

# Universidad de Sonora

Departamento de Investigación en Física

Ingeniería en Tecnología Electrónica

**“Estudio de termoluminiscencia estimulada  
eléctricamente y con radiación  $\beta$  de películas de  
SRO fabricadas por el método de LPCVD”**

Presenta su Tesis de Licenciatura:  
**Carlos Francisco Ruiz Valdez**

Bajo la dirección de:  
Dr. Dainet Berman Mendoza

co-dirección de:  
Dr. Tom Piters

Febrero 2013

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## **Dedicatoria y agradecimientos**

Mi trabajo de tesis es especialmente dedicado a mi familia por su apoyo incondicional.

Con especial agradecimiento a mis compañeros Claudio, Esteban, Juan Carlos y José Ángel con los cuales estudié y nos brindamos ayuda mutua durante nuestros cursos de licenciatura.

A mi director Dr. Dainet Berman Mendoza y mi co-director Dr. Tom Piters.

A todos mis amigos y a Daniela.

## Tabla de contenido

Tabla de contenido .....	- 2 -
Capítulo 1 – Introducción .....	- 4 -
1.1 Antecedentes.....	- 4 -
1.2 Objetivos y metas .....	- 6 -
1.2.1 Objetivo general .....	- 6 -
1.2.2 Metas.....	- 6 -
1.3 Contenido .....	- 6 -
Capítulo 2 – Procesos radiativos en materiales .....	- 8 -
2.1 Absorción .....	- 8 -
2.2 Bandas de energía .....	- 8 -
2.3 Fenómeno luminiscente .....	- 10 -
2.3.1 Fotoluminiscencia .....	- 12 -
2.3.2 Electroluminiscencia .....	- 13 -
2.3.3 Termoluminiscencia .....	- 13 -
Capítulo 3 – Óxido de silicio rico en silicio .....	- 15 -
3.1 Silicio.....	- 15 -
3.2 Óxido de silicio rico en silicio.....	- 15 -
3.2.1 Exceso de silicio.....	- 17 -
3.2.2 Estructura nanocristalina .....	- 18 -
3.2.3 Microscopía de transmisión electrónica .....	- 18 -
3.2.4 Microscopía de fuerza atómica.....	- 19 -
3.2.5 Luminiscencia .....	- 20 -

3.2.6 Corrimiento del pico dependiente de la dosis en las curvas de brillo .....	- 22 -
Capítulo 4 – Desarrollo experimental.....	- 24 -
4.1 Fabricación de las películas de SRO.....	- 24 -
4.2 Arreglo experimental (TL/OSL TL-DA-15) .....	- 25 -
4.2.1 Carrusel de muestras.....	- 26 -
4.2.2 Sistema de detección de luz.....	- 26 -
4.2.4 Fuentes de irradiación.....	- 27 -
4.3 Primer paso – Irradiación .....	- 30 -
4.4 Segundo paso – Calentamiento.....	- 30 -
Capítulo 5 – Resultados y análisis.....	- 33 -
5.1 Acerca de las unidades utilizadas .....	- 33 -
5.2 Termoluminiscencia inducida por radiación UV.....	- 34 -
5.3 Acerca de las mediciones y unidades utilizadas para la estimulación por $\beta$ .....	- 38 -
5.4 Termoluminiscencia inducida por medio de radiación $\beta$ .....	- 39 -
5.5 Acerca de las muestras utilizadas para la estimulación por corriente eléctrica. ....	- 47 -
5.6 Termoluminiscencia inducida por corriente eléctrica.....	- 48 -
5.7 Obtención de energías de activación por medio de un método gráfico.....	- 52 -
5.8 Fotoluminiscencia.....	- 53 -
Capítulo 6 – Conclusiones y trabajo futuro .....	- 56 -
Bibliografía.....	- 58 -

## Capítulo 1 – Introducción

### 1.1 Antecedentes

Es un hecho innegable que el silicio es el semiconductor por excelencia en la industria microelectrónica, sin embargo, debido a la banda de energía indirecta del silicio en bloque y la ausencia de efectos electro-ópticos lineales, los cuales lo hacen un pobre emisor de luz, se ha considerado no apto para muchas aplicaciones optoelectrónicas. Como resultado de las necesidades de la tecnología en comunicaciones, la búsqueda de materiales capaces de producir funciones optoelectrónicas se ha incrementado en los últimos años. El descubrimiento de emisión de luz en silicio poroso por Canham en 1990 [1] atrajo una nueva forma efectiva de obtener emisión de luz en materiales basados en silicio. Actualmente existe un intensa búsqueda de materiales basados en la tecnología CMOS de silicio y que sean capaces de desarrollar funciones optoelectrónicas como la emisión de luz.

Diversas formas de silicio amorfo y nanocristales de silicio embebidos en una matriz de  $\text{SiO}_2$  (óxido de silicio) han atraído la atención de investigadores e industrias dedicadas al desarrollo de dispositivos optoelectrónicos [2]. Uno de los materiales que presenta propiedades optoelectrónicas interesantes como: emisión de luz, fotoconductividad [2], y a la vez es compatible con las tecnología CMOS, es el SRO (Silicon Rich Oxide). Debido a las propiedades mencionadas anteriormente, el SRO muestra potenciales aplicaciones en las áreas de diodos emisores de luz, sensores de radiación UV, incluso en el desarrollo de guías de onda coplanares [3].

El SRO es un material multifases y después de un tratamiento de densificación ocurre una separación de fases. Dependiendo del exceso de silicio la separación de fases ocurre en el  $\text{SiO}_2$ , en el Si, en compuestos de Si o defectos [4]. Esta separación de fases produce diferentes propiedades ópticas y eléctricas. Por ejemplo para exceso de silicio superior al 8%, se forman nanocristales de silicio y una alta conductividad es observada. Por otro lado para exceso de silicio menor al 8%, se requiere un campo eléctrico alto para obtener corriente eléctrica [5]. Una gran variedad de técnicas para producir nanocristales de silicio,

han sido reportadas, tales como: Implantación de iones de silicio en películas de SiO<sub>2</sub> crecidas térmicamente, co sputtering, deposición por láser pulsado, Low Pressure Chemical Vapour Deposition (LPCVD), Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD), etc. El SRO muestra propiedades interesantes como fotoluminiscencia, electroluminiscencia, atrapamiento de carga, transporte de portadores, las cuales dependen fuertemente del exceso de silicio [6] [7] [8].

En este trabajo se han estudiado las propiedades termoluminiscentes del SRO para su potencial aplicación al desarrollo de dosímetros para radiación UV y  $\beta$ .

## **1.2 Objetivos y metas**

### **1.2.1 Objetivo general**

El objetivo general de éste trabajo se centra en estudiar la termoluminiscencia estimulada con radiación  $\beta$  y la termoluminiscencia estimulada eléctricamente de películas delgadas de SRO con diferentes excesos de silicio depositados por el método de deposición química a fase vapor a baja presión, o LPCVD (Low-Pressure Chemical Vapor Deposition) por sus siglas en inglés, las cuales fueron tratadas térmicamente a 1,100 °C durante diferentes tiempos, con la finalidad de establecer condiciones para el desarrollo de dosímetros de radiación.

