

# Efecto de Confinamiento Cuántico en Películas Delgadas de Nitruro de Silicio

IAN ÁLVAREZ GÓNGORA, MIRANDA VIDAL DELGADO, ADRIANA BENITEZ RICO,  
PAOLA ARÉVALO LÓPEZ, LUIS GÓMEZ GONZÁLEZ

**Resumen-** — En este trabajo se presenta la síntesis nitruro de silicio con nanocristales de silicio embebidos (nc-Si). Las muestras se crecieron en forma de películas delgadas en un equipo de depósito de vapores químicos asistido por plasma (PECVD).

Para el crecimiento de las películas se modificó la presión en la cámara de depósito y la potencia de la radiofrecuencia (RF). Se analizó como influyen algunos los parámetros de depósito sobre la composición, la estructura y las propiedades ópticas de estas películas. Se caracterizaron las propiedades estructurales de este sistema por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y por fotoluminiscencia (PL) se determinaron las propiedades ópticas.

En el presente documento se discute la influencia de la potencia de la RF en el tamaño de nc-Si y cómo repercute en las propiedades ópticas del nitruro de silicio.

## I. INTRODUCCIÓN

Existen varias técnicas para la preparación y obtención de nanoestructuras de silicio. Dado que las propiedades químicas y físicas de los nanocristales de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio dependen del método de crecimiento y de los parámetros de depósito [1-7], es importante establecer un vínculo entre ellos. El método más utilizado en la industria de la microelectrónica para depositar películas delgadas de nitruro de silicio, es el depósito por vapores químicos (CVD-Chemical Vapor Deposition). En particular, el CVD asistido por plasma (PECVD-Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) es de los más versátiles y utilizados. Este tipo de sistemas permite realizar crecimientos a bajas temperaturas, menores a 400°C, lo que hace posible utilizar una amplia variedad de sustratos. Los parámetros de depósito son fácilmente controlables y se obtienen películas de muy buena calidad y reproducibilidad para diferentes aplicaciones. En la figura 1 podemos ver una representación esquemática del reactor típico empleado en el depósito de películas delgadas por plasma directo.

IAN ÁLVAREZ-GÓNGORA Y MIRANDA VIDAL-DELGADO pertenecen a la Escuela Preparatoria Unidad Santa Teresa y realizaron el proyecto dentro de los cursos de Física III y Química III, respectivamente. El proyecto fue asesorado por ADRIANA BENITEZ-RICO, PAOLA ARÉVALO-LÓPEZ Y LUIS GÓMEZ-GONZÁLEZ. Los autores agradecen al Dr. Guillermo Santana-Rodríguez.

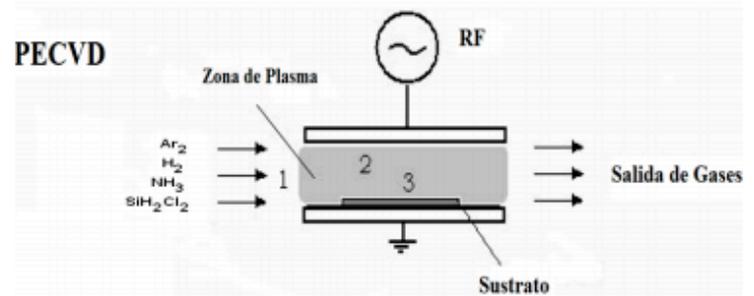


Figura 1. Representación esquemática del reactor de PECVD.

Los procesos que tienen lugar en el esquema pueden separarse en tres pasos<sup>56</sup>: el primero es la introducción de los gases en la cámara (zona 1), después se da la excitación por plasma de todos los gases precursores (zona 2) y por último el depósito de una película sobre un sustrato caliente inmerso en el plasma (zona 3).

En la figura 2 se muestra un diagrama de la cámara de depósito del PECVD de acoplamiento capacitivo que se utilizó para este trabajo. Los electrodos son dos placas paralelas de acero inoxidable de 150 cm<sup>2</sup> con una distancia entre ellos de 1.5 cm. Una fuente de radiofrecuencia permite la creación de un plasma entre los dos electrodos de la cámara.

