hace incidir una señal sinusoidal la cual hace vibrar la sonda a una cierta amplitud que se mantiene constante al provocar el contacto con la superficie analizada debido a la variación controlada de la altura de la muestra obteniendo de esta forma la *imagen de alturas*, por ultimo de no contacto, al igual que el método anterior se aplica una señal oscilatoria a la sonda pero en este caso la punta nunca toca la muestra, debido a esto se recomienda su uso en materiales muy lisos.

## Referencias

- [1] E. Nieto, J. F. Fernández, P. Duran y C. Moure, "Películas delgadas: Fabricación y aplicaciones", Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, vol. 33, no. 5, p. 245-258, 1994.
- [2] T. Mendevil Reynoso, "Fabricación de transistores FET a base de una película delgada de óxido de Zinc", Tesis de Maestría en Ciencias (Física), Universidad de Sonora, 2010.
- [3] C. Durazno Durazno, "Modificación de las propiedades eléctricas de películas de Cds:In fabricados por la técnica de serigrafía", Tesis, Universidad de Sonora, 2001.
- [4] M. J. Martín Martínez, "Tecnología y fabricación de CIs, Técnicas de crecimiento, Epitaxial", Universidad de Salamanca.
- [5] D. Zuluaga, J. Marcela, Sanchez, A. A. Aguiler y J. Medina, "Métodos de Fabricación de Nanotecnología", Colciencias, 2007.
- [6] Filmetrics, Inc., "Taking the Mystery out of Thin-Film Measurement", 2006.
- [7] Filmetrics, Inc., "Operations Manual for the Filmetrics F20 Thin-Film Analyzer", 2007.
- [8] D. J. O'Connor, B. A. Sexton, R. St. C. Smart, "Surface analysis methods in materials science", Springer-Verlag, 3-540-41330-8, 2003.
- [9] S. Feliu, "Caracterización química de nanosuperficies. Introducción a la Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS), Centro de Investigaciones Metalurgicas (CENIM), vol. 8, 28040.
- [10] ThermoNicolet, "Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry", 2001.
- [11] S. Y. Kuo, "Introduction to Photoluminescence Spectroscopy", Chang Gung University, 2004.
- [12] T. H. Gfroerer, "Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces", Encyclopedia of Analytical Chemistry R. A. Meyers (Ed.), p. 9209-9231, 2000.
- [13] ThermoSpectronic, "Basic UV-Vis Theory, Concepts and Applications".

- [14] C. Brunatti y A. M. Martín, “Introducción a la Espectroscopía de Absorción Molecular Ultravioleta, Visible e Infrarrojo Cercano”, Universidad de Buenos Aires.
- [15] D. Olmos, F. J. González, “Microscopía de Fuerza Atómica”, Universidad Carlos III de Madrid.
- [16] G. Rodríguez Crespo, “Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), modos de operación y aplicaciones”, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2013.

# Capítulo IV

---

Desarrollo experimental.

Este trabajo de tesis se basó en el desarrollo de películas delgadas de óxido de silicio y silicio en sistemas multicapa utilizando el *Sistema DC & RF Magnetron Sputtering-CIMAV* ubicado en las instalaciones del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. Unidad Monterrey bajo la técnica denominada Pulverización Catódica asistida por Campo Magnético. La figura 4.1 muestra el equipo utilizado para la obtención de las películas delgadas estudiadas en este trabajo.



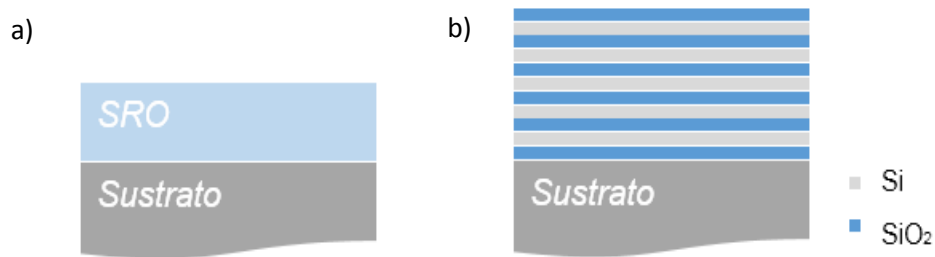
**Figura 4.1 Imagen del Sistema DC & RF Magnetron Sputtering- CIMAV.**

El desarrollo experimental de esta investigación se compone de dos etapas las cuales buscan profundizar en el análisis de las propiedades ópticas para cada caso en particular y poder determinar las cualidades óptimas para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos basados en silicio.

En la primera etapa de este proyecto se desarrollaron películas delgadas también llamadas “Monocapa” bajo la técnica denominada Co-Sputtering cuyo principio básico es el depósito de dos materiales al mismo tiempo. El uso de esta técnica permite la síntesis de películas de óxido de silicio rico en silicio (SRO por sus siglas en inglés) cuando son utilizados blancos de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y Silicio (Si) y cuyo exceso de silicio está ligado directamente a la potencia

suministrada al blanco de dicho material; La Figura 4.2 a) muestra el esquema grafico de una película de SRO (monocapa).

La segunda etapa se centró en la síntesis de películas delgadas con estructura multicapa compuestas por 10 bicapas de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Al igual que la etapa uno, para esta serie de experimentos se utilizaron ambos blancos de material ( $\text{SiO}_2$  y Si) con el objetivo de crear láminas de silicio sobre láminas de dióxido de silicio, como se aprecia en la Figura 4.2 b), creando un una película con estructura definida y de propiedades únicas.



**Figura 4.2 Esquemas gráficos de las diferentes estructuras, a) Monocapa de SRO y b) Multicapa de 5 bicapas de Si/SiO<sub>2</sub>.**

## 4.1 Parámetros

En el desarrollo de películas delgadas existen diversos factores que influyen en el proceso de obtención de las mismas. Algunos parámetros como el comportamiento de los materiales a utilizar y las diferentes condiciones a las cuales se puede someter el equipo, deben ser analizados de tal manera que pueda ajustarse un procedimiento que garantice depósitos con la mejor calidad posible.

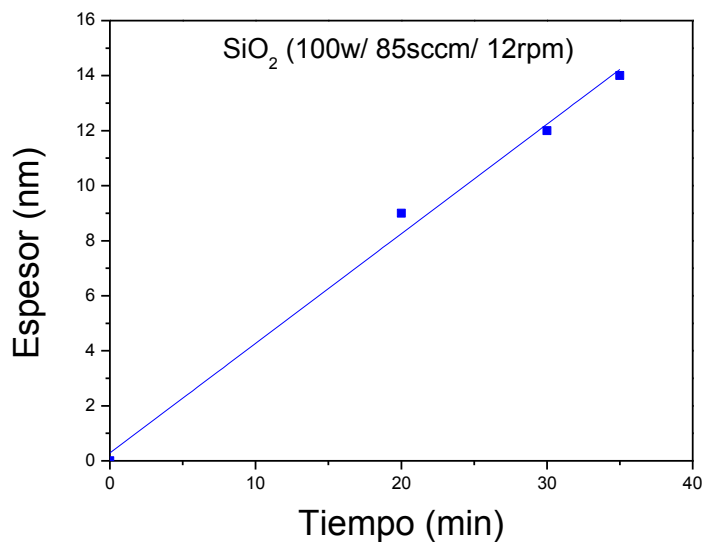
### 4.1.1 Dióxido de Silicio ( $\text{SiO}_2$ )

El comportamiento del dióxido de silicio bajo la técnica de Pulverización Catódica se estimó gracias a trabajos previos, determinando que la potencia necesaria para obtener una película delgada con un blanco de  $\text{SiO}_2$  es  $\sim 100$  W. [1] Por otro lado, se ha analizado la relación que mantiene el flujo de Argón (Ar) en la cámara y el plasma, y como un aumento de este altera el comportamiento del

decapado del material, es por ello que el valor mínimo requerido para generar un plasma estable se estimó en ~85 sccm. La velocidad del portasustrato también fue determinada en 12 rpm para obtener películas con espesor uniforme. Dichos parámetros se mantuvieron constantes para todos los experimentos realizados.

Antes de iniciar con el depósito de los materiales luminiscentes, se procedió a conocer la velocidad de depósito del Si y SiO<sub>2</sub> por separado.

Las películas de SiO<sub>2</sub> se depositaron sobre sustratos de silicio cristalino con una potencia de 100W con el objetivo de medir el espesor de la película en relación al tiempo de depósito propuesto. La Figura 4.3 muestra el espesor de las películas de SiO<sub>2</sub> obtenidos por *Reflectancia Espectral* para tres muestras (símbolos azules) cuyos tiempos de depósito fueron de 20, 30 y 35 min y cuyos espesores se calcularon en ~9, 12 y 14 nm respectivamente. Además, mediante un ajuste matemático se determinó la relación entre los símbolos y su posible comportamiento (línea azul), cuyo principal objetivo fue obtener una aproximación para determinar el espesor deseado en base al tiempo de depósito.

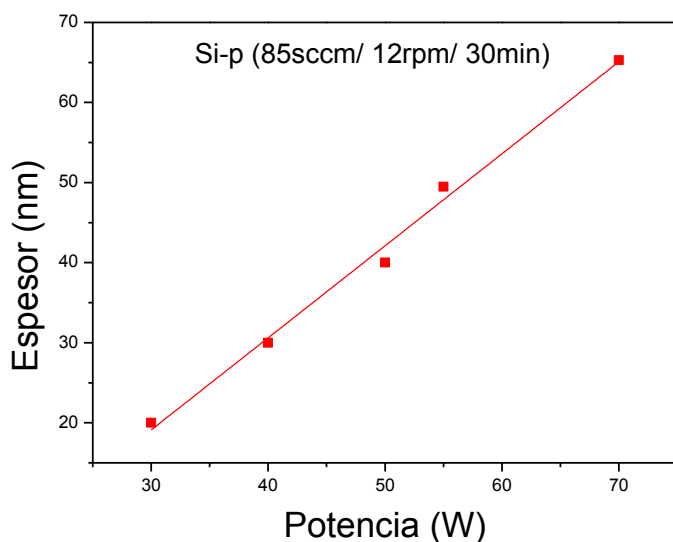


**Figura 4.3 Razón de depósito de SiO<sub>2</sub> por la técnica de Pulverización Catódica.**

### 4.1.2 Silicio (Si)

De igual manera, el blanco de Silicio se caracterizó con el objetivo de determinar su comportamiento en base a parámetros no modificables debido a las condiciones generales de la cámara de vacío. Se realizaron diferentes experimentos con las condiciones previas establecidas, un flujo de Ar de ~85 sccm y una velocidad de portasustrato de 12 rpm. Sin embargo, para esta serie de experimentos el tiempo de depósito se mantuvo en 30 min para todas las muestras siendo nuestra única variable la potencia suministrada al blanco.

Para esta etapa experimental, se realizaron 5 depósitos sobre obleas de cuarzo las cuales fueron analizadas por *Reflectancia Espectral* con el objetivo de determinar los espesores obtenidos. La Figura 4.4 muestra los datos obtenidos (símbolos rojos) por dicha técnica. Las potencias propuestas fueron 30, 40, 50, 55 y 70W mediante las cuales se obtuvieron espesores de ~20, 30, 40, 50 y 65 nm, respectivamente. Al igual que para el experimento del SiO<sub>2</sub>, se hizo uso de una aproximación matemática para determinar una tendencia que pudiera representar el comportamiento del material (línea roja).



**Figura 4.4 Razón de depósito de Si por la técnica de Pulverización Catódica.**

## 4.2 Datos Tecnológicos

Basados en los experimentos anteriormente descritos, se determinaron las condiciones generales para el desarrollo de las películas delgadas. Algunas condiciones ya establecidas se mantuvieron estables, como el flujo de Ar y la velocidad del portasustrato. No obstante, la variación de algunos parámetros se asoció a las características específicas para cada experimento.

A continuación se detallan los datos primordiales para el desarrollo de las películas monocapa y multicapa basados en silicio.