### **1.2.2 Metas**

- Estudiar la termoluminiscencia de las películas de SRO con diferentes excesos de silicio y tratadas térmicamente en altas temperaturas.
- Estudiar la termoluminiscencia estimulada con radiación UV de películas de SRO.
- Estudiar la termoluminiscencia estimulada con radiación ionizante  $\beta$  de películas de SRO.
- Estudiar la termoluminiscencia eléctricamente estimulada de películas de SRO.
- Realizar un análisis de las curvas de brillo para obtener parámetros importantes como energía de activación de trampas.
- Proponer cuales son las mejores condiciones para desarrollar un dosímetro para radiación  $\beta$  y UV.

## **1.3 Contenido**

En el capítulo introductorio se hablará del interés por realizar el actual estudio desglosado un poco en los antecedentes y justificación de la investigación con el planteamiento del objetivo general, así como enunciar las metas específicas del trabajo. A la vez, se realiza una ligera descripción del contenido de cada uno de los capítulos que componen a éste trabajo.

En el segundo capítulo se detallan los procesos radiativos en los materiales haciendo descripciones de éstos comenzando por la absorción óptica y hablando un poco acerca de la teoría de bandas en semiconductores para finalizar con una descripción de los distintos tipos de luminiscencia entre los cuales se encuentra, de gran interés para el trabajo actual, la termoluminiscencia.

En el tercer capítulo se escribe acerca del silicio, su importancia en la industria microelectrónica y la extensa investigación realizada para buscar materiales que puedan compensar ciertas deficiencias ópticas del material. Se extiende sobre un material que promete para cubrir éstas pobres características, el óxido de silicio rico en silicio (SRO) y los estudios morfológicos, eléctricos y luminiscentes realizados por M. Aceves et al [2].

El cuarto capítulo se dedica a describir el desarrollo experimental utilizado, describiendo los equipos utilizados, la planeación de los experimentos y el propósito de ellos.

En el quinto capítulo se presentan los resultados obtenidos de los experimentos anteriormente descritos así como análisis de las comparaciones de todas las muestras utilizadas.

El sexto capítulo describe las conclusiones finales del trabajo así como el punto de partida para un trabajo a futuro.

Se incluye también la bibliografía de las referencias utilizadas y anexos al final del trabajo.

## **Capítulo 2 – Procesos radiativos en materiales**

### **2.1 Absorción**

La absorción de la radiación electromagnética es el proceso por el cual dicha radiación es captada por la materia. Cuando la absorción se produce dentro del rango del visible (400 nm a 750 nm) recibe el nombre de absorción óptica. Esta radiación al ser absorbida puede ser re-emitida o bien transformarse en otro tipo de energía como calor o energía eléctrica.

En general, todos los materiales absorben algún rango de frecuencias. Aquellos que absorben en todo el rango de la luz visible son llamados materiales opacos, mientras que si dejan pasar dicho rango de frecuencias se les llama transparentes. El proceso de absorción de ciertas longitudes de onda y la reflexión del resto lo que le da el color a la materia.

En un nivel microscópico, a nivel de los fotones, la absorción es el fenómeno por el cual la energía de un fotón es tomada por otra partícula, como por ejemplo un átomo cuyos electrones de valencia efectúan una transición entre dos niveles de energía electrónica. El fotón resulta entonces destruido en la operación, la energía electromagnética es absorbida y convertida en energía electrónica. Esta energía se puede volver a transformar en energía electromagnética por emisión de fotones o en un fonón que es una vibración en la red cristalina de un cristal que en su efecto macroscópico se traduce como un aumento de temperatura [9].

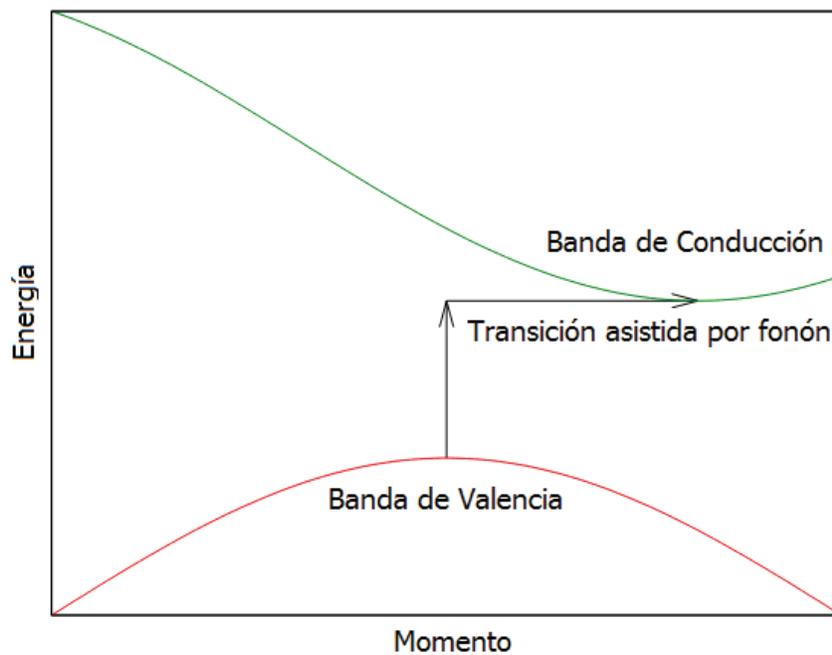
### **2.2 Bandas de energía**

En física de semiconductores la banda prohibida es un rango de energía en un sólido en el cual no pueden existir estados electrónicos. En gráficas de la estructura electrónica de bandas en los sólidos, la banda prohibida generalmente se refiere a la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción.

Esto es equivalente a la energía requerida para liberar un electrón de una capa electrónica exterior de la órbita del núcleo para convertirse en un portador de carga móvil, siendo

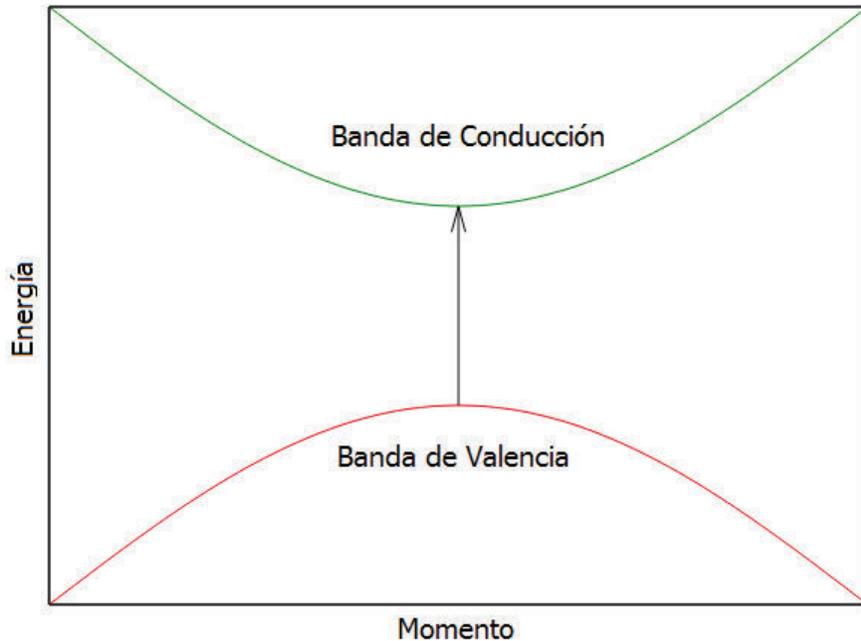
capaz de moverse libremente dentro del material sólido. Así que la banda prohibida es un factor determinante en la conductividad eléctrica de un material