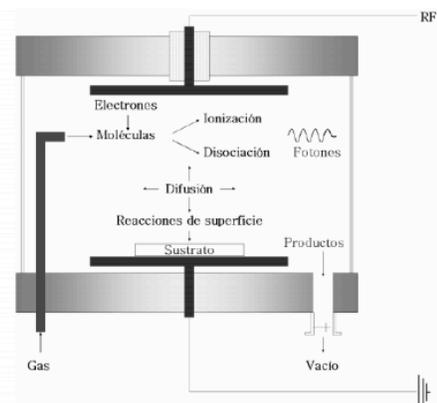


Figura 2. Representación esquemática del reactor de acoplamiento capacitivo utilizado para el depósito por PECVD de los nc-Si embebidos en SiNx.

Los parámetros que se pueden controlar en cada depósito son:

- La potencia de RF, la cual determina la tasa de ionización y el tipo de especies generadas en el plasma.
- La presión de la cámara, ésta determina la velocidad y homogeneidad de difusión de las especies en fase gaseosa.
- La tasa de flujo másico de cada gas que permite controlar la densidad de cada una de las especies en la cámara.
- La temperatura del sustrato que influye en la movilidad de las especies sobre la superficie.
- El tiempo de depósito, el cual determina el espesor de la película.

Desde el descubrimiento de fotoluminiscencia en silicio poroso (p-Si) [8, 9] se han propuesto numerosos mecanismos para explicar las diferentes observaciones experimentales de luminiscencia en nanocristales de silicio (nc-Si) [10], por ejemplo el modelo de efecto de confinamiento cuántico (QCE-Quantum Confinement Effects) [11] y la aproximación de la masa efectiva [12]. Un sistema confinado es aquél en donde la partícula de estudio (en este caso el electrón y el hueco generados durante la excitación de un nc-Si) se encuentra limitada por barreras de potencial. Los efectos de confinamiento cuántico surgen cuando las dimensiones de confinamiento son del orden de la longitud de onda de la función de onda de la partícula [13]. Si representamos el radio de un nc-Si por  $R$  y lo comparamos con los radios del electrón ( $a_e$ ) y del hueco ( $a_h$ ), y el radio de Bohr del excitón (par electrón-hueco generado)  $a_B = a_e + a_h$ , se pueden distinguir tres regímenes de confinamiento [14], esquematizados en la figura 3.

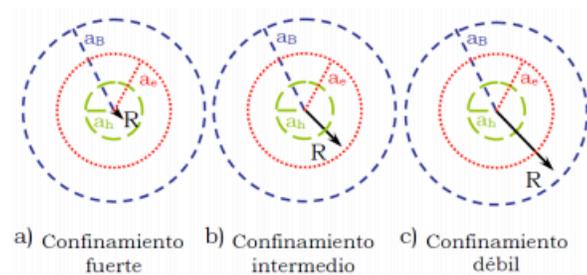


Figura 3. Regímenes de confinamiento cuántico: a) fuerte, b) intermedio y c) débil.

Los regímenes del confinamiento cuántico dependen de la relación entre radios que se presente, de tal forma que cuando el radio de la partícula es menor al radio del hueco  $R < a_h$  se presenta el confinamiento fuerte (figura 3a). En el confinamiento intermedio el radio de la partícula se encuentra en el intervalo  $a_h < R < a_e$ , figura 3b, y por último el confinamiento débil es cuando el radio de la partícula  $R \leq a_B$ . Los radios correspondientes en el caso del silicio cristalino son:  $a_e = 3.19$  nm,  $a_h = 2.11$  nm y  $a_B = 5.30$  nm [15], por lo que se considera que los efectos de confinamiento dejan de apreciarse para nc-Si con diámetros superiores a 10 nm. La

energía de la brecha prohibida ( $E_g$ ) se encuentra relacionada con el radio de Bohr del excitón de tal manera que por medio del confinamiento cuántico se da un incremento en la energía de la brecha prohibida y un aumento en la probabilidad de la recombinación radiativa en un semiconductor. Existen varias teorías y métodos de cómputo para calcular la energía del gap óptico de los nc-Si en función de su tamaño ( $R$ ).