### 4.2.1 Películas monocapa de SRO

El desarrollo de películas delgadas con esta estructura tiene como objetivo principal analizar el comportamiento óptico del material cuya composición está relacionada a los parámetros de depósito. En este apartado se detallan los tiempos utilizados durante el proceso y las diferentes condiciones a las cuales se sometieron los materiales. Con esto se pretendió modificar las propiedades de las mismas y así mismo poder relacionar las diferentes cualidades de las películas en base a su etapa de desarrollo.

La Tabla 4.1 muestra los datos técnicos para las muestras monocapa de SRO. Las fuentes de radio frecuencia (RF) fueron ajustadas en valores que oscilaron de 0- 50 W para el blanco de silicio y 100 W para el blanco de SiO<sub>2</sub>. Los valores de potencia para los blancos de material se obtuvieron de los datos experimentales mostrados en las Figuras 4.3 y 4.4, teniendo como objetivo que la concentración de silicio en exceso esté directamente relacionada con la potencia suministrada al blanco de Silicio. Por otra parte, el tiempo propuesto para el depósito de las películas se mantuvo constante en 1800 s (30 min) para las cuatro muestras principalmente debido a los datos presentes en las pruebas previas.

Muestra	Potencia (W)		Tiempo (s)	Tdep. (°C)
	Si	SiO <sub>2</sub>		
M0	0	100	1800	100
M1	30			
M2	40			
M3	50			

**Tabla 4.1 Datos técnicos para estructuras monocapa de SRO.**

#### **4.2.2 Películas multicapa de Si/ SiO<sub>2</sub>**

Para el desarrollo de películas cuya estructura está compuesta de pequeñas capas de material intercaladas entre sí, los primeros datos necesarios son los tiempos mediante los cuales podríamos obtener los espesores necesarios para cada capa. La Tabla 4.2 muestra las posibles combinaciones de las películas, así como los espesores propuestos para cada experimento. Gracias a los datos obtenidos en la Figura 4.4 se logró determinar la potencia de trabajo para el blanco de Si, tomando el valor de 55 W principalmente debido a que el tiempo de depósito se sitúa en valores medios y con ello se pueden obtener películas homogéneas en un pequeño lapso. Posteriormente se hizo una estimación teórica para obtener los tiempos requeridos para el depósito de las capas de 2, 3 y 4 nm tomando en cuenta la velocidad de depósito del material (~1.6 nm/min).

Por otra parte, el comportamiento del SiO<sub>2</sub> se pudo apreciar en la Figura 4.3 donde el tiempo de depósito determinó el grosor de las películas. Los espesores propuestos para las capas de SiO<sub>2</sub> en el sistema multicapa fueron 2, 4 y 6 nm. Se tomó como referencia el ajuste matemático realizado para determinar una aproximación de los tiempos requeridos. De esta forma se pretende estudiar el efecto de la capa de Si y su separación en la respuesta fotoluminiscente.

Muestra	Espesor (nm)		Si		SiO <sub>2</sub>		Tdep. (°C)	
	Si	SiO <sub>2</sub>	Potencia (W)	Tiempo (s)	Potencia (W)	Tiempo (s)		
L22	2	2	55	72	100	250	100	
L32	3			108				
L42	4			144				
L24	2	4		72		100		550
L34	3			108				
L44	4			144				
L26	2	6		72				850
L36	3			108				
L46	4			144				

**Tabla 4.2 Datos técnicos para estructuras multicapa de Si/ SiO<sub>2</sub>.**

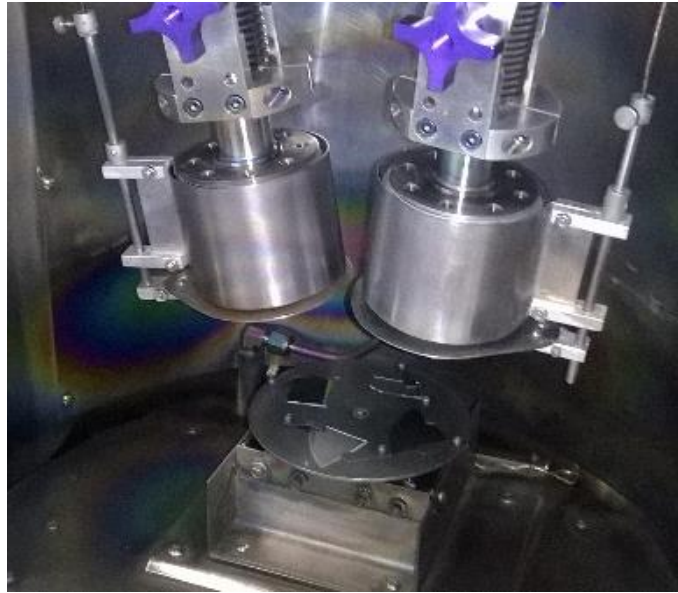
### 4.3 Depósito de material

Las películas delgadas en estructuras multicapa fueron depositadas sobre obleas de silicio cristalino tipo p y cuarzo utilizando dos blancos, el primero, Silicio tipo P (p-Si) con una pureza del 99.999% y el segundo, Dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) con una pureza de 99.95% ambos con un diámetro de 2" y un espesor de ¼".

Las fuentes de RF tomaron valores de 55 y 100 W para los blancos de Si y SiO<sub>2</sub> respectivamente, para formar una estructura compuesta de por 10 bicapas de Si/ SiO<sub>2</sub>. Los datos técnicos se mostraron detalladamente en la Tabla 4.2.

Previo al depósito de materiales se realizó una limpieza estándar a los sustratos. El óxido nativo fue removido de las obleas de silicio mediante una solución de ácido fluorhídrico (HF) al 10%. Posteriormente, en cada experimento realizado fueron colocados cuatro sustratos (dos de silicio y dos de cuarzo) intercalados en el portasustrato como se puede apreciar en la Figura 4.5. La presión

de trabajo en la cámara de vacío se mantuvo alrededor de 2 mTorr durante el desarrollo de los experimentos, así como la temperatura del sustrato en 100°C.



**Figura 4.5** Posición de las muestras en el portasustrato del equipo.

#### **4.4 Tratamiento térmico**

El objetivo principal de introducir cuatro sustratos en la cámara de vacío fue someter a la mitad de estos a un tratamiento térmico en un horno tubular a una temperatura de 1100°C por 2 horas en ambiente de Nitrógeno. Es bien sabido que el recocido térmico produce la formación de nanocristales de silicio. [2-8] Este recocido térmico fue realizado a ambas estructuras monocapa y multicapa. Los resultados del estudio de las propiedades de estos materiales con y sin tratamiento térmico serán mostrados en los siguientes capítulos.

#### **Referencias**

- [1] A. Coyopol, M. A. Cardona, T. Díaz Becerril, L. Licea-Jimenez and A. Morales Sánchez, "Silicon excess and thermal annealing effects on structural and optical properties of co-sputtered SRO films", J of Luminescence (2016, Accepted).

- [2] M. Xie, D. Li, F. Wang and D. Yang, "Luminiscence properties of silicon-rich silicon nitride films and light emitting devices", ECS Transactions, vol. 35, no. 18, p. 3-19, 2011.
- [3] J. A. Rodríguez, M. A. Vásquez-Agustín, A. Morales-Sánchez and M. Aceves-Mijares, "Emission mechanisms of Si nanocrystals and defects in SiO<sub>2</sub> materials", Journal of Nanomaterials, vol. 2014, 409482, 2014.
- [4] A. Zeleina, S. A. Dyakov, D. Hiller, S. Gutsch et al., "Structural and optical properties of size controlled Si nanocrystals in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix: The nature of photoluminescence peak shift", Journal of Applied Physics, vol. 114, 184311, 2013.
- [5] D. Chen, Y. Liu, J. Xu, D. Wei et al., "Improved emission efficiency of electroluminescent device containing nc-Si/SiO<sub>2</sub> multilayers by using nanopatterned substrate", Optical Society of America, vol. 18, no. 2, 2010.
- [6] G. Scadera, T. Puzzer, I. Perez-Wurfl, and G. Conibeer, "The effects of annealing temperature an the photoluminescence from silicon nitride multilayer structures", Journal of Crystal Growth, vol. 310, p. 3680-3684, 2008.
- [7] T. Nikitin and L. Khriachtchev, Nanomaterials, (5), 614-655 (2015).
- [8] M. Barozzi, S. Gennaro, M. Bersani, L. Vanzetti et al., Surf. Interface Anal. 2013, 45, 373-375.

# Capítulo V

---

Resultados de películas delgadas de  
SRO.

Una parte esencial en el desarrollo de películas delgadas es la comprobación de los materiales, así como sus propiedades físico- químicas. Debido a esta interrogante, diversos estudios se han respaldado en técnicas de caracterización para así garantizar cualidades propias de las muestras o de las técnicas de síntesis de materiales.

A la par, el avance tecnológico de estas técnicas permite el desarrollo de películas con mejores cualidades, logrando obtener un control óptimo entre la técnica de síntesis y los materiales depositados. La diversidad de dichas pruebas se basa en técnicas ópticas ó espectroscópicas, no destructivas y en algunos casos destructivas como se explicaron en el Capítulo III, lo cual permite una amplia perspectiva de las cualidades de los materiales estudiados.

Es por ello que durante el desarrollo de este trabajo de tesis, se recurrieron a diversas técnicas para garantizar la obtención del material deseado así como determinar sus propiedades y posibles efectos, esto con la posibilidad de ser aplicados en dispositivos optoelectrónicos.

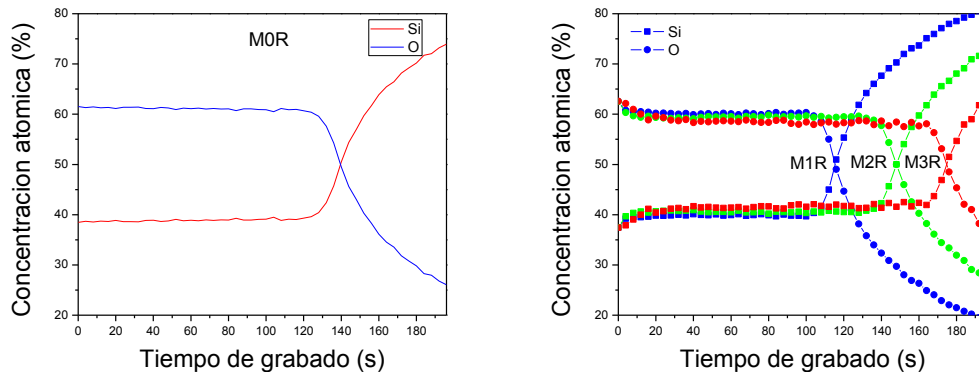
## **5.1 XPS**

Se denomina óxido de silicio a los materiales cuya composición se caracteriza principalmente por oxígeno y silicio en diversas cantidades, normalmente este tipo de materiales pueden o no contener impurezas (H, N, etc.) dependiendo de la técnica de depósito utilizada. Es por ello que con el análisis de XPS se puede determinar el grado estequiométrico del material.

En la Figura 5.1 se muestra el perfil de concentración en profundidad en función del tiempo de grabado obtenido por XPS para las muestras monocapa. La figura nos indica la presencia de 2 elementos (oxígeno y silicio) que componen las muestras, con dicha información comprobamos la obtención de películas de óxido de silicio con diferentes excesos de silicio bajo la técnica de Pulverización Catódica.

Una ventaja de usar la técnica de Pulverización Catódica es la calidad de la película ya que presenta (según los perfiles de composición) una homogeneidad de los elementos a lo largo de la película depositada sobre el sustrato de silicio

cristalino. Además, en dichos perfiles se pueden apreciar la existencia de tres zonas, las cuales pertenecen principalmente a una oxidación superficial (~0-10 s), la composición de la película (~10- 160 s) y la transición película- sustrato (~110- 180 s).