La banda prohibida de un semiconductor siempre es uno de dos tipos, banda prohibida directa y banda prohibida indirecta. La banda prohibida es directa cuando el momento de los electrones y huecos es la misma en ambas la banda de conducción y banda de valencia; un electrón puede emitir un fotón directamente. En una banda indirecta, un fotón no puede ser emitido porque el gasto de energía que sucede cuando se transfiere el momento en forma de fonón a la red cristalina no deja energía disponible para la emisión de este.



**Figura 2.1 – Banda de energía indirecta.**

En la figura 2.1 se muestra la gráfica energía contra momento de un semiconductor con una banda prohibida indirecta, se observa que un electrón no puede pasar de un estado de menor energía en la banda de valencia hacia uno de mayor energía en la banda de conducción sin que sufra un cambio en el momento. Aquí, casi toda la energía proviene de un fotón (flecha vertical), mientras que todo el momento proviene de un fonón (flecha horizontal).



**Figura 2.2**

La figura 2.2 muestra la gráfica de energía contra momento para un semiconductor con banda prohibida directa, se observa que un electrón puede ir desde un estado de bajo energía en la banda de valencia a un estado de mayor energía en la banda de conducción, se muestra la transición en la cual un fotón excita a un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción.

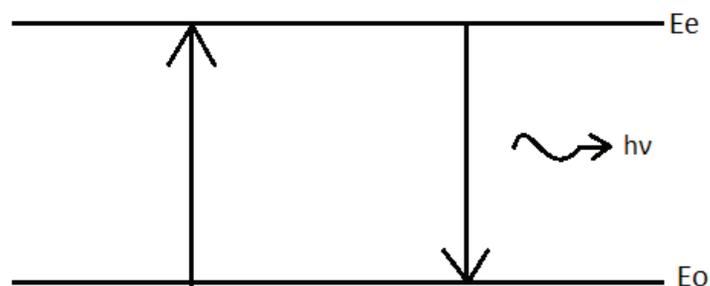
### **2.3 Fenómeno luminiscente**

La luminiscencia es la emisión de luz desde un tipo de sólidos llamados fósforos. Ésta emisión, la cual no incluye la radiación de cuerpo negro, es la liberación de energía almacenada dentro del sólido a través de algún tipo excitación previa al sistema cristalino del mismo, ésta excitación puede ser: radiación electromagnética dentro del rango visible, infrarrojo o ultravioleta y radiación ionizante. Además, la longitud de onda de la luz emitida es característica del material luminiscente. La habilidad para almacenar energía es importante en la dosimetría luminiscente y es asociada generalmente con la presencia de activadores (impurezas y defectos estructurales en la red cristalina). Se muestra una tabla con algunos tipos de fenómenos luminiscentes:

<i>Fenómeno luminiscente</i>	<i>Método de excitación</i>
Bioluminiscencia	Energía de reacciones bioquímicas
Cátodoluminiscencia	Rayos catódicos
Quimioluminiscencia	Energía de reacciones químicas
Electroluminiscencia	Campo eléctrico
Fotoluminiscencia	Fotones (U.V., visible e infrarrojo)
Piezoluminiscencia	Presión
Triboluminiscencia	Fricción
Radioluminiscencia	Radiación ionizante
Sonoluminiscencia	Ondas de sonido
Fluorescencia Fosforescencia <b>Termoluminiscencia</b>	Radiación ionizante, U.V. y luz visible.

**Tabla 2.1 Fenómeno luminiscente y métodos de excitación [10]**

Los últimos tres fenómenos se agrupan por la escala de tiempo en la cual la emisión toma lugar. La fluorescencia se puede definir como el fenómeno luminiscente en donde la luz emitida en cualquier tiempo toma menos de  $10^{-8}$ s después de la absorción de radiación. Esto significa que la fluorescencia es un proceso luminiscente que persiste sólo mientras la excitación es continua. Es determinada por la probabilidad de la transición desde un estado excitado  $E_e$  a un estado base  $E_o$ , el proceso se muestra en la figura 2.3.

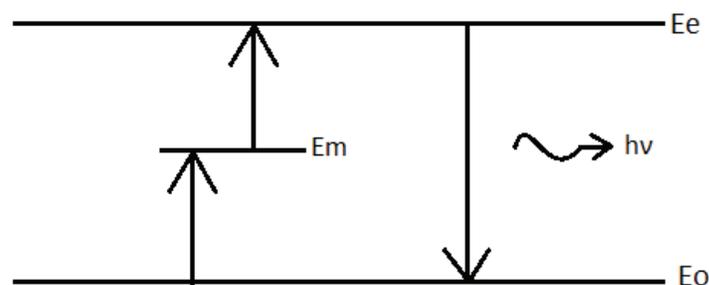


**Figura 2.3 Fenómeno fluorescente**

La fosforescencia se lleva a cabo en tiempos mayores a  $10^{-8}$ s y es observable después de la remoción de la fuente excitante. El tiempo de decaimiento de la fosforescencia es

dependiente de la temperatura. En la figura 2.4, se puede observar que ésta situación surge cuando un electrón es excitado desde un estado base  $E_0$  a un estado metaestable  $E_m$  (trampa), de la cual al regresar al estado base no emite un fotón (transición de  $E_m$  a  $E_0$ ).

Si uno supone que un estado más alto de excitación  $E_e$  existe en el cual el sistema puede ser aumentado por la absorción de la energía  $E_e - E_m$  y que la transición radiativa  $E_e - E_m$  es permitida, uno puede proveer la energía  $E_e - E_m$  por medios térmicos a temperatura ambiente.



**Figura 2.4 Fenómeno fosforescente**

Después de esto la emisión continua de luminiscencia (fosforescencia) puede ser observada incluso después de que la fuente de excitación es removida. La emisión continuará con intensidad decreciente hasta que ya no existan cargas en el estado metaestable. La emisión con un pequeño retardo de tiempo, menos de  $10^{-4}$ s es difícil de distinguir entre fluorescencia y fosforescencia. La única manera de comprobar esto es si el fenómeno es dependiente de la temperatura. Si el sistema es elevado a una temperatura mayor, la transición desde  $E_n$  a  $E_e$  ocurrirá con una tasa mayor, consecuentemente la fosforescencia será más brillante y el tiempo de decaimiento será menor debido a una de población del estado metaestable, así la fosforescencia es ahora llamada termoluminiscencia. El retardo entre la excitación y la emisión ahora va desde algunos minutos hasta  $10^{10}$  años [11] [12].