El silicio cristalino en bulto tiene un gap de 1.12 eV (~1107 nm) y el silicio amorfo tiene un gap de 1.5 eV (~827 nm) por lo que su emisión se encuentra en el infrarrojo. Además, la eficiencia de emisión en estos materiales es muy baja ya que la probabilidad de relajación radiativa es del orden de  $10^{-6}$ . Sin embargo, cuando las dimensiones del silicio se reducen se producen efectos de confinamiento cuántico. De acuerdo con este modelo, la energía de la brecha prohibida ( $E_g$ ) en nanocristales de silicio está dada por [16]:

$$E_g = E_{bulto} + \frac{C}{R^2}$$

Donde  $E_{bulto}$  es la energía de la brecha del silicio cristalino o amorfo de dimensiones macroscópicas,  $C$  es una constante de confinamiento que depende de la estructura del material (cristalina o amorfa) y  $R$  es el diámetro de los nanocúmulos de silicio. De acuerdo con esta teoría mientras más pequeños sean los nc-Si, más grande es la energía del gap y, en consecuencia, la emisión por fotoluminiscencia se encuentra más hacia la zona visible del espectro electromagnético. Es importante mencionar que debido al confinamiento se aumenta considerablemente la probabilidad de recombinación radiativa debido a la mayor disposición de niveles de estados en los que se encuentra confinada la partícula dentro de la barrera de potencial.

## II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El depósito se llevó a cabo en el reactor de acoplamiento capacitivo utilizando diclorosilano ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) como precursor de silicio, amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) como precursor de nitrógeno y argón (Ar) e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) como diluyentes. El flujo de los gases a la cámara se realiza a través de dos tubos: uno para  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{H}_2$  y el otro para  $\text{NH}_3$  y Ar. El flujo de cada gas es regulado mediante un controlador de flujo másico MKS: uno de 0-200 sccm (standard cubic centimeter per minute), dos de 0-100 sccm y uno de 0-10 sccm, conectados a una unidad de control, que brindan una alta precisión en el control de las tasas de flujo másico de gases. Es importante mencionar que antes de cada proceso de depósito se lleva a cabo la limpieza de la cámara mediante alto vacío con una bomba termomolecular (~ $10^{-6}$  Torr).

Inicialmente se efectuaron depósitos con el objetivo de encontrar la potencia en donde se maximizara la intensidad de fotoluminiscencia de la muestra, para ello se fijaron diversos parámetros como presión de la cámara, tasas de flujo másico, temperatura del sustrato y el tiempo de depósito, el cual fue de 30 minutos.

III. RESULTADOS

En un trabajo previo donde se varió la relación entre SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> se encontró que la relación de flujos de SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> de 5/25 sccm producía películas de nitruro de silicio con luminiscencia en el visible [17]. A partir de estos resultados se varió la potencia de la fuente de RF en cada depósito, en la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos mediante perfilometría de los diferentes depósitos. Se puede ver que al aumentar la potencia de RF la tasa de depósito aumenta y en concordancia el espesor de la película también se incrementa.

Para tener mayor información acerca de los nanocristales de silicio se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). La figura 4 muestra la imagen de nanocristales de silicio dentro de una película de nitruro de silicio de una película crecida a 500 mTorr y 30 W de potencia. Los nanocristales aparecen como puntos oscuros y la matriz de nitruro de silicio como una región gris. En la figura también se muestra la transformada de Fourier de la región correspondiente a un nanocrystal mostrando su cristalinidad.

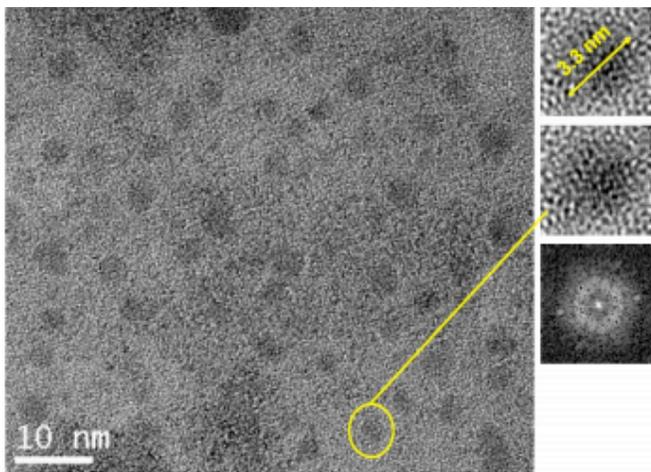


Figura 4. Imagen de HRTEM de nanocristales de silicio crecida a 30 W de potencia y 500 mTorr de presión.