**Figura 5.1 Composición atómica de películas de SRO por XPS.**

El nivel estequiométrico de las películas,  $x$  en  $\text{SiO}_x$ , se obtiene dividiendo el porcentaje de oxígeno entre el porcentaje de silicio presente en las películas. La Tabla 5.1 muestra el valor de  $x$  y la concentración atómica (%) de Si y O presente en las películas para los diferentes valores de la potencia en el blanco de silicio. Como se puede ver, la película depositada solo con el blanco de  $\text{SiO}_2$  muestra una estequiometría de ( $x=$ ) 1.57. Por lo que, aparentemente existe ya un exceso de silicio en la muestra sin la presencia del blanco de Si. Cuando se agrega el blanco de Si al depósito, el valor de  $x$  varía hasta 1.51 y se reduce 1.41 con forme la potencia aplicada al blanco de Si se incrementa de 30 a 50W. Por lo que la muestra M3R tiende a alejarse de valores estequiométricos debido a su mayor contenido de silicio.

Muestra	Composición Atómica (%).		SiO <sub>x</sub>	P Si (W)
	Si	O		
M0R	38.88	61.12	1.57	0
M1R	39.85	60.15	1.51	30
M2R	40.6	59.4	1.46	40
M3R	41.56	58.44	1.41	50

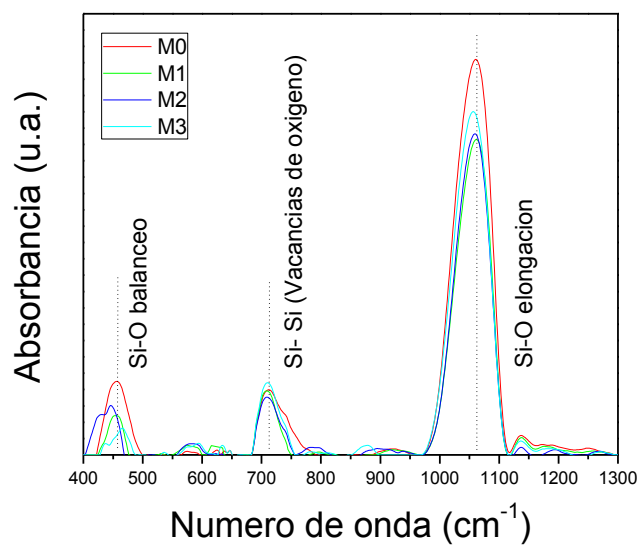
**Tabla 5.1 Porcentaje atómico en películas monocapa de SRO.**

El incremento del contenido de silicio en este tipo de películas delgadas es de gran importancia debido a que se ha relacionado con la formación de ncs-Si después de que este tipo de materiales son sometidos a un post- tratamiento térmico en alta temperatura, tal como ha sido reportado en diversos trabajos [1-5].

## 5.2 FT-IR

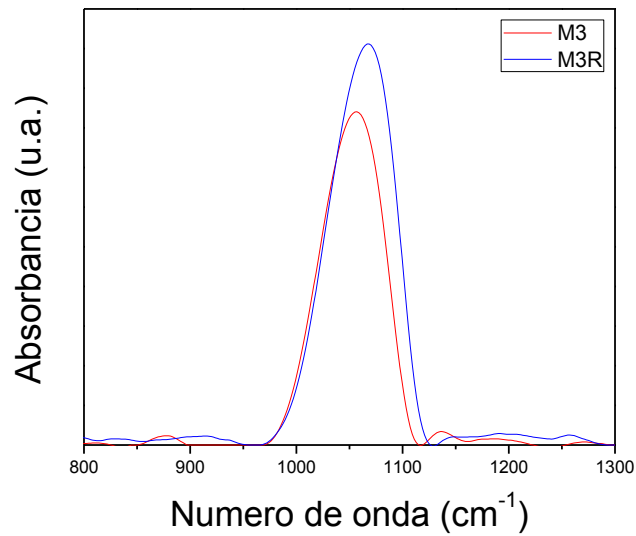
Gracias a la técnica FT-IR podemos observar los principales picos atribuidos a las vibraciones atómicas características del material. Los modos de vibración presentes en las películas de óxido son, *balanceo (rocking)*, *flexión (bending)*, y *elongación (stretching)* con una presencia en 450, 800 y 1060 cm<sup>-1</sup> respectivamente, siendo la *elongación* el modo de vibración más característico [1-3].

La figura 5.2 nos muestra los espectros infrarrojos de las muestras M0-M3 sin tratamiento térmico. En los espectros IR, además de los dos modos de vibración Si-O-Si característicos, *balanceo* y *elongación*, se puede observar también un pico en ~700 cm<sup>-1</sup> atribuido a vibraciones de enlaces *Si-Si* por *vacancias de oxígeno* [3, 4].



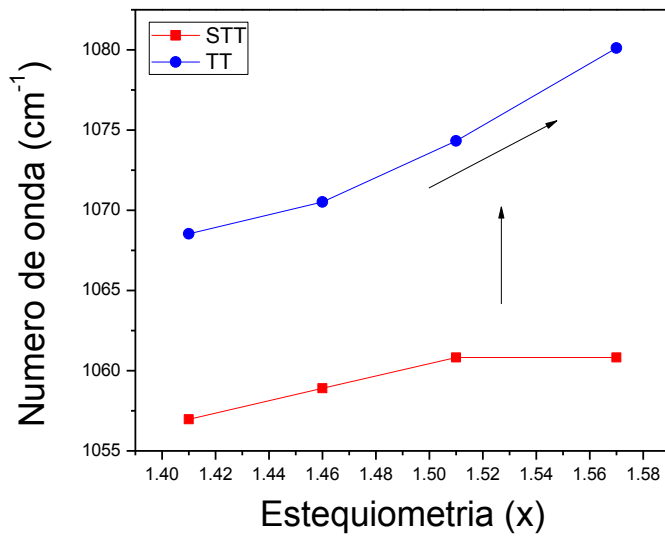
**Figura 5.2 Espectro Infrarrojo de películas amorfas de SRO.**

El pico característico de *Si-O elongación* normalmente está relacionado a la estequiometría del material [4, 6]. Para las muestras sin recocido térmico, los valores de número de onda varían de 1056.97- 1060.83cm<sup>-1</sup> siendo el menor número de onda para la muestra con mayor exceso de silicio lo cual está conforme con la relación existente entre el contenido de silicio y el posicionamiento de este modo de vibración característico. Sin embargo, en las muestras con tratamiento térmico se logra observar un ensanchamiento y un desplazamiento a mayores números de onda del pico *Si-O elongación* como se puede observar en el caso de la muestra M3 en la Figura 5.3. Anteriormente este desplazamiento se había relacionado con la estequiometría del material. En dicha figura se puede apreciar un corrimiento del modo *Si-O elongación* para la muestra M3 después del tratamiento térmico (línea azul) con respecto a la misma (línea roja) sin dicho proceso. Este comportamiento se puede atribuir a un cambio en la estructura de la película, también llamada separación de fase entre Si y el SiO<sub>2</sub> debido a la alta temperatura a la cual fueron sometidas las muestras y que da paso a la formación de ncs-Si [6, 7].



**Figura 5.3 Desplazamiento del pico elongación en la muestra M3 con y sin tratamiento térmico.**

Para apreciar dicho comportamiento, se concentró la información en la Figura 5.4 donde se muestran los valores del modo *Si-O elongación* para las muestras con y sin tratamiento térmico. Dichos datos se presentan en base a la estequiometría de los materiales. En ambas muestras, con y sin recocido térmico, existe un corrimiento hacia números de onda mayores conforme el valor de  $x$  se incrementa. Mientras que un mayor desplazamiento es obtenido en las muestras con recocido comparado con las que no lo tienen. Con estos datos se llegó a la conclusión que el tratamiento térmico causa una reestructuración en las películas, separación de una fase de Si dentro de una matriz de  $\text{SiO}_2$ , la cual puede propiciar la formación de nanopartículas [6, 7].



**Figura 5.4 Valores y desplazamiento del modo *Si-O elongación*, efecto del tratamiento térmico en las películas.**

Una de las ventajas de este tipo de caracterización es la información que puede obtenerse. Por una parte reafirma al igual que el análisis de XPS la existencia de óxido de silicio, pero además nos muestra el principal efecto del tratamiento térmico y la relación estrecha que tienen con el modo *Si-O elongación*.

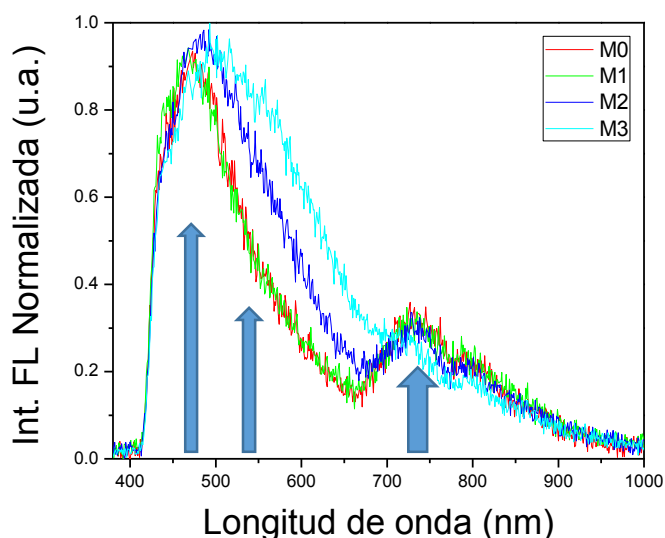
En películas sin recocido térmico, el desplazamiento a mayores números de onda del modo *Si-O elongación* se ve atribuido a un menor exceso de silicio en las muestras. Mientras que el recocido térmico en las mismas produce el mismo efecto de corrimiento, pero esta vez se puede atribuir a posibles cambios en la estructura o en la interfaz Si- SiO<sub>2</sub>.

De esta manera se pueden resaltar la importancia de un tratamiento térmico post-depósito ya que aumenta la probabilidad de obtener nanopartículas en la matriz de SiO<sub>x</sub> y como en caso de ser obtenidas, estas podrían jugar un rol importante en los efectos ópticos de las películas.

### 5.3 FL

El análisis de Fotoluminiscencia (FL) a las muestras M0-M3 se realizó con el principal objetivo de estudiar las propiedades ópticas de este tipo de materiales. Aunque las causas sobre la FL no se han explicado de una manera concisa, diversos estudios lo atribuyen a defectos en las películas o efectos de confinamiento cuántico debido a la presencia de nanopartículas de Si.

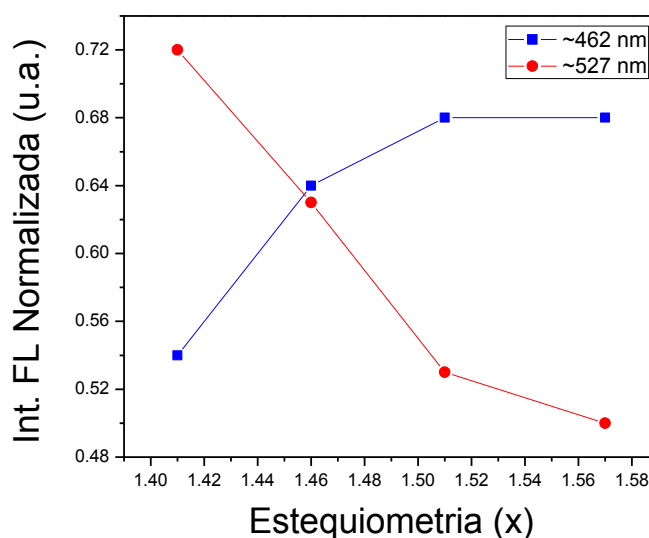
La Figura 5.5 muestra las principales bandas del espectro de FL para las muestras sin tratamiento térmico, los valores de intensidad fueron normalizados a la unidad. El espectro de FL de todas las muestras presenta un comportamiento similar entre ellas.