### **2.3.1 Fotoluminiscencia**

Es el proceso en el cual un material absorbe fotones (radiación electromagnética) y después vuelve a radiar fotones. Desde el punto de vista de la mecánica cuántica esto

puede ser descrito como una excitación a un nivel de mayor energía y después el regreso a uno de menos energía acompañado de la emisión de un fotón. Es una de las varias formas de luminiscencia, el período entre la absorción y la emisión es por lo general muy pequeño, en el orden de  $10^{-9}$ s

### **2.3.2 Electroluminiscencia**

La electroluminiscencia ocurre cuando un material que es estimulado por un campo eléctrico emite luz mediante la recombinación radiativa par electrón-hueco.

### **2.3.3 Termoluminiscencia**

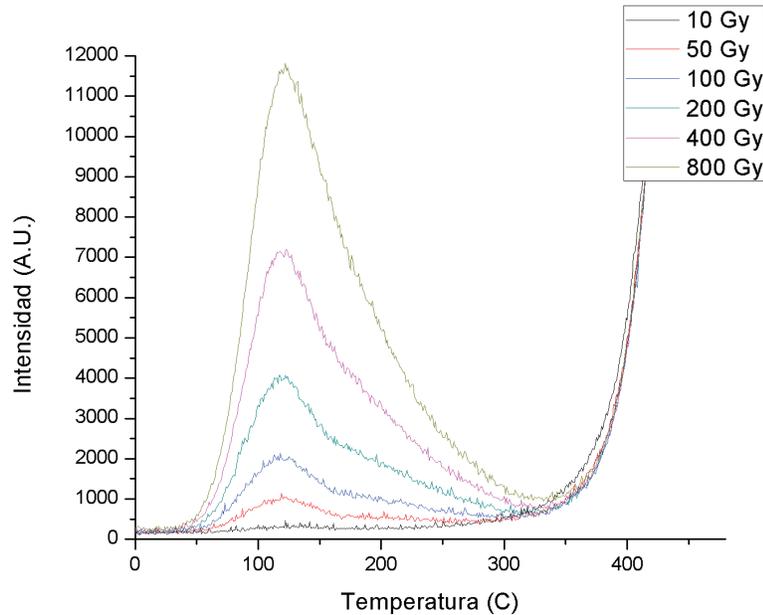
La termoluminiscencia es el fenómeno que se da cuando un material es estimulado térmicamente para liberar energía atrapada en impurezas que están ubicadas dentro de su red cristalina, estas cargas están atrapadas en estados metaestables que se encuentran dentro de la banda prohibida debido a una irradiación ionizante previa. Las cargas se liberan al momento de tener la energía de activación suficiente para escapar de su trampa ya sea para pasar a la banda de conducción, banda de valencia (en caso de huecos) o a algún otro estado dentro de la banda prohibida llamado centro de recombinación o centro luminiscente y en éste caso es donde se exhibe la luminiscencia debido al fotón liberado por la recombinación del par electrón-hueco.

Un centro luminiscente son átomos o grupos de átomos, llamados activadores, que están posicionados en la matriz del material y que sirven como centros discretos para absorción localizada de la energía de excitación, en otras palabras, un centro luminiscente es un estado cuántico en la banda de energía de un aislante que actúa como centro de recombinación de portadores de carga cuando éste captura un portador y lo mantiene por un periodo de tiempo hasta que otro portador de signo contrario es atrapado y ambos se combinan. La recombinación causa la liberación de la energía en exceso como fotones o fonones.

En los experimentos usuales de termoluminiscencia, el sistema es irradiado en una temperatura a la cual la intensidad de la fosforescencia es baja y después se calienta en un rango de temperatura donde la fosforescencia es brillante, hasta un nivel de temperatura

en el cual todas las cargas han sido excitadas térmicamente hacia afuera de sus estados metaestables y por consecuencia la luminiscencia desaparece completamente.

Si se grafica la intensidad como función de la temperatura el resultado se llama *curva de brillo*. Estas curvas tienen uno o más máximos llamados *picos de brillo* y son funciones de distintas trampas en diferentes niveles de energía. Materiales eficientes termo luminiscentemente tienen una alta concentración de trampas debido a sus defectos e impurezas. En la figura 2.5 se muestran esquemáticos de estas *curvas de brillo*. Cabe mencionar que el grey es una unidad derivada del Sistema Internacional de Unidades que mide la dosis absorbida de radiaciones ionizantes por un determinado material.



**Figura 2.5 Ejemplo de una curva de brillo.**

En este trabajo se estudia la termoluminiscencia, la termoluminiscencia estimulada con radiación ionizante  $\beta$ , la termoluminiscencia estimulada con corriente eléctrica en películas de SRO fabricadas por el método de LPCVD controlando el exceso de silicio en el material y realizando tratamientos térmicos para densificar las muestras y optimizar su respuesta luminiscente. En el siguiente capítulo se estudia la estructura, morfología y propiedades ópticas y eléctricas del SRO.

## **Capítulo 3 – Óxido de silicio rico en silicio**

### **3.1 Silicio**

El silicio ha sido el semiconductor por excelencia utilizado en la industria de manufactura electrónica. En su forma monocristalina es usado para producir obleas que se usan en la industria de semiconductores, en electrónica y en aplicaciones fotovoltaicas. En términos de conducción de cargas el silicio puro es un semiconductor intrínseco, lo cual se refiere que a diferencia de los metales, conduce huecos y electrones que pueden ser desprendidos de átomos dentro del cristal por calor y así incrementar la conductividad eléctrica con altas temperaturas. El silicio puro tiene una conductividad baja (alta resistividad) y resulta no muy apto para ser utilizado como elemento de circuito en la electrónica. Para solucionar esto, el silicio puro es dopado con pequeñas concentraciones de otros elementos, esto es un proceso que incrementa ampliamente la conductividad y ajusta su respuesta eléctrica controlando el número y carga de los portadores de carga. Este control es necesario para la posibilidad de fabricar transistores, celdas solares, detectores y otros dispositivos de semiconductores que son usados en la industria.

En los circuitos integrados comunes una oblea de silicio monocristalino sirve como soporte mecánico para los circuitos, que son creados por el dopaje y aislamiento entre ellos mediante capas delgadas de óxido de silicio que es un aislante que se produce fácilmente exponiendo el elemento al oxígeno en condiciones propias.

El silicio se ha convertido en el material más popular para la fabricación de semiconductores de potencia y circuitos integrados, la razón es que el elemento es capaz de soportar altas temperaturas y potencia eléctrica sin que altere su funcionamiento o se vuelva inútil debido al efecto avalancha que puede sufrir tanto un aislante como un semiconductor.

### **3.2 Óxido de silicio rico en silicio**

Aunque el silicio sea el semiconductor más utilizado en la industria microelectrónica, debido a su banda indirecta y la ausencia de efectos electro-ópticos lineales ha sido

considerado como no adecuado para aplicaciones optoelectrónicas. Bajo la tremenda demanda de un material que se pueda utilizar en éste ámbito de aplicaciones, intensa investigación de materiales basados en silicio se ha realizado para buscar las propiedades de emisión de luz después del descubrimiento éste efecto en silicio poroso por Canham [1].