TABLA 1

RESULTADOS OBTENIDOS DE TASA DE DEPÓSITO Y ESPESOR DE LAS MUESTRAS CRECIDAS A UNA PRESIÓN DE 500 mTORR, CON TIEMPO DE DEPÓSITO DE 30 MIN Y VARIANDO LA POTENCIA DE RF.

| Potencia (W) | Tasa de depósito (nm/min) | Espesor (nm) |
|--------------|---------------------------|--------------|
| 5            | 9.4                       | 281.5        |
| 30           | 22.9                      | 688.3        |
| 50           | 25.3                      | 759.3        |

Del análisis de esta imagen de alta resolución se pudo calcular la densidad de los nanocristales de silicio y su tamaño promedio. El análisis consiste en contar el número de nc-Si de la fotografía de HRTEM y medirlas con la ayuda del

programa Adobe, el tamaño promedio de los nanocristales es de 3.5 nm.

Se obtuvo el espectro de fotoluminiscencia de la muestra crecida a 30 W, mostrado en la figura 5. Podemos observar que todas las emisiones fueron en el visible. Puesto que todas las muestras tienen un espesor mayor a 200 nm, se observan efectos de interferencia en los espectros de emisión. La metodología que se utilizó para el análisis de estas gráficas es la siguiente: se les realizó un ajuste con una curva por la parte externa de la gráfica en donde se tomara en cuenta el pico principal así como sus bandas de interferencia (línea roja). Posteriormente se le ajustó otra curva por dentro de la gráfica, tomando en cuenta los bordes internos de las bandas de interferencia (línea verde). Este análisis se realiza para evitar los efectos producidos por la interferencia en la determinación del pico de máxima emisión de las películas de nitruro de silicio.

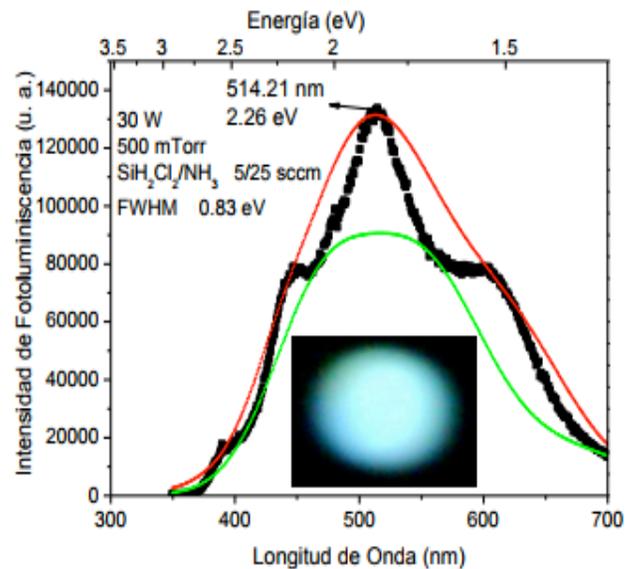


Figura 5. Espectros de fotoluminiscencia y sus deconvoluciones para las muestras crecidas con una potencia de 30 W.

Los espectros de fotoluminiscencia (PL) correspondientes a cada una de las películas depositadas se muestran en la figura 6. La longitud de onda de excitación fue de 325 nm. La intensidad de PL está normalizada con respecto al espesor de las muestras. La mayor intensidad de fotoluminiscencia se presenta en la muestra crecida a 5 W cuya máxima emisión se encuentra en 478.1 nm. Los espectros no muestran simetría, lo cual es debido a la distribución de tamaños de los nc-Si [13, 18-21].

En los casos de las películas crecidas a 5 y 50 W, son las más intensas y la forma del espectro es similar. Presentando para el caso de 50 W dos bordes producidos por efectos de interferencia. Y los picos principales se encuentran en la región del azul. El que éstas muestren mayor intensidad nos indica que hay una mejor densidad de nc-Si o que su pasivación superficial es mejor con respecto a la de 30 W. Esto nos quiere decir que disminuye la cantidad de enlaces sueltos y hay más centros de recombinación radiativa.

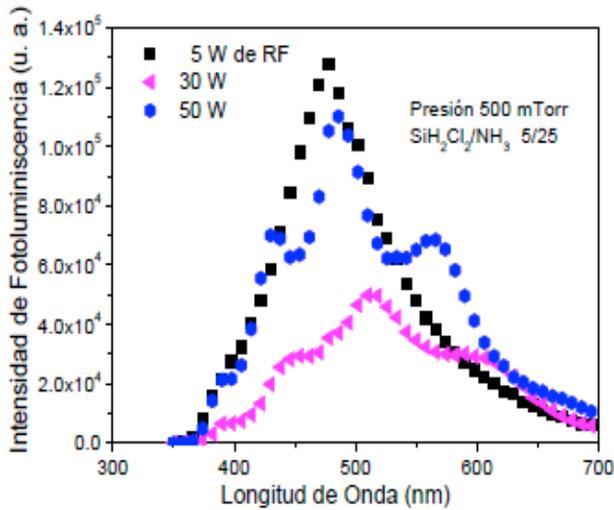


Figura 6. Espectros de PL normalizada con respecto al espesor, donde se puede apreciar la ubicación del pico principal de PL en diferentes posiciones y una variación en la intensidad de emisión.