**Figura 5.5 Muestras sin tratamiento térmico, M0 con  $x=1.57$ , M1 con  $x=1.51$ , M2 con  $x=1.46$  y M3 con  $x=1.41$ .**

En la Figura 5.5 para una perspectiva general de las 4 muestras expuestas se puede observar la presencia de 3 bandas de emisión, las cuales se encuentran en longitudes de onda de  $\sim 462.4$ ,  $\sim 527.6$ ,  $\sim 725$  nm las cuales son atribuidas a centros deficientes de oxígeno, defectos E' $\delta$  y defectos en la interfaz Si-NC/SiO $_x$  respectivamente [8-10].

En la Figura 5.6 podemos apreciar efectos relacionados al contenido de silicio en las películas sobre la intensidad fotoluminiscente de las bandas en 462 y 527 nm, La banda posicionada en ~462 nm disminuye en intensidad cuando las muestras presentan un mayor exceso de silicio (bajo x), mientras que la banda en ~527 nm aumenta. Dichos resultados van acorde a la emisión por defectos propuesta anteriormente. El hecho de que la emisión por defectos  $E^{\prime}\delta$  en 527 nm aumenta con el exceso de silicio se ha relacionado a posibles aglomeraciones de Si. De hecho, estos defectos están formados por 5 átomos de silicio y sugieren la presencia de nanopartículas de silicio muy pequeñas que funcionan como puntos de nucleación que posteriormente tras un tratamiento térmico puedan dar lugar a nanopartículas [4].

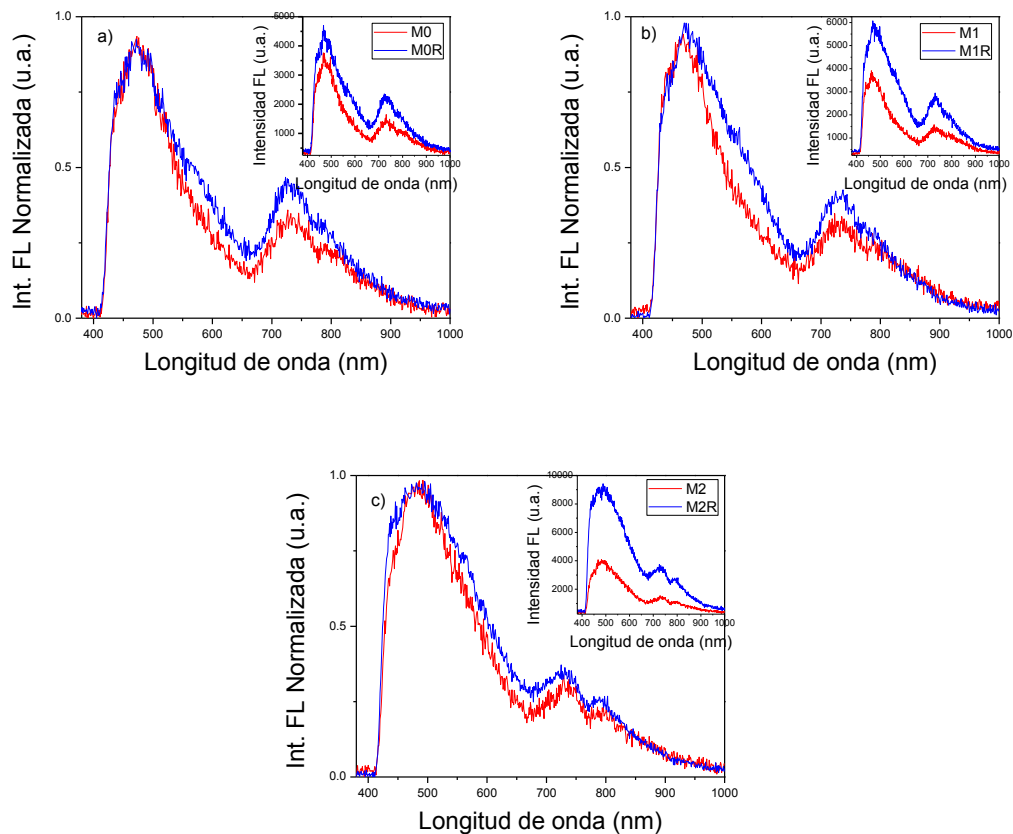


**Figura 5.6** Intensidad de la emisión por defectos en función del contenido de silicio.

El comportamiento de las bandas anteriormente descrito se puede relacionar con los datos obtenidos por XPS que nos muestra el decremento de oxígeno en las películas de SRO. Esta disminución de oxígeno podría explicar el decremento de la intensidad de la banda de ~462 nm relacionada con la deficiencia de este elemento, además de mostrar el incremento de silicio y como átomos del mismo pueden ocupar las vacancias de oxígeno en las películas para crear enlaces Si-Si cuya

relación directa con el aumento en la emisión alrededor de 527.6nm se ha comprobado [5].

En la Figura 5.7, se pueden observar los efectos del tratamiento térmico a las muestras M0-M2. Esta figura se compone principalmente del espectro normalizado a la máxima emisión de cada muestra para apreciar si existe algún desplazamiento de las bandas de emisión, pero además en la parte superior derecha se aprecia el espectro de la misma muestra con las intensidades obtenidas para así apreciar el aumento de la FL.

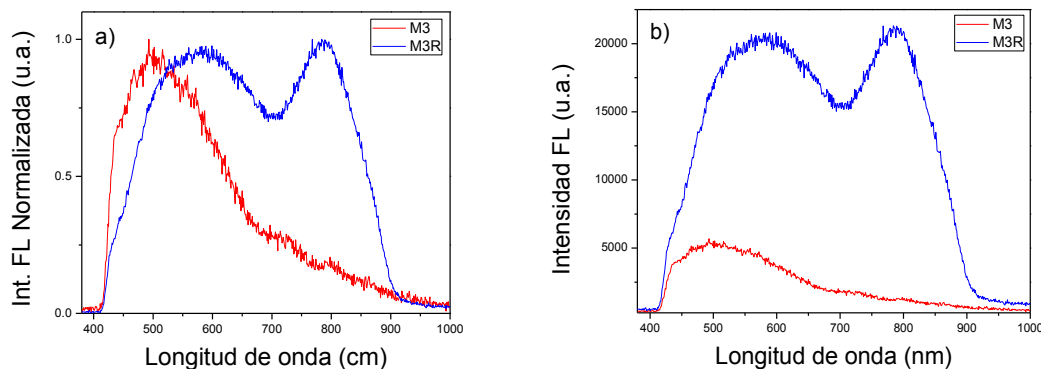


**Figura 5.7 Espectro de FL para muestras M0-M2 con y sin tratamiento térmico.**

Las bandas existentes en las muestras se mantienen en las mismas posiciones tras el tratamiento térmico como puede apreciarse en la Figura 5.7 a), b) y c) sin embargo, el aumento de la FL puede apreciarse, lo cual está relacionado con la activación de centros emisores por defectos ya que se ha reportado que incrementan su intensidad al someterse a altas temperaturas [4].

Un caso particular se presenta en la muestra M3 como puede apreciarse en la Figura 5.8. Esta muestra presenta un desplazamiento en la banda de emisión de  $\sim 490\text{nm}$  a una mayor longitud de onda tomando un valor de  $\sim 590\text{nm}$  después del tratamiento térmico, como puede apreciarse en la Figura 5.8 a). Además, de una segunda banda en  $\sim 800\text{nm}$ . Ambos casos se reportan debido a una posible formación de ncs-Si los cuales emiten en el rango del azul e infrarrojo cercano, cuyos tamaños pueden ser  $<3\text{nm}$  y  $>3\text{nm}$  respectivamente [11].

En la Figura 5.8 b) también se puede observar el incremento en la FL atribuido a estas nanopartículas, aumentando hasta 4 veces la intensidad para la emisión del azul y 13 veces la emisión en el infrarrojo cercano después del recocido térmico.



**Figura 5.8 Espectro FL de la muestra M3, atribuido a efectos de confinamiento cuántico.**

La relación existente entre los defectos E'δ y la formación de ncs-Si se ilustra en la muestra M3 en la cual se observa la posible reestructuración del material a causa de la alta temperatura a la cual se sometieron las muestras y que contribuyó a dicha cristalización.

El análisis de los datos obtenidos por esta caracterización nos muestra que la principal emisión en las películas M0-M2 se atribuye a los defectos presentes en las películas los cuales emiten principalmente en el rango del azul. Aún después de un tratamiento se conservan dichos efectos como la principal fuente de emisión. Por el contrario, la emisión de la muestra M3 se ve dominada por efectos de confinamiento cuántico, lo cual se puede relacionar debido a su mayor contenido de silicio y con esto la mayor probabilidad de que existan nanopartículas embebidas en dicha película.

## Referencias

- [1] I. W. Boyd and J. I. B. Wilson, *Journal of Applied Physics*, (53) 4166 (1982).
- [2] J. A. Moreno Pastor, "Análisis de óxidos de silicio y estructuras multicapa para aplicaciones microelectrónicas", (2000).
- [3] J. A. Luna- López, J. Carrillo- López, M. Aceves- Mijares, A. Morales-Sánchez y C. Falcony, *Superficies y Vacío*, 22(1) 11-14, (2009).
- [4] Vázquez- Valerdi, D. E. et al., *Superficies y Vacío*, 24(2) 54-60 (2011).
- [5] R. Salh, *Silicon Nanocluster in Silicon Dioxide: Cathodoluminescence, Energy Dispersive X-Ray Analysis, Infrared Spectroscopy Studies, Crystalline Silicon - Properties and Uses*, Prof. Sukumar Basu (Ed.), ISBN: 978-953-307-587-7, InTech.
- [6] A. Coyopol, G. García salgado et al., *Superficies y Vacío*, 23(S) 147-152 (2010).
- [7] S. A. Cabañas Tay, "Estudio de las propiedades eléctricas y electroluminiscentes de nitruros de silicio ricos en silicio (SRN)", Tesis de Doctorado, BUAP, (2015).

- [8] J. A. Rodríguez, M. A. Vásquez-Agustin, A. Morales-Sánchez and M. Aceves-Mijares, "Emission Mechanisms of Si Nanocrystals and Defects in SiO<sub>2</sub> Materials", Journal of Nanomaterials, (2014).
- [9] S.-T Chou, J.-H Tsai and B.-C. Sheu, Journal of Applied Physics, 83(10) 5394-5398 (1998).
- [10] N. Tomozeiu, Silicon Oxide (SiO<sub>x</sub>, 0<x<2): a Challenging Material of Optoelectronics, Optoelectronics- Materials and Techniques, Prof. P. predeep, (Ed), ISBN: 978-953-307-276-0, InTech.
- [11] T. Nikitin and L. Khriachtchev, Nanomaterials, (5), 614-655 (2015).

# Capítulo VI

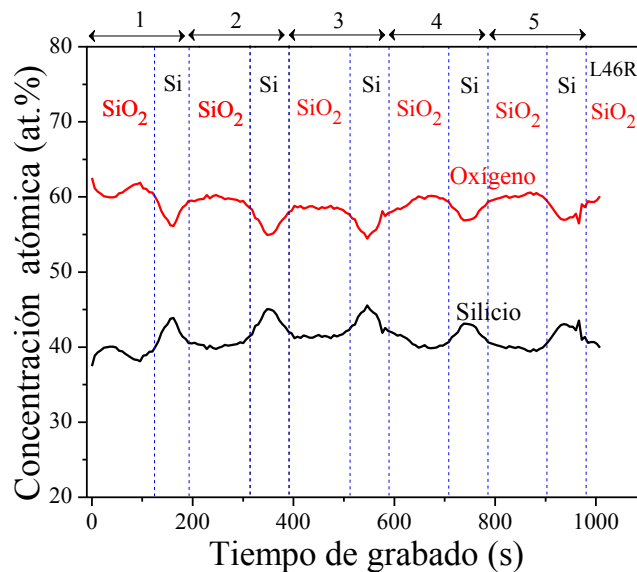
---

Resultados de películas delgadas  
con estructura multicapa de Si/SiO<sub>2</sub>.

El desarrollo de películas con este tipo de estructura busca como objetivo principal el control de las propiedades ópticas de los materiales. Esta etapa experimental se divide en tres series las cuales corresponden principalmente al grosor propuesto para la capa de SiO<sub>2</sub> la cual delimita las capas de Si. Por lo cual estos experimentos se nombrarán como Serie 2,4 y 6 con sus correspondientes variantes.