El óxido de silicio rico en silicio, o SRO por sus siglas en inglés, es un material de fase múltiple que está compuesto de dióxido de silicio estequiométrico ( $\text{SiO}_2$ ), lo cual se refiere a que los elementos mantienen proporciones simples y enteras, óxido no estequiométrico ( $\text{SiO}_x$ ) y silicio amorfo [13]. Después de un tratamiento térmico a temperaturas generalmente mayores a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  se da lugar a la formación de nanoaglomerados de silicio a los cuales en la investigación actual todavía continúa en controversia si éstos son los encargados de activar los centros luminosos en el material [14].

En el trabajo actual se utilizaron muestras de SRO obtenidas por el método de LPCVD (Low-Pressure Chemical Vapor Deposition) o Deposición Química a Fase Vapor en el cual se puede controlar el exceso de silicio mediante la variación de la razón de flujo ( $R_o$ ) de los gases precursores silano y óxido de nitrógeno:

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

Es sabido que una razón de flujo  $R_o = 3$  produce un exceso de silicio de 17% y una razón de flujo  $R_o > 100$  es utilizado para obtener dióxido de silicio estequiométrico. Nanocristales de silicio han sido observados en SRO con grandes excesos de silicio (mayores a 10%). Aunque la mayor emisión de luz se ha observado en películas con exceso de silicio en el orden de 5% en donde nanocristales no han sido observados.

Así, en excesos bajos de silicio, las características de emisión pueden ser relacionadas al silicio o estados de oxidación del silicio, específicamente a nanoaglomerados amorfos. Esto es, para SRO con exceso bajo de silicio el mecanismo dominante no es el confinamiento cuántico.

A continuación se mencionan los antecedentes de caracterización de este compuesto obtenidos por estudios realizados por M. Aceves-Mijares et al, en muestras que son las mismas utilizadas en el presente trabajo de caracterización de termoluminiscencia [2].

Todas las muestras anteriormente mencionadas fueron obtenidas por LPCVD, las razones de flujo utilizadas fueron 10, 20 y 30 (SRO10, SRO20 y SRO30), que a la vez corresponde aproximadamente a un exceso de silicio del 12, 7 y 5% respectivamente [15]. La deposición se realizó a una temperatura de 700 °C y después de la deposición se le dio un tratamiento térmico a 1,100 °C en una atmósfera de nitrógeno por 180 minutos.

### **3.2.1 Exceso de silicio**

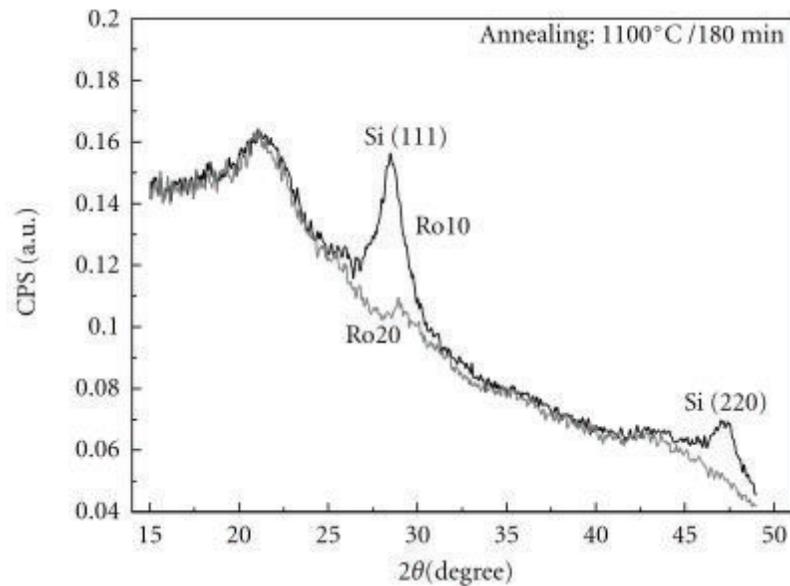
El exceso de silicio en SRO se midió utilizando las técnicas de XPS (Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X) y RBS (Espectroscopia de retro dispersión de Rutherford). Éstas técnicas son utilizadas para determinar la composición de las películas. Existen diferencias en la resolución de ambas técnicas, por ejemplo, con RBS el silicio puede ser detectado en un 0.001% mientras que con XPS sólo un 0.1%.

Para las películas de SRO obtenidas por LPCVD con  $N_2O$  y  $SiH_4$ , como gases precursores, los excesos de silicio pueden ser tomados como 12, 7 y 5% para  $R_o = 10, 20$  y 30 respectivamente. Además de esto, se pudieron definir rangos de exceso de silicio de la siguiente manera: para un exceso de silicio alto se puede definir  $R_o < 10$  o exceso de silicio mayor a 10%. El rango medio está definido para  $15 < R_o < 35$ , o excesos de silicio entre 9 y 3%. Finalmente el rango bajo de exceso de silicio se define  $R_o > 40$ , o exceso de silicio entre 2% y óxido estequiométrico.

El rango alto de exceso de silicio es clasificado en películas de SRO en las que se observa una alta densidad de nanocristales grandes (~17 a 24 nm), alta corriente eléctrica y baja emisión de luz. Para el rango medio se encuentra una baja densidad, si es que hay, de nanocristales pequeños (~6 a 10 nm) y una intensa emisión de luz. Finalmente, para un rango bajo de exceso de silicio en SRO se comporta como óxido estequiométrico.

### **3.2.2 Estructura nanocrystalina**

La difracción de rayos X (XRD) se utiliza para determinar la estructura cristalina de sólidos, polvos y soluciones. En los estudios mencionados se utilizó esta técnica para determinar si en realidad existen nanocristales en la red cristalina del SRO. La figura 3.1 muestra estos resultados obtenidos. Se observan los picos de difracción de las películas de SRO con diferentes excesos de silicio. Para un exceso de silicio del 12% (gran exceso) los nanocristales se observan de forma evidente, para un exceso del 7% picos pequeños aún se pueden observar mientras que para un exceso bajo del 6% no hay evidencia cristalina que pueda ser observada [16].