Se calculó el ancho a media altura (FWHM-Full Width at Half Maximum) para cada uno de los espectros de PL, tabla 2. En todas las muestras que se crecieron el FWHM varía, lo que nos indica que la distribución de tamaños cambia en estas potencias. Cuando se incrementa la potencia hay un aumento en el ancho a media altura. Sin embargo, para 50 W existe una pequeña disminución debido a que no se tiene una buena distribución de tamaño de los nanocúmulos de silicio.

TABLA 2  
RESULTADOS DEL ANCHO A MEDIA ALTURA  
EN FUNCIÓN DE LA POTENCIA.

| Potencia (W) | FWHM (eV) |
|--------------|-----------|
| 5            | 0.49      |
| 30           | 0.83      |
| 50           | 0.78      |

La figura 7 muestra el tamaño de los nc-Si, considerando la posición de los picos principales de fotoluminiscencia.

Utilizando la ecuación  $E_g = E_{bul} + C/R^2$ , se pueden estimar los tamaños promedio de los nanocristales en función de la potencia de la fuente de RF. En el cálculo de la energía de la brecha la constante de confinamiento (C) que se utilizó es de 11.8 reportada por Kim et al. [22] y Santana et al. [23]. Si a la energía que se le asocia a cada pico le corresponde un tamaño promedio de las nanocristales de silicio, según la teoría de confinamiento cuántico, entonces el diámetro promedio de los nanocristales estaría variando entre 2.8 nm y 3.1 nm como una función de la potencia de la fuente de excitación de RF, figura 7.

Para la muestra crecida a 30 W se obtuvo por HRTEM un tamaño de los nc-Si promedio de 3.3 nm de diámetro. Y el diámetro de los nc-Si que se obtienen por medio de la constante de confinamiento cuántico es de 3.1 nm. Por lo que se encuentra en el régimen de confinamiento fuerte. Las muestras crecidas a 5 y 50 W presentan un tamaño promedio del nanocúmulo de 2.86 y 2.93 nm respectivamente, por lo cual se encuentran en el régimen de confinamiento fuerte.

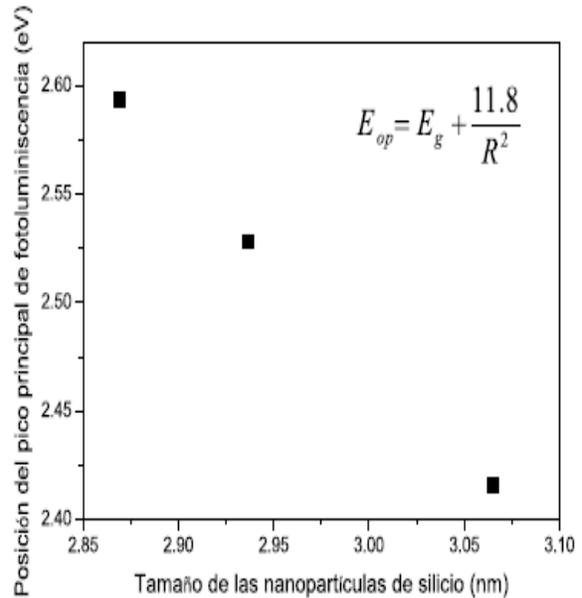


Figura 7. Tamaño promedio de las nanopartículas de silicio embebidas en la matriz de nitruro de silicio calculadas según el modelo de confinamiento cuántico.

#### IV. CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas de nitruro de silicio con nanocristales de silicio embebidos para todas las condiciones de crecimiento estudiadas. La variación de la potencia RF cambia las reacciones en el plasma y por tanto la velocidad de crecimiento de la película.

Al aumentar la potencia entre 5 y 30 W las películas muestran un corrimiento en la posición de su pico principal de fotoluminiscencia del azul hacia el verde. Esto se relaciona a que el tamaño promedio de los nc-Si aumenta conforme se aumenta la potencia. A potencias más altas la posición del pico principal de fotoluminiscencia se corre hacia el azul. Es decir, para estas potencias el tamaño de los nanocristales de silicio disminuye y esto se asocia con el ataque de las películas. Por otro lado la fotoluminiscencia más intensa se obtuvo para las muestras crecidas a 5 y 50 W. Esto se asocia a una mayor densidad de los nanocristales de silicio y a una mejor pasivación, creando de esta manera un mayor número de centros de recombinación radiativa.