## 6.1 XPS

El análisis obtenido por XPS para la multicapa L46 recocida térmicamente se muestra en la Figura 6.1. En esta figura se muestra la concentración atómica del Si y SiO<sub>2</sub> presente en la película desde la superficie de la multicapa hacia la interface con el sustrato de silicio. Se pueden apreciar las primeras 5 bicapas de SiO<sub>2</sub>/Si. Se puede ver claramente que el contenido de Si varía para cada capa, lo que indica la naturaleza multicapa de Si con SiO<sub>2</sub>.

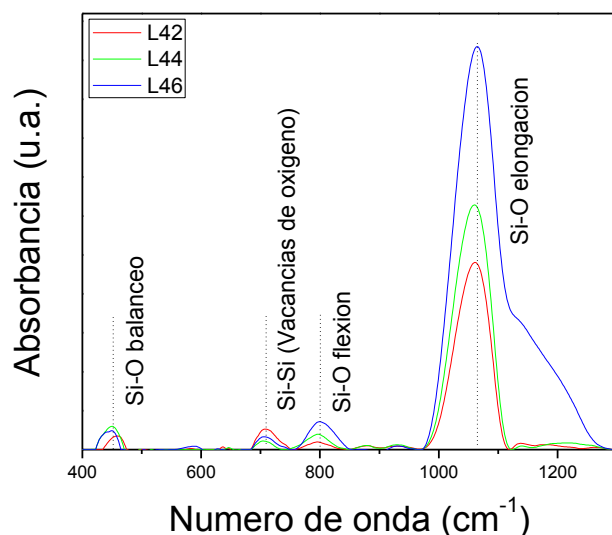


**Figura 6.1 Perfil de la concentración atómica de la multicapa L46.**

Además, el perfil de concentración muestra elementos como silicio y oxígeno donde la proporción promedio es de  $43.35 \pm 1.2$  y  $59.81 \pm 0.9$  at. % respectivamente

## 6.2 FT-IR

El análisis realizado a las muestras multicapa, se presenta en la Figura 6.2 donde se presentan los espectros correspondientes a una muestra de cada serie de experimentos sin tratamiento térmico.



**Figura 6.2** Espectro infrarrojo de las muestras multicapa amorfas L42, L44 y L46.

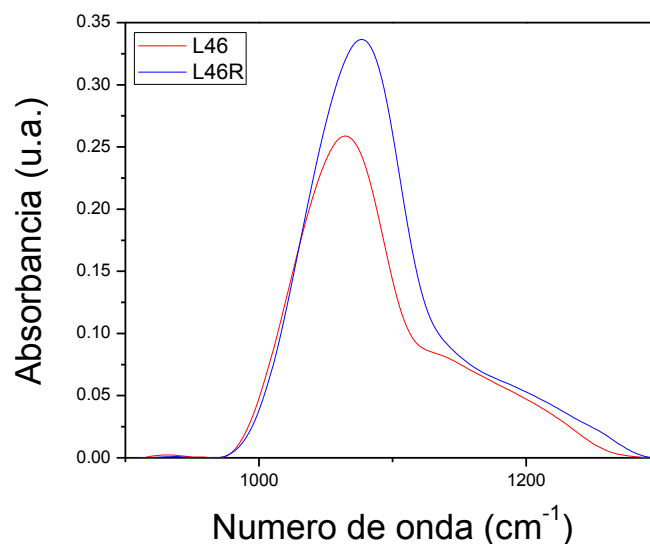
Los espectros anteriores correspondientes a las películas multicapa presentan los picos característicos de películas de óxido de silicio. Se pueden observar las vibraciones de Si-O balanceo, flexión y elongación con números de onda en  $\sim 459.04$ ,  $\sim 794.65$  y  $\sim 1062.1$   $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [1-4].

Para las tres muestras se observan un pico alrededor de  $713.64$   $\text{cm}^{-1}$  atribuido a enlaces *Si-Si por vacancias de oxígeno*, además de mostrar un ligero aumento en la banda a  $794.65$   $\text{cm}^{-1}$  de la muestra L46 con respecto a la L42 atribuida a la mayor cantidad de  $\text{SiO}_2$  en la película, a causa del mayor espesor en la capa correspondiente a este elemento [4, 5].

Por otra parte, la presencia del pico *Si-O elongación* mantiene una posición similar en  $\sim 1062.1$   $\text{cm}^{-1}$  para las muestras. Una particularidad se aprecia en el espectro de la muestra L46 debido a la presencia de una banda alrededor de

1128 $\text{cm}^{-1}$  la cual se presenta como un hombro correspondiente al modo *elongación asimétrica* (*asymmetric stretching*). Esta banda se atribuye a un desorden en la composición de la estructura amorfa de la muestra. Diversos autores lo han atribuido a la porosidad que puede presentar el óxido de silicio de las películas debido a la gran cantidad de enlaces Si-O-Si [6, 7]. La muestra L46 presenta una mayor cantidad de  $\text{SiO}_2$  con respecto a las demás, pero es complicado afirmar que pudiera presentar cierta porosidad.

La figura 6.3 nos muestra el espectro de la película L46 con y sin tratamiento térmico, resaltando el desplazamiento del pico *Si-O elongación* hacia un número de onda mayor después del recocido térmico. El desplazamiento de dicho pico hacia mayores longitudes de onda como ya se ha observado anteriormente y se relaciona a una reestructuración interna [3-6].

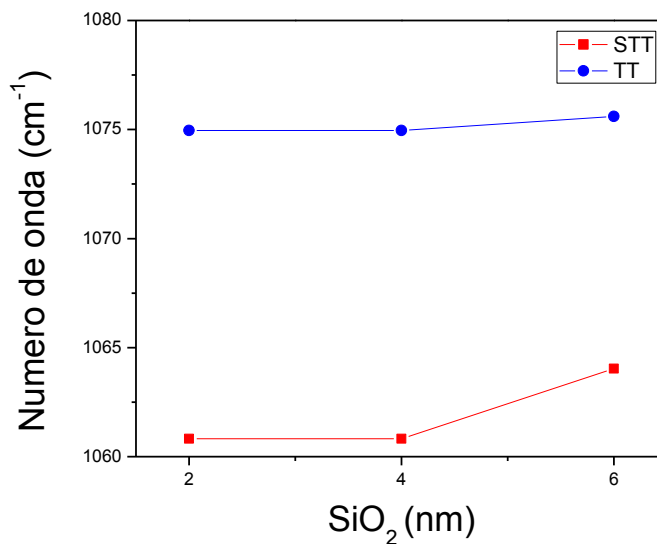


**Figura 6.3 Banda Si-O elongacion de la muestra L46 con y sin tratamiento termico.**

La Figura 6.4 muestra la evolución del pico Si- O elongación en todas las películas. La información se presenta tomando como referencia el espesor de  $\text{SiO}_2$  presente en cada muestra denominadas “series” anteriormente. Los valores de dicho pico se presentan como el promedio de cada serie, la línea roja representa

los datos obtenidos de las muestras sin tratamiento térmico mientras que la línea azul indica el desplazamiento de dicho modo vibracional a números de onda mayores después de un recocido.

Debido a este comportamiento se ha podido determinar una cierta modificación estructural en el interior de las películas y nos indica claramente la formación de nanopartículas de silicio dentro de las multicapas. Además, si observamos detalladamente podemos decir que las dos primeras series (2 y 4) contienen estequiometrias similares mientras que la estequiometría de la serie 6 tiende a ser mayor en condición *como depositada* tal vez relacionada a la mayor cantidad de SiO<sub>2</sub> disponible en las películas.



**Figura 6.4 Desplazamiento del modo vibracional Si-O elongación en multicapas con y sin tratamiento térmico.**

El resultado de estos espectros se puede considerar como la contribución que aporta cada capa presente en la película. Los aspectos presentados en los espectros anteriores nos demuestran los efectos principales de las películas y la relación que estos presentan a los parámetros de depósito, espesores de capa, así como su distribución lo que se destaca como efectos geométricos propios de cada muestra.

## 6.3 FL

Para una mejor comprensión de los efectos involucrados sobre las propiedades de emisión de luz en cada muestra, la información será presentada por la serie correspondiente. Con esto se pretende relacionar los fenómenos ópticos con la estructura de la muestra y su posible origen.

### 6.3.1 Serie 2

Esta serie se caracteriza por estar compuesta principalmente de una barrera de SiO<sub>2</sub> de ~2nm de espesor, la cual delimita a la capa de Si que puede tener espesores de ~2, 3 y 4 nm. La Figura 6.5 muestra los espectros de FL para las muestras multicapa con tratamiento térmico (líneas azules) y sin dicho proceso (línea roja). Las muestras fueron excitadas por un haz con una longitud de onda de 300 nm.

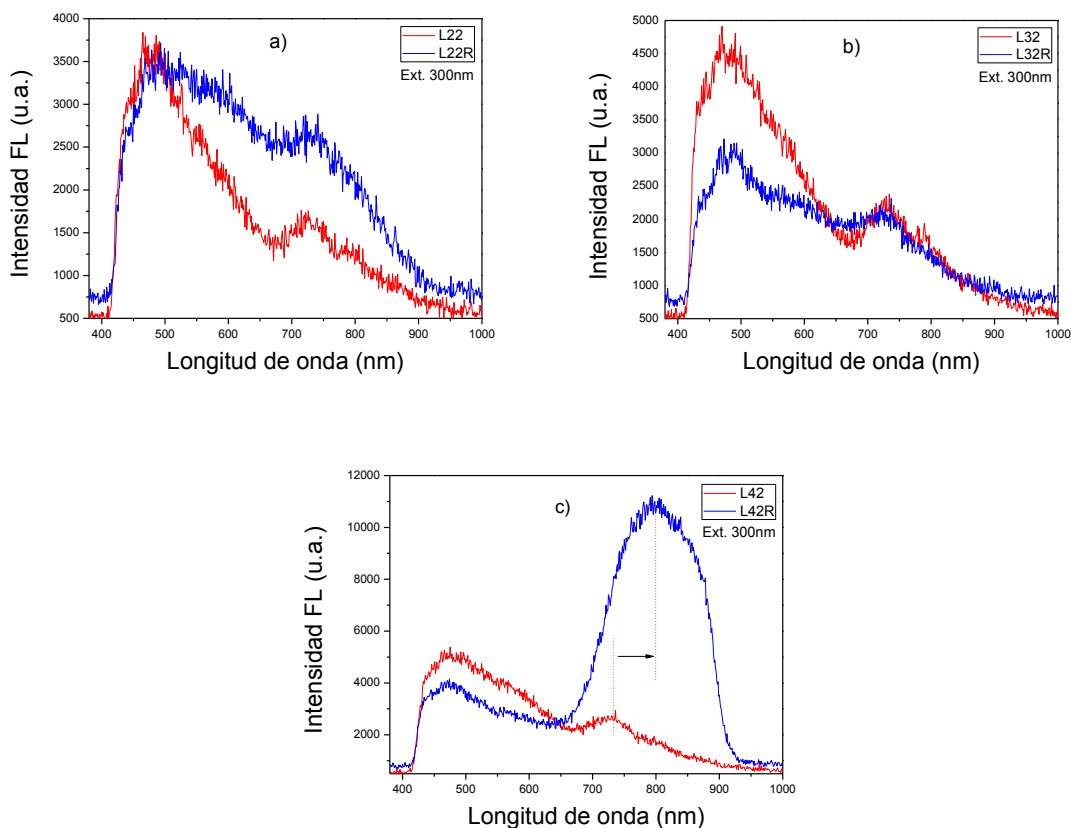


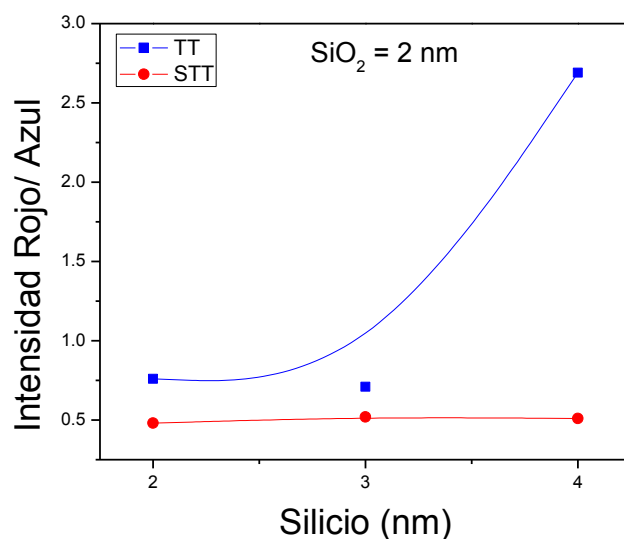
Figura 6.5 Espectros de fotoluminiscencia para las muestras multicapa con y sin tratamiento térmico a) L22, b) L32 y c) L42.