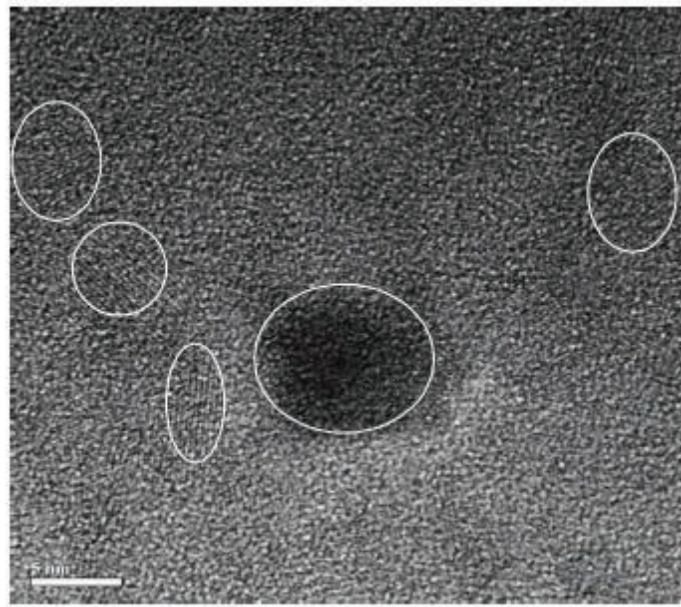


**Figura 3.1 - Resultados de XRD para películas de SRO con diferentes excesos de silicio; exceso de silicio del 12% claramente muestra una fase cristalina. A medida que el exceso se disminuye, la densidad de nanocristales se reduce hasta desaparecer.**

### **3.2.3 Microscopía de transmisión electrónica**

Se realizaron medidas TEM para las películas de SRO con  $R_o = 10, 20$  y  $30$ , y las imágenes corroboraron la presencia de nanocristales en éstas mismas. Con una amplificación baja, la absorción de electrones en el material es suficiente para producir una imagen. Sin embargo, en ampliaciones mayores, se requiere contraste de fase para la microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) y partículas no cristalinas no son

fácilmente observadas. En la figura 3.2 se muestra una imagen TEM de una película SRO con un exceso de silicio del 12%, nanocristales de silicio son claramente observados. El tamaño de estos están entre 2 y 10 nm, con un promedio de tamaño de aproximadamente 5 nm y con una densidad de  $1.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Sin embargo, para excesos de silicio bajos, sea menor de 6%, no se observaron nanocristales incluso usando HRTEM [17].

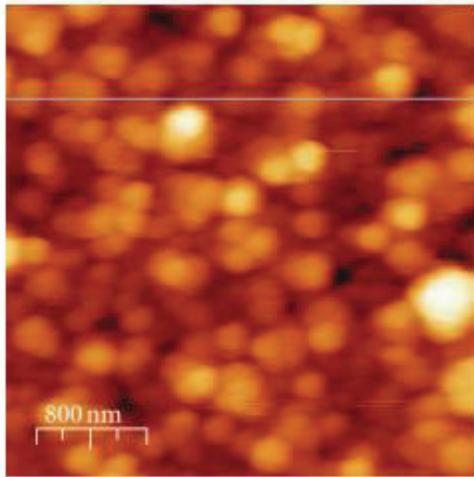


**Figura 3.2 Imagen TEM de un área seleccionada de una película de SRO con exceso de silicio del 12%. Nanocristales de silicio se observan claramente.**

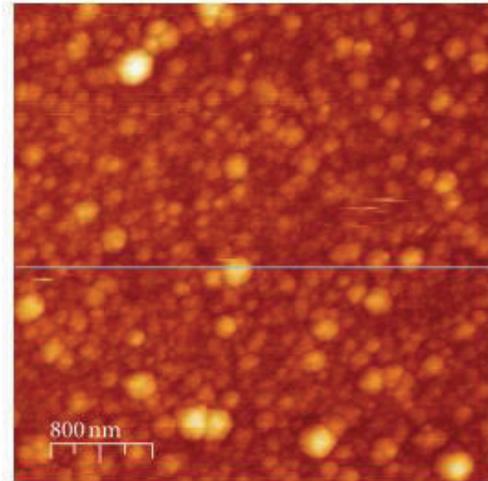
#### **3.2.4 Microscopía de fuerza atómica**

Se obtuvieron imágenes de la superficie de todas las películas de SRO, las figuras 3.3 y 3.4 muestran las imágenes AFM obtenidas para SRO10 y SRO30 respectivamente. Lucen granulares y el tamaño del grano se incrementa mientras que  $R_0$  se reduce, lo cual indica que la aspereza debe de ser proporcional a la presencia de nanocristales de silicio, como se demostró por XRD y TEM. La aspereza se incrementa para el exceso alto de silicio después del tratamiento térmico. Para los excesos bajos de silicio, sin embargo, la aspereza se reduce después del tratamiento [18]. Esto indica que después del tratamiento

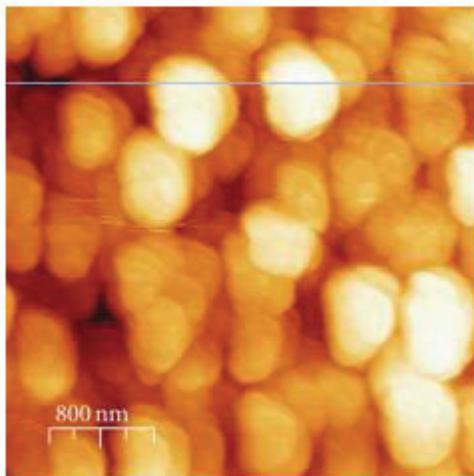
térmico, nanocristales de silicio crecen en excesos altos mientras que en excesos medios se lleva a cabo la formación de compuestos Si-O.



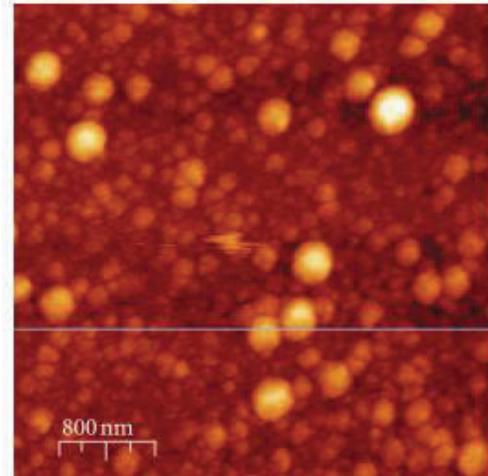
(a)



(a)



(b)



(b)

**Figura 3.3 Imágenes AFM de SRO10 (a) como se depositó y (b) después del tratamiento térmico.**

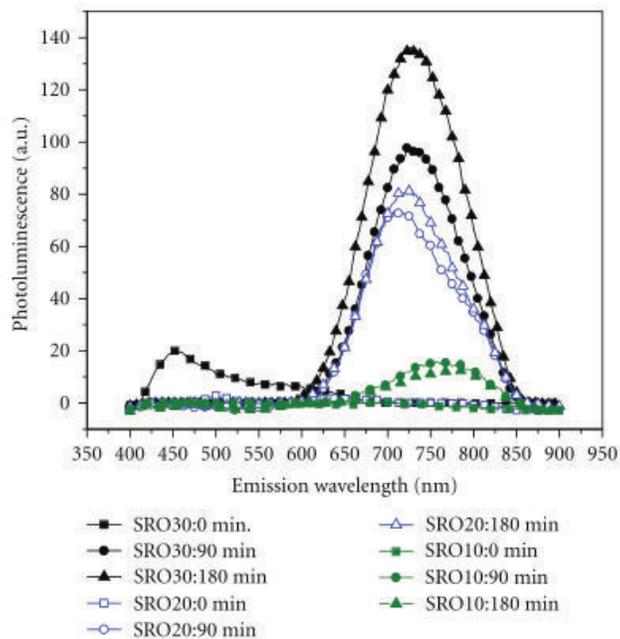
**Figura 3.4 Imágenes AFM de SRO30 (a) como se depositó y (b) después del tratamiento térmico.**

### **3.2.5 Luminiscencia**

La emisión de luz que proviene de excitaciones eléctricas o vibratorias a baja temperatura es conocida como luminiscencia. En dependencia del tipo de excitación recibe diferente nombre, por ejemplo, si la energía de excitación se debe a fotones, el

mecanismo de emisión es llamado fotoluminiscencia. Cuando la emisión se produce debido a una corriente eléctrica fluyendo a través de la muestra, se obtiene electroluminiscencia. Termoluminiscencia se observa cuando electrones atrapados en una muestra son liberados por medio de calentamiento y entonces se recombinan para emitir luz. SRO obtenido por medio de LPCVD y con tratamiento térmico a 1,100 °C ha mostrado los tres tipos de luminiscencia anteriormente mencionados.