Siguiendo el modelo de confinamiento cuántico se tiene que todas las muestras estudiadas se encuentran en el régimen de confinamiento cuántico fuerte, lo cual es indicativo de que la distribución de tamaños de nanocúmulos de silicio es óptima para generar materiales fotoluminiscentes en la zona del visible del espectro electromagnético.

Agradecemos al Dr. Guillermo Santana Rodríguez del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM por las instalaciones y el equipo facilitado para realizar este trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] Y. C. Fang, Z. J. Zhang, M. Lu, *J. Lumin.*, vol. 126, pp. 145-148, 2007.
- [2] J. R. Aguilar-Hernández, G. Monroy-Rodríguez, M. Cárdenas García, G. S. Contreras-Puente, *Mat. Sci. Eng. C*, vol. 27, pp. 1074-1077, 2007.
- [3] H.-S. Kwack, Y. Sun, Y.-H. Cho, N.-M. Park, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, pp. 2901-2903, 2003.
- [4] Y. Liu, Y. Zhou, W. Shi, L. Zhao, B. Sun, T. Ye, *Mat. Lett.*, vol. 58, pp. 2397-2400, 2004.
- [5] R. J. Walters, J. Kalkman, A. Polman, H. A. Atwater, M. J. A. de Dood, *Phys. Rev. B*, vol. 73, pp. 132302, 2006.
- [6] D. Riabinina, C. Durand, M. Chaker, F. Rosei, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, pp. 073105, 2006.
- [7] Y. Ishikawa, N. Shibata, S. Fukasu, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, pp. 2249, 1996.
- [8] Dawn A. Bonnell, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 21, pp. S194, 2003.
- [9] T. Trupke, R. A. Bardos, M. C. Schubert, W. Warta, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, pp. 044107, 2006.
- [10] D. C. Hannah, J. Yang, P. Podsiadlo, M. K. Y. Chan, A. Demortières, D. J. Gosztoła, V. B. Prakapenka, G. C. Schatz, U. Kortshagen, R. D. Schaller, *Nano Lett.*, vol. 12, pp. 4200-4205, 2012.
- [11] G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, C. Reynaud, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, pp. 4834, 2002.
- [12] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, vol. 80, pp. 4403, 1984.
- [13] P.F. Trwoga, A.J. Kenyon, C.W. Pitt, *J. Appl. Phys.*, vol. 83, pp. 3789-3794, 1998.
- [14] A.D. Yoffe, *Adv. Phys.*, vol. 42, pp. 173-262, 1993.
- [15] M. Fox, "Optical properties of Solids", Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press. 2001.
- [16] D. R. Askeland, P.P. Phulé, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 4ta Edición, Ed Thomson, pp 821, 2005.
- [17] V. A. Belyakov, V. A. Burdov, D. M. Gaponova, A. N. Mikhaylov, D. I. Tetelbaum, S. A. Trushin, *Phys. Solid State*, vol. 46, pp. 27-31, 2004.
- [18] D. Riabinina, C. Durand, M. Chaker, F. Rosei, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, pp. 073105, 2006.
- [19] D. W. Cooke, R. E. Muenchausen, B. L. Benett, L. G. Jacobsohn, M. Nastasi, *J. Appl. Phys.* 96, pp. 197, 2004.
- [20] H. Shirai, T. Tsakamoto, K. Kurosaki, *Physica E*, vol. 16, pp. 388-394, 2003.
- [21] T. Z. Lu, M. Alexe, R. Scholz, V. Talalaev, R. J. Zhang, M. Zacharias *J. Appl. Phys.*, vol. 100, pp. 014310, 2006.
- [22] T. Y. Kim, N. M. Park, K. H. Kim, G. Y. Sung, Y. W. Ok, T. Y. Seong, C. J. Choi, *Appl. Phys. Lett.* vol. 85, 2004.
- [23] G. Santana, B. M. Monroy, A. Ortiz, L. Huerta, J. C. Alonso, J. Fandiño, J. Aguilar-Hernández, E. Hoyos, F. Cruz-Gandarilla, G. Contreras-Puente, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, pp. 041916, 2006.