El caso particular de la Figura 6.5 a) nos muestra la evolución del espectro fotoluminiscente de la muestra L22. La FL para la muestra sin recocido térmico presenta tres bandas principales de emisión las cuales se encuentran ~460, 560 y 720nm atribuidas a defectos en la película como vacancias de oxígeno (NOV), E'δ e interfaz Si-NC/SiO<sub>x</sub>. Sin embargo, al recibir el tratamiento térmico se aprecia un ensanchamiento en la banda de emisión en el azul, la cual puede atribuirse a una posible activación de los centros E'δ (560 nm) a causa de la alta temperatura, aunque dichos centros también están relacionados con el crecimiento de ncs-Si [3-5]. Esta posible aglomeración de enlaces de silicio también podría estar relacionada con el aumento en la emisión presente en ~720nm relacionada a emisión por defectos en la interfaz Si-NC/SiO<sub>x</sub> [2, 4, 5].

La Figura 6.5 b) muestra los espectros para la película L32, las principales bandas en esta se localizan en ~457, 527 y 718 nm para la muestra con y sin tratamiento térmico. Por el contrario a la muestra anterior, la emisión disminuye alrededor de 1500u.a. para la banda de emisión en el azul después del recocido térmico, lo cual se podría atribuir a un reordenamiento estructural teniendo como resultado la pasivación de los centros emisores por defectos [2].

La Figura 6.5 c) cuyos espectros representan a la muestra L42 existen efectos diversos. Al igual que las muestras anteriores, esta también tiene 3 bandas principales en ~460, 532.59 y 703.56 nm antes del tratamiento a alta temperatura (línea roja). Al ser sometida a recocido térmico, se observa una modificación en el espectro (línea azul), en el cual se puede apreciar una disminución en la región del azul de ~1000 u.a., el mismo efecto observado en la muestra L32. Por otro lado, se puede apreciar que la banda en 703 nm se ha desplazado hacia ~800 nm tras el tratamiento térmico, y que puede ser atribuido a la formación de nanopartículas de silicio cuya emisión es dominante en esta película [8-10].

La Figura 6.6 muestra la contribución de cada banda de emisión relacionada a la emisión FL en las películas multicapa. La información fue obtenida al dividir la intensidad que presentan las bandas Rojo/ Azul del espectro principal.



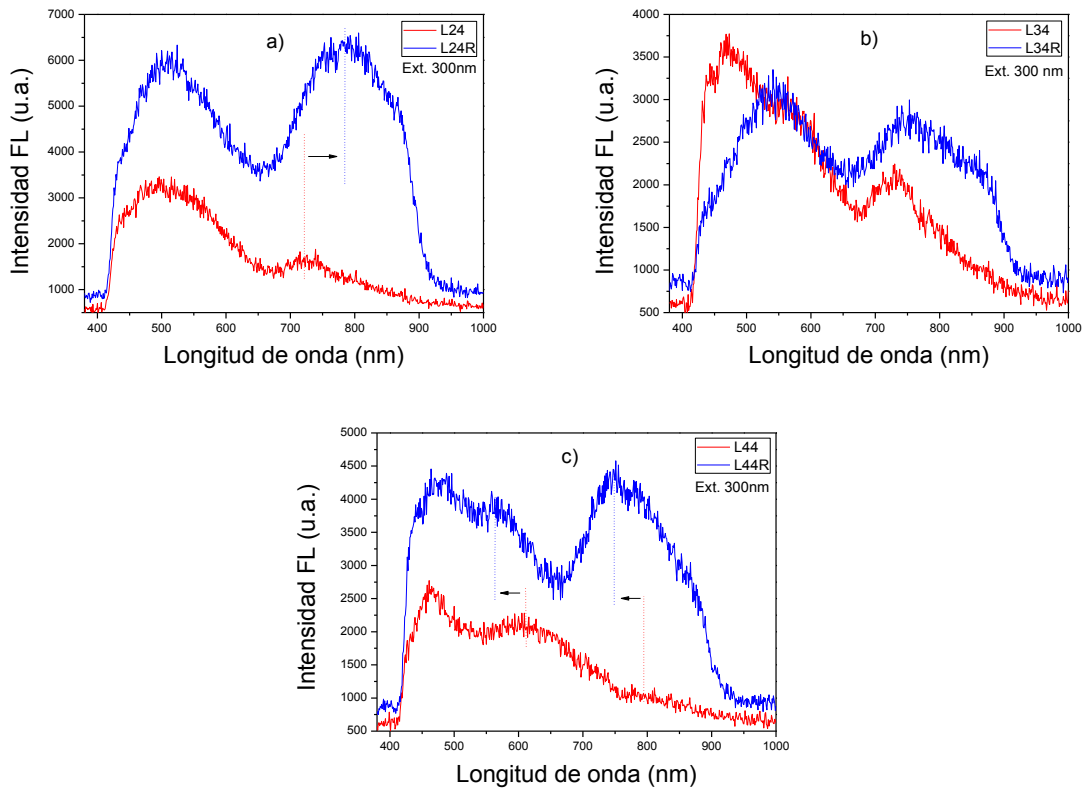
**Figura 6.6 Relación de las bandas de emisión Rojo/ Azul en las multicapas de la serie 2.**

Para el caso particular de la serie 2 se puede observar que en las películas sin tratamiento térmico (línea roja) la emisión predominante es en el rango del azul ya que representa el doble de la emisión del rojo. Sin embargo, al someterse a un recocido térmico, la emisión en el rojo aumenta lo que se puede observar en la línea azul. Con esta información se determina que la multicapa con una mejor FL después del recocido es la que tiene un espesor de Si de 4 nm, denominada L42. Es bien sabido que las películas cuyos espesores son mayores emiten mucho mejor que películas más delgadas, pero el incremento de esta emisión se relaciona principalmente a efectos de confinamiento cuántico por nanopartículas de silicio con tamaño cercano a ~3 nm.

### 6.3.2 Serie 4

Al igual que la serie anterior, este grupo de películas comparten una característica particular, el espesor de la capa de SiO<sub>2</sub> la cual tiene un valor de ~4 nm, con sus respectivas variaciones de ~2, 3 y 4 nm para la capa de Si. La Figura 6.7 muestra los espectros de las muestras denominadas L24, L34 y L44. Las líneas

rojas representan a las películas *como depositadas* mientras que las líneas de color azul muestran el efecto del tratamiento térmico sobre las mismas.



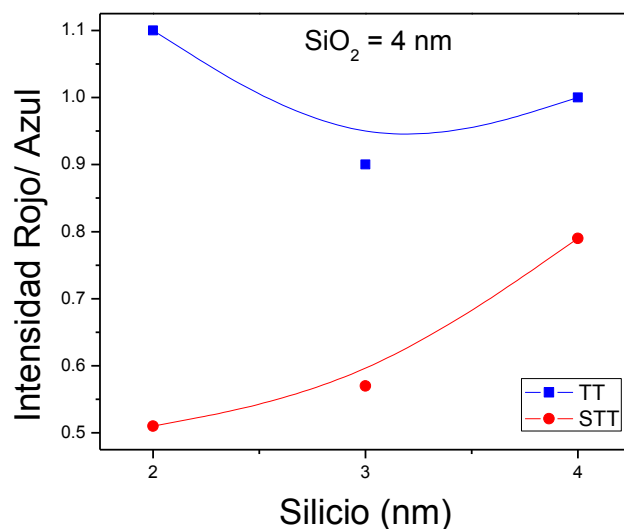
**Figura 6.7** Espectros de fotoluminiscencia para las muestras multicapa con y sin tratamiento térmico a) L24, b) L34 y c) L44.

La Figura 6.7 a) presenta la evolución del espectro de la película L24 antes y después del tratamiento térmico. La muestra presenta tres bandas principales previo a dicho proceso térmico en  $\sim 460$ ,  $560$  y  $710$  nm atribuidas a defectos por NOV,  $E'\delta$  y la interfaz Si-NC/SiO<sub>x</sub>, respectivamente [4-6]. Sin embargo, la misma emisión en la banda del azul se incrementa después del recocido térmico, lo que representa una activación de los centros de emisión por defectos NOV y  $E'\delta$  como ya ha sido reportado en diversos trabajos [2, 4, 5]. A la par, se aprecia un incremento drástico en la emisión del rojo debido principalmente a un corrimiento de la banda ubicada a  $\sim 710$  hasta  $\sim 775$  nm y un incremento drástico en la intensidad de emisión. Lo anterior se puede interpretar como una posible formación de nanopartículas de Si a causa de la alta temperatura a la cual fueron sometidas las películas [12, 13].

En la Figura 6.7 b) se pueden observar los espectros FL de la muestra L34. Las muestras *como depositadas* (línea roja) muestran tres bandas de emisión localizadas en ~460, 546 y 733 nm y atribuidas a los defectos anteriormente descritos. Posterior al tratamiento térmico el espectro sufre una evolución (línea azul), en la cual la banda de emisión en la región del azul (460 nm) se desplaza hacia 549 nm posiblemente debido a la reestructuración del material. Además, se observa un desplazamiento de la banda ubicada en ~733.4 nm a una longitud de onda mayor en ~758.5 nm y la aparición de otra alrededor de 866.8 nm, ambas atribuidas a una posible cristalización del silicio, formación de nanocristales de Si [10-12].

Tal como se observa en la Figura 6.7 c), las bandas de emisión principales para la muestra L44 *como depositada* se localizan en ~460, 576 y 810 nm correspondientes a defectos NOV, E'δ y enlaces débilmente ligados, respectivamente. Al recibir el tratamiento térmico la banda correspondiente a defectos NOV (~460 nm) mantiene su posición. Sin embargo, se pueden observar desplazamientos en las bandas de ~576 y 810 nm a valores de ~551.6 y 768.4 nm respectivamente. Dichos desplazamientos se vinculan a la formación de nanocristales de Si en dicha muestra, lo cual mejora los efectos fotoluminiscentes en la estructura multicapa [9-12].

En la Figura 6.8 se puede observar la relación de las bandas de emisión que presentan las diferentes muestras en función del espesor de la capa de silicio. Para el caso de las películas como depositadas (línea roja), la emisión de luz está relacionada con la presencia de defectos, ya que la relación Rojo/ Azul está por debajo de la unidad. Además, aumenta conforme el espesor de silicio en la película se incrementa indicando que el efecto de los defectos se minimiza. Por otro lado, tras recibir el tratamiento térmico las muestras mejoran la emisión en ambas bandas siendo casi iguales en intensidad. Esto es de gran importancia debido a que representaría la posible obtención de un dispositivo que emita luz blanca.