Con la obtención de luminiscencia en las muestras se puede obtener información acerca de la estructura del material, en el SRO, los estudios de luminiscencia han sido importantes, por el hecho que se considera un material emisor de luz. Este material así como algunos otros basados en silicio nanoestructurado han sido objeto de extensivo estudio, a pesar de los esfuerzos, no ha habido un punto de convergencia para estar de acuerdo acerca del origen de la luminiscencia. Recientemente, ha sido generalmente aceptado que la luminiscencia se debe a la combinación de fenómenos cuánticos y emisiones relacionadas con las impurezas.



**Figura 3.5 Fotoluminiscencia para SRO10, 20 y 30 con y sin tratamiento térmico a 1,100 °C a distintos tiempos para una longitud de onda de excitación de 270 nm. No se muestran corrimientos de pico significativos en relación al tiempo o al exceso de silicio [2].**

### 3.2.6 Corrimiento del pico dependiente de la dosis en las curvas de brillo

En estudios realizados por T.M. Piters et al [19], en los cuales se investigaron las propiedades termoluminiscentes de películas de SRO irradiadas con UV. En el trabajo anteriormente mencionado las curvas de brillo obtenidas exhiben dos picos simétricos, uno centrado cerca de 120 °C y otro centrado cerca de 240 °C. La posición del pico que se posiciona en 120 °C aparentemente sufre un corrimiento hacia temperaturas mayores cuando se incrementa la dosis de radiación mientras que el pico que se encuentra en 240 °C se corre hacia temperaturas menores. El corrimiento hacia una temperatura baja cuando se incrementa la dosis de radiación de este pico es característico de una curva de brillo de cinética de segundo orden. El corrimiento hacia mayor temperatura del pico de 120 °C es peculiar y se explica en el trabajo de T.M. Piters como un efecto de la naturaleza multifase (nanopartículas de silicio embebidas en óxido de silicio) de éstas películas.

Como conclusión se muestra que los corrimientos de temperatura dependientes de la dosis pueden ser un efecto del confinamiento de los defectos (nanopartículas de silicio).

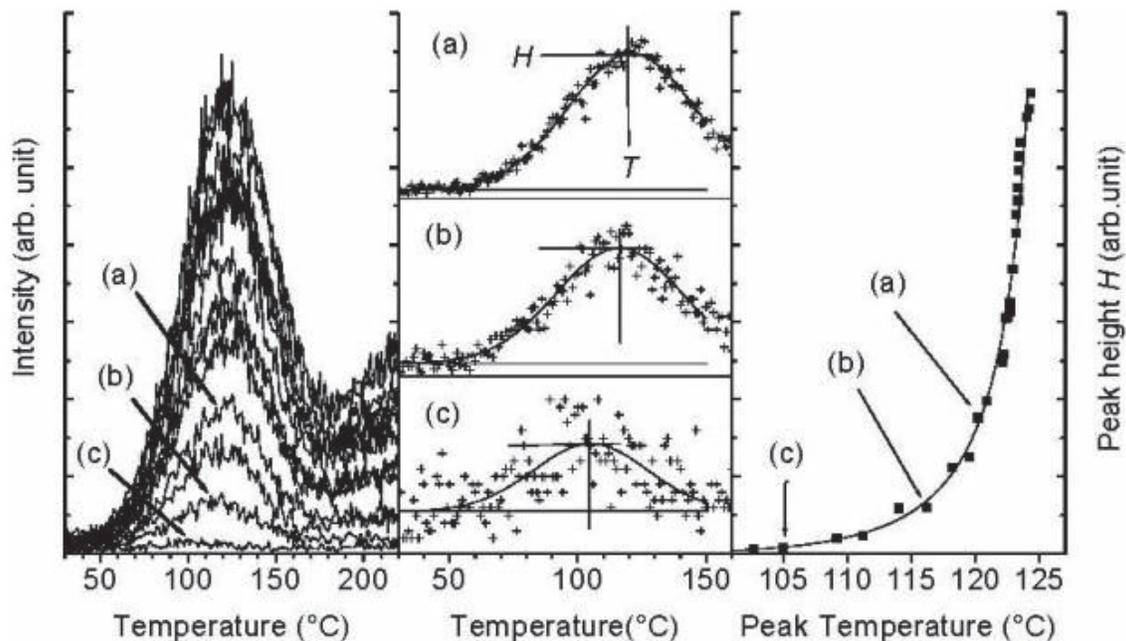


Figura 3.6

En la figura 3.6 se presentan los datos para el pico de baja temperatura con diferentes intensidades (izquierda). Picos con forma Gaussiana se ajustaron a los datos y desde éstos ajustes las posiciones de los picos T y las intensidades H fueron determinadas. En la gráfica de en medio se muestran tres ejemplos a, b y c que corresponden a los datos a, b y c de la gráfica de la izquierda. Las intensidades determinadas y las posiciones (temperaturas) se graficaron en la gráfica de la derecha (puntos de datos dispersos), la línea sólida es un ajuste del modelo propuesto para el corrimiento hacia los datos.

## Capítulo 4 – Desarrollo experimental

### 4.1 Fabricación de las películas de SRO.

Con la finalidad de realizar los estudios de termoluminiscencia, se depositaron películas de 550 nm de SRO sobre silicio tipo N con una resistividad de 3-5  $\Omega/\text{cm}$ . El SRO fue depositado por el método de LPCVD en un reactor hot wall a 700°C usando  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{SiH}_4$  como los gases reactantes. La razón del flujo de los gases  $R_o=\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$  fue usada para controlar la cantidad de exceso de silicio en las películas, obteniendo SRO con exceso de silicio entre 6 y 12 %. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico de densificación en  $\text{N}_2$  a una temperatura de 1100°C.

El análisis de las mediciones obtenidas en los experimentos del trabajo actual son de carácter comparativo entre varias muestras obtenidas por métodos de fabricación mencionados anteriormente y que difieren entre si ya sea por la cantidad de exceso de silicio, tratamiento térmico después de la deposición o presencia de polisilicio.



**Figura 4.1 - Equipo utilizado para la fabricación de las muestras de SRO (LPCVD) localizado en INAOE.**

#### 4.2 Arreglo experimental (TL/OSL TL-DA-15)



Figura 4.2 - Fotografía del lector TL/OSL TL-DA-15 de Riso National Laboratories.