**Figura 6.8 Relación de las bandas de emisión Rojo/ Azul en las multicapas de la serie 4.**

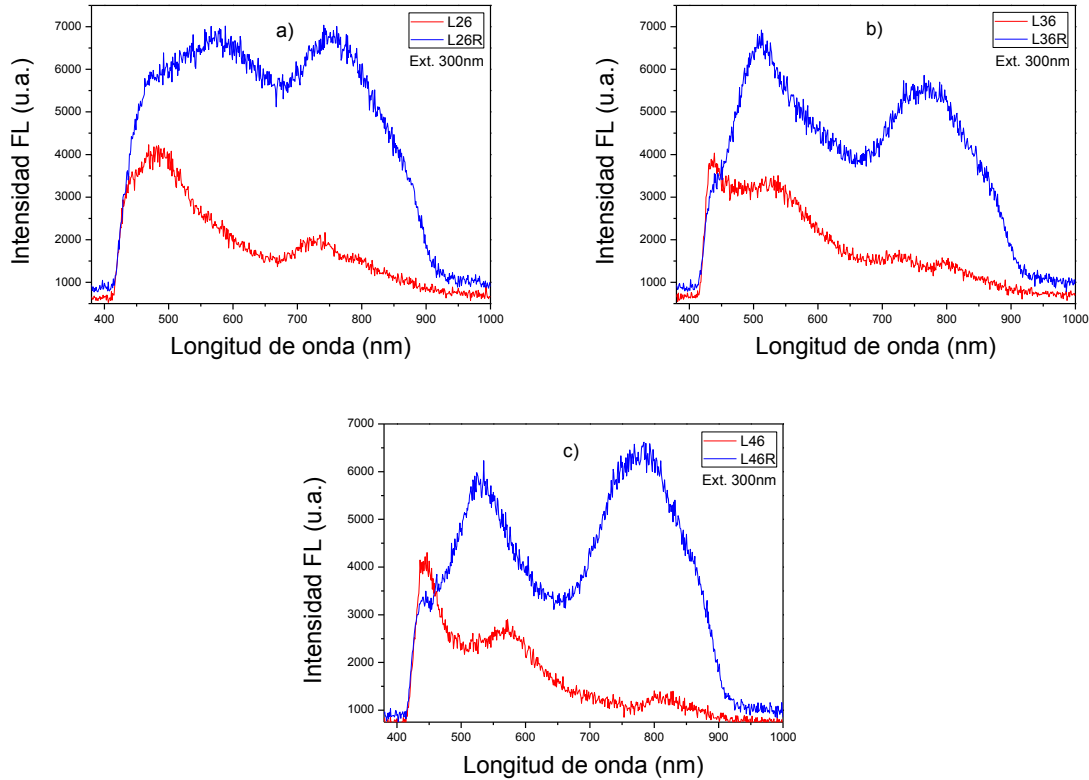
La multicapa con la mejor emisión FL en este grupo fue la denominada L24 debido principalmente a la activación de centros emisores por defectos  $E'\delta$  y la posible formación de nanopartículas de silicio con un tamaño cercano o por debajo de 2 nm.

### 6.3.3 Serie 6

En esta serie de experimentos el espesor de la capa de  $\text{SiO}_2$  que separa las capas de silicio tiene un valor de  $\sim 6$  nm, mientras que la película de Si tiene valores de  $\sim 2, 3$  y 4 nm. Los fenómenos relacionados a la emisión fotoluminiscente en cada muestra se analizarán de manera individual.

En la Figura 6.9 a) se puede observar el espectro correspondiente a la muestra L26 sin tratamiento térmico (línea roja) cuya principal emisión se atribuye a defectos en la misma. Las bandas principales se ubican en  $\sim 463, 526$  y 722 nm relacionadas a defectos NOV,  $E'\delta$  y la interfaz Si-NC/ $\text{SiO}_x$ , respectivamente [4-6]. Al someterse a recocido térmico se presenta un espectro mucho más ancho y con mayor intensidad. Se observa claramente un incremento significativo en la banda

de emisión cerca de 750 nm después del recocido, lo cual está ligado a la formación de nc-Si [11-13].

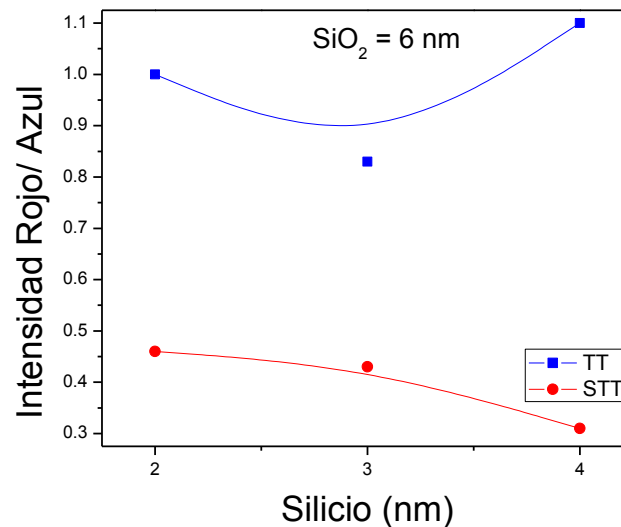


**Figura 6.9 Espectros de fotoluminiscencia para las muestras multicapa con y sin tratamiento térmico a) L26, b) L36 y c) L46.**

La emisión FL de la multicapa L36 se muestra en la Figura 6.9 b). De la misma manera que la película anterior esta presenta una emisión principal causada por defectos antes de someterse al recocido (línea roja). Las bandas principales están en  $\sim 440$ ,  $512$  y  $711$  nm correspondientes a defectos NOV,  $E'\delta$  e interfaz Si-NC/SiO<sub>x</sub>. El aumento de la emisión FL en la película tratada térmicamente se puede relacionar a un desplazamiento de la banda ubicada en  $\sim 440$  a  $523$  nm, de igual manera la banda ubicada en  $\sim 711$  sufre el mismo efecto al moverse a un valor de  $\sim 768$  nm. En ambos casos la emisión aumenta drásticamente, nuevamente por la formación de nanocristales de silicio aunado a los defectos [9-12].

Por último, la muestra L46 presenta similitudes con las anteriores al presentar tres bandas principales de emisión atribuidas a defectos NOV, E'δ y enlaces débilmente ligados las cuales se encuentran en ~447, 540 y 782 nm, respectivamente, como se puede observar en la Figura 6.9 c) [4-6]. La evolución que presenta la muestra tras los efectos del recocido se aprecian en la línea azul cuyas bandas de emisión sufren un desplazamiento de a mayores longitudes de onda (~523, 660 y 788 nm, respectivamente) al mismo tiempo que la emisión aumenta en ambas regiones.

La serie 6 de experimentos se caracteriza principalmente debido a que los efectos involucrados en la FL se deben a nanocristales de Si que se forman después de someter a las muestras a un recocido térmico. La Figura 6.10 muestra la relación de intensidad entre banda rojo y azul para la serie 6.



**Figura 6.10 Relación de las bandas de emisión Rojo/ Azul en las multicapas de la serie 6.**

La baja emisión en el rojo se ve ampliamente favorecida después del recocido llegando a superar la emisión del azul lo que las convierte al igual que la serie anterior en posibles dispositivos cuya emisión de luz sea blanca.

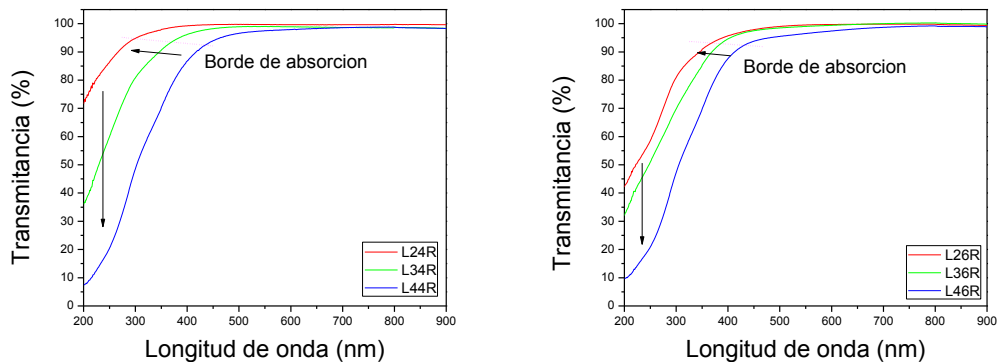
De la misma manera, se determinó que la película L26 cuya emisión es la mejor tras los efectos del recocido se debe a la formación de nc-Si cuyos tamaños

aproximados podrían ser cercanos a 2 nm y que gracias a esa diversidad el rango de color sea mayor.

## 6.4 Transmitancia

Una característica de los materiales es la interacción luz- materia y como un haz influye en el comportamiento del material. Por tal motivo se realizaron mediciones de Transmitancia a las series 4 y 6 con tratamiento térmico con el objetivo de apreciar algunas características de las películas multicapa.

Una de las características principales de las películas de óxido de silicio es la baja reflectancia de la luz lo cual permite que la mayor parte del rango visible puede atravesarla fácilmente. La Figura 6.11 a) y b) muestra los espectros de transmitancia de la serie 4 y 6 con tratamiento térmico, respectivamente.

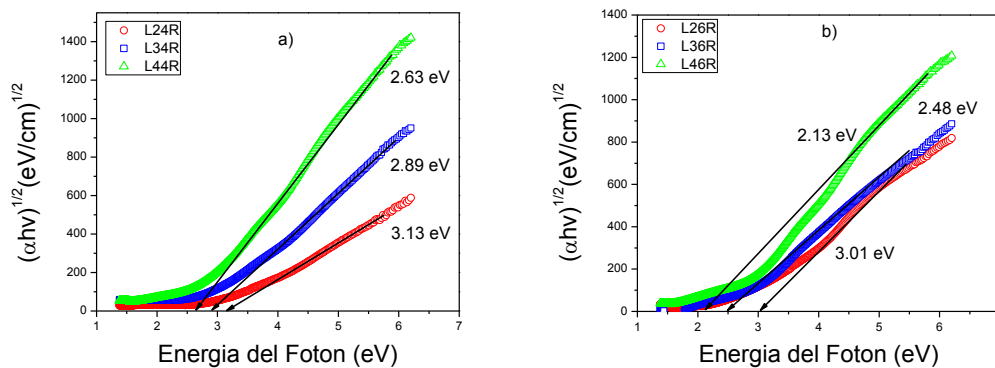


**Figura 6.11 Espectros de transmitancia para las películas multicapa a) serie 4 y b) serie 6.**

Las películas multicapa en ambas series presentan una transmitancia mayor al 90% en el rango visible-infrarrojo (400- 900 nm). Además, se puede observar como la concentración de silicio en las películas afecta directamente la transmitancia de las mismas. Las películas donde el espesor de la capa de silicio es menor permiten que las longitudes de onda (UV) atraviesen fácilmente. Este comportamiento tiende a disminuir la cantidad de dicha luz cuando el contenido de silicio aumenta.

Se puede apreciar un desplazamiento del borde de absorción ubicado en la región del UV cercano hacia menores longitudes de onda cuando el espesor de la capa de silicio se reduce. Este efecto se ha relacionado de igual manera al exceso de silicio en las multicapas, ya que a menor cantidad de este elemento la posición del borde de absorción toma valores menores de la longitud de onda, así como un pequeño incremento del porcentaje de transmitancia. Ambos efectos están relacionados con la presencia de nc-Si quienes afectan el ancho de banda de los diferentes materiales multicapa [7].

Una de las características importantes de los datos de transmitancia es que nos permiten conocer el ancho de banda de nuestros materiales por medio del bien conocido método de Tauc [11]. La Figura 6.12 a) y b) muestra el gap óptico de las estructuras multicapa con series 4 y 6, respectivamente. En ellas se puede notar como el valor del gap óptico tiende a disminuir cuando el espesor de la capa de silicio en las películas aumenta. Los efectos de confinamiento cuántico nos dicen que a menor tamaño de los nanocristales de silicio el ancho de banda tiende a aumentar lo que provoca el desplazamiento anteriormente mencionado [12,15].

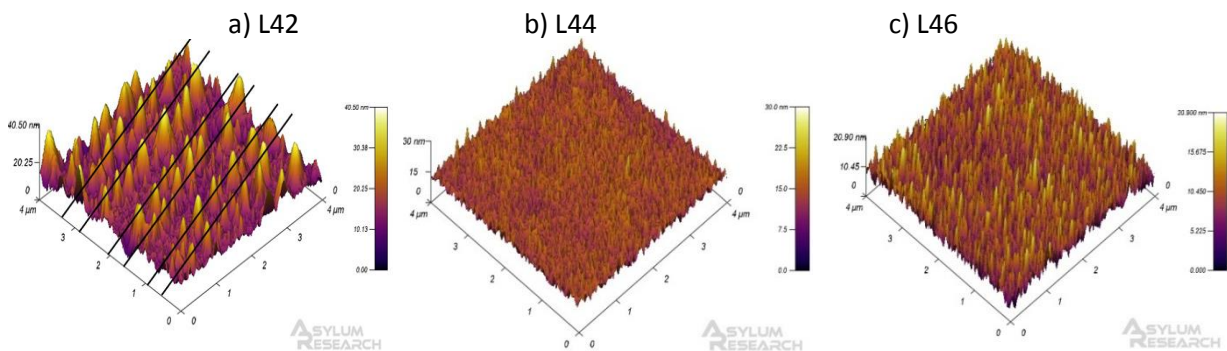


**Figura 6.12 Grafico de Tauc para la obtención del gap óptico de la a) Serie 4 y b) Serie 6.**

Con los resultados de gap óptico se puede comprobar que al variar el espesor de la capa de silicio podemos manipular el ancho de banda y a la vez tener la posibilidad de controlar con ello el tamaño máximo de nanopartículas deseadas.

## 6.5 AFM

Una forma de observar la presencia de los nanocristales de silicio es a través de un análisis morfológico superficial de las estructuras multicapa mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés). La figura 6.13 muestra las imágenes de la superficie de las multicapas de Si/SiO<sub>2</sub> cuando se varía el espesor de la capa de SiO<sub>2</sub>.



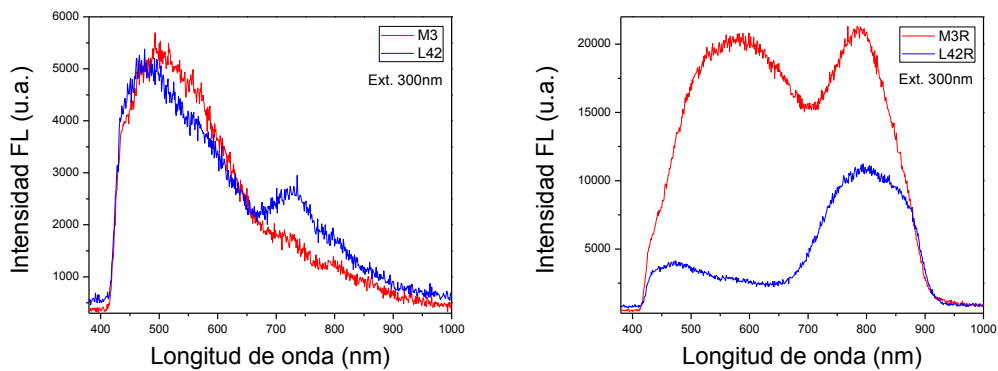
**Figura 6.13** Imágenes AFM en 3D de las estructuras de Si/SiO<sub>2</sub> con espesores de Si de 4 nm y SiO<sub>2</sub> de a) 2, b) 4 y c) 6 nm.

Se puede observar en la figura 6.13 a), la multicapa L42 es la que presenta claramente una rugosidad mayor, comparada con aquellas cuando el espesor de la capa de SiO<sub>2</sub> es mayor. Incluso es posible ver un sistema como de pirámides alineadas que nos indican la presencia de los nanocristales de silicio, algunos de ellos posiblemente aglomerados. Dado que el sistema es un conjunto de bicapas de Si/SiO<sub>2</sub>, se espera que conforme el espesor de la capa de SiO<sub>2</sub> sea mayor, la rugosidad sea uniformizada y por ende la superficie sea más plana, tal como se observa en las figuras 6.13 a) y 6.13 b).

## 6.6 Monocapa vs Multicapa

Como resultado del desarrollo de películas con diferentes estructuras se han observado los diferentes efectos los cuales contribuyen a la emisión fotoluminiscente en las mismas. Es por ello que para efectos de estudio, se hará una comparación de las muestras cuya emisión fue la mejor para determinar su grado de efectividad.

En la Figura 6.14 se pueden observar los espectros para las muestras M3 (monocapa) y L42 (multicapa) cuyas emisiones de fotoluminiscencia fueron las más altas de sus respectivos grupos de experimentos. La Figura 6.14 a) muestra los espectros correspondientes a las películas antes de ser sometidas al recocido. En esta figura se puede notar la similitud de ambos espectros, resaltando una diferencia en la intensidad de emisión en  $\sim 730$  nm relacionada con defectos en la interfaz Si-NC/SiO<sub>x</sub>. Se observa una mayor intensidad FL en la estructura multicapa y que puede relacionarse a la posible presencia de aglomeraciones de Si sumando a ello la gran cantidad de los defectos de interface por cada multicapa, lo que posiblemente provocaría un efecto multiplicador de dicho efecto.



**Figura 6.14 Espectros de FL para la muestra Monocapa M3 y Multicapa L42, a) sin y b) con tratamiento térmico.**

Por otro lado, la Figura 6.14 b) nos presenta los cambios que sufre la emisión FL de ambas muestras al recibir un tratamiento térmico. Como anteriormente se había descrito ambas películas presentan emisiones relacionadas a efectos de confinamiento cuántico por la presencia de nc-Si. Sin embargo, la muestra M3 obtiene un mejoramiento de los efectos luminiscentes en casi todo el espectro visible debido a la posible gran diversidad de tamaños de los nanocristales embebidos en la misma y a la presencia de una gran cantidad de defectos luminiscentes, mientras que la muestra L42 solo presenta la posible formación de ncs-Si de tamaños superiores cercanos a 3 nm lo cual justifica la emisión en  $\sim 800$  nm.

Si bien la emisión de la muestra M3 con respecto a la L42 es mayor, esta película presenta un posible incremento del desorden de las nanopartículas de Si en la matriz de SiO<sub>2</sub> lo cual ha demostrado que repercute en el posible control de sus propiedades electro-ópticas. Al contrario se puede apreciar el control de la emisión FL en la película L42 al establecer un límite de crecimiento en los ncs-Si.

## Referencias

- [1] W. Boyd and J. I. B. Wilson, *Journal of Applied Physics*, (53) 4166 (1982).
- [2] R. Sahl, *Silicon Nanocluster in Silicon Dioxide: Cathodoluminescence, Energy Dispersive X-Ray Analysis, Infrared Spectroscopy Studies, Crystalline Silicon - Properties and Uses*, Prof. Sukumar Basu (Ed.), ISBN: 978-953-307-587-7, InTech.
- [3] A. Coyopol, G. García salgado et al., *Superficies y Vacío*, 23(S) 147-152 (2010).
- [4] J. A. Luna- López, J. Carrillo- López, M. Aceves- Mijares, A. Morales- Sánchez y C. Falcony, *Superficies y Vacío*, 22(1) 11-14, (2009).
- [5] Vázquez- Valerdi, D. E. et al., *Superficies y Vacío*, 24(2) 54-60 (2011).
- [6] J. A. Moreno Pastor, “Análisis de óxidos de silicio y estructuras multicapa para aplicaciones microelectrónicas”, (2000).
- [7] L. Palacios Huerta, “Propiedades luminiscentes de óxido rico en silicio (SRO) con implantación de Si”, Tesis de Doctorado, BUAP, (2016).
- [8] G. Scadera, T. Puzzer, I. Perez-Wurfl, and G. Conibeer, “The effects of annealing temperature an the photoluminescence from silicon nitride multilayer structures”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, p. 3680-3684, 2008.
- [9] T. Nikitin and L. Khriachtchev, *Nanomaterials*, (5), 614-655 (2015).
- [10] M. Barozzi, S. Gennaro, M. Bersani, L. Vanzetti et al., *Surf. Interface Anal.* 2013, 45, 373-375.
- [11] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A: Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys Status Solidi* 1966, 15:627-637.

- [12] N. M. Park, T. S. Kim and S. Ju. Park, Appl. Phys. Lett., Vol. 78, No. 17, (2001).
- [13] T. H. Gfroerer, "Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces", Encyclopedia of Analytical Chemistry R. A. (Ed.), pp. 9209- 9231, (2000).
- [14] M. Aceves-Mijares, A. A. González-Fernández, R. López-Estopier, et al., "On the Origin of Light Emission in Silicon Rich Oxide Obtained by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition", Journal of Nanomaterials, (2012).
- [15] J. A. Rodríguez, M. A. Vásquez-Agustin, A. Morales-Sánchez and M Aceves-Mijares, "Emission Mechanisms of Si Nanocrystals and Defects in SiO<sub>2</sub> Materials", Journal of Nanomaterials, (2014).

# Conclusiones

---

.

## **Películas delgadas de SRO**

Se lograron depositar películas de SRO con blancos de silicio y dióxido de silicio bajo distintos parámetros, utilizando la técnica denominada co-sputtering sobre sustratos de silicio cristalino y cuyo contenido de silicio fue controlado con la potencia suministrada a dicho material.

Las películas presentan emisión FL aun antes de recibir un tratamiento térmico atribuido a los defectos contenidos en ellas. Sin embargo, este efecto es positivo ya que se podría lograr la obtención de dispositivos optoelectrónicos sin necesidad de someter a las muestras a una alta temperatura.

Al recibir el tratamiento térmico las películas de SRO presentan dos efectos principales. Mientras las películas cuya estequiometría es mayor (M0-M2 con  $x=1.57-1.46$ ) presentan una mejoría en los centros emisores por defectos debido a su activación, la muestra cuyo contenido de silicio es mayor presenta una emisión atribuida a ncs-Si de diversos tamaños.

Las películas permiten obtener emisiones de luz en el rango del azul cuando esta se debe a defectos y a una posibilidad de obtener luz blanca cuando el tamaño de ncs-Si es amplio como la muestra M3 que presenta bandas en 590 y 800 nm con partículas cuyos tamaños pueden ser  $<2\text{nm}$  o  $>3\text{nm}$  respectivamente.

## **Películas delgadas multicapa de Si/SiO<sub>2</sub>**

Se lograron depositar películas delgadas a base de silicio y dióxido de silicio bajo la técnica de Pulverización catódica asistida por campo magnético (Sputtering) con estructura multicapa.

En las películas multicapa se logró observar el mismo efecto de emisión FL en las muestras como depositadas cuya luminiscencia se atribuyó a defectos principalmente.

El efecto surgido post-tratamiento térmico se pudo observar en la mayor parte de las muestras las cuales tuvieron signos de la formación de nanocristales de silicio en el interior de las películas. Aunque el tamaño se limitó gracias al espesor de las

capas de silicio en algunos casos se pueden ver efectos de partículas mayores a dicho valor las cuales podrían ser causa de la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> la cual puede causar una cierta irregularidad que puede provocar la aglomeración de partículas de silicio en partes de la película.

La película con una mejor emisión se determinó como la L42 obteniendo casi el doble de emisión FL que las muestras cuyo espesor era mayor según los datos tecnológicos propuestos en el Capítulo IV, lo que demuestra que se pueden obtener dispositivos más eficientes con menores tamaños.

La ingeniería de bandas propuesta se presentó al poder modular el ancho de banda prohibida (band gap) como se demostró mediante los espectros de transmitancia en las películas multicapa, así como la posible modulación de las nanopartículas de Si según los espectros de FL. Logrando obtener dispositivos emisores en la región del azul e infrarrojo cercano con la posibilidad de obtener luz blanca.

Aunque la existencia de los nanocristales solo se determinó mediante los espectros de FT-IR, FL, Transmitancia y AFM, la información fue comparada a estudios previos mediante los cuales se han observado comportamientos similares. Una posible comprobación de la existencia de estos elementos se podría efectuar bajo otras técnicas de caracterización más sofisticadas como la Microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) que nos permitirían determinar los tamaños de dichas nanopartículas.