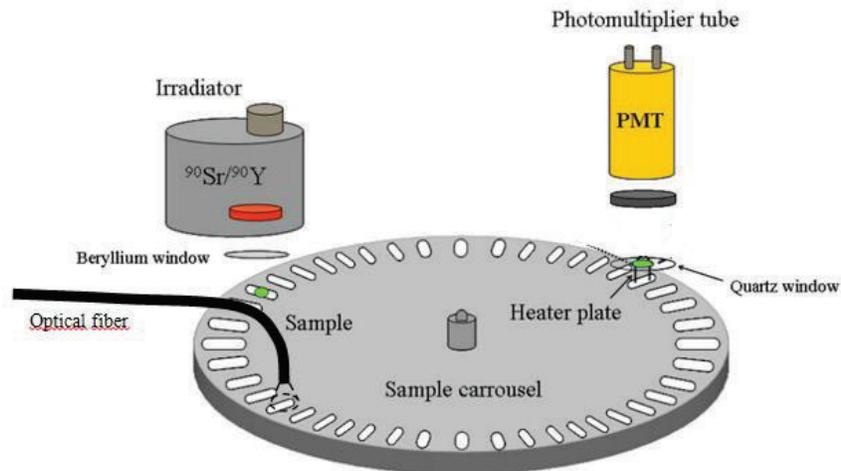
Las mediciones fueron realizadas utilizando el lector de TL/OSL TL-DA-15 de Risø National Laboratories de Dinamarca que se encuentra en el laboratorio de Estado Sólido del Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora.

Los componentes esenciales del lector son:

- Sistema de detección de luz.
- Sistema de estimulación luminiscente (térmica).
- Fuente de irradiación.

El sistema de detección de luz se compone de un tubo fotomultiplicador (PMT) combinado con filtros de detección adecuados. El sistema de estimulación luminiscente tiene un elemento calentador y una unidad de estimulación óptica. La irradiación se logra usando una fuente de radiación beta, en nuestro caso, un isótopo  $^{90}\text{Sr}$  es la fuente. El sistema permite el análisis de 48 muestras que pueden ser calentadas individualmente desde temperatura ambiente hasta  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  y también ser individualmente irradiadas. Las mediciones se llevan a cabo en una cámara con nitrógeno, la luminiscencia emitida es medida por el fotomultiplicador, el esquemático se observa en la figura 4.3

La muestra es elevada a través de casillas en el carrusel de muestras hacia la posición de medición por un elevador que a la vez funciona como elemento calentador. En la posición de medición la muestra puede ser estimulada térmicamente. La estimulación térmica se obtiene al ir incrementando la temperatura del elemento calentador de manera lineal.



**Figura 4.3 - Esquemático del lector de TL/OSL TL-DA-15.**

#### **4.2.1 Carrusel de muestras**

El carrusel de muestras descansa sobre un plato giratorio controlado por motor que permite que éste gire. La rotación es controlada por medio de computadora y huecos de posición existen en todo el carrusel los cuales son seguidos posicionalmente usando optoelectrónica. Un diodo emisor de luz infrarrojo se posiciona debajo del plato giratorio el cual es activado durante la rotación. La medida se inicia moviendo la muestra de interés hasta la locación de medición posicionada directamente debajo del sistema de detección de luz.

#### **4.2.2 Sistema de detección de luz**

Los componentes esenciales para el sistema son el tubo fotomultiplicador y filtros de detección adecuados. Los filtros sirven para resguardar al tubo fotomultiplicador de luz de estimulación dispersa y para definir la ventana espectral de detección.

#### 4.2.2.1 Tubo fotomultiplicador

Un tubo fotomultiplicador es parte de la familia de tubos de vacío y son detectores de luz extremadamente sensibles en el ultravioleta, visible y el infrarrojo cercano. Estos detectores son capaces de multiplicar la corriente producida por luz incidente en un factor de 100 millones de veces. La combinación de características como alta ganancia, bajo ruido y alta respuesta en frecuencia han colocado a los fotomultiplicadores como equipo esencial en física nuclear y de partículas, astronomía, diagnóstico médico, imágenes médicas, etc.

En nuestro sistema, el componente fotosensible del tubo es el cátodo, el cual está cubierto con una sustancia fotoemisiva; CsSB y otros compuestos bialcalinos son generalmente usados. Típicamente, diez fotones en el rango visible que choquen con el cátodo son convertidos de uno hasta tres electrones. Electrones emitidos desde el fotocátodo son acelerados hacia una serie de dínodos que se mantienen en un voltaje positivo con referencia al fotocátodo.

#### 4.2.2.2 Sistema de calentamiento

El elemento calentador y mecanismo elevador está localizado directamente debajo del tubo fotomultiplicador. El elemento calentador tiene dos funciones: calentar la muestra y elevar la muestra hacia la posición de medición. La franja calentadora está fabricada de una aleación de alta resistencia que tiene una forma que le permite buena transferencia de calor. El calentamiento se logra al aplicar una corriente controlada a través del elemento calentador, existe un control retroalimentado que usa un termopar montado debajo de la franja calentadora. El sistema es capaz de calentar las muestras hasta 700 °C a una razón de calentamiento constante desde 0.1 a 10 K/s.

#### 4.2.4 Fuentes de irradiación

En el lector, las muestras pueden ser irradiadas *in situ* usando:

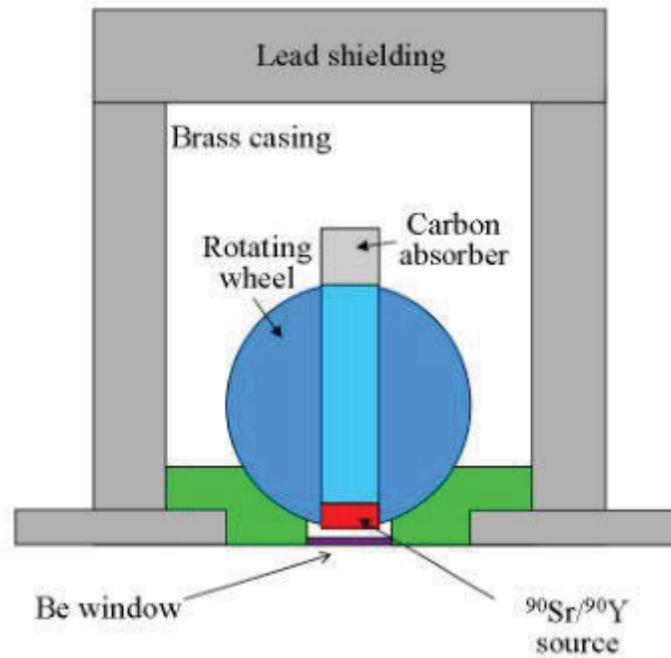
- Radiación beta ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ).

La irradiación es controlada por software y la que se utilizó en nuestro trabajo fue principalmente radiación beta.

Un irradiador beta removible está posicionado encima del carrusel de muestras. El irradiador está hecho de latón y está rodeado por 20 mm de plomo en los lados y 40 mm en la parte superior. Este irradiador acomoda una fuente beta  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  que emite partículas beta con una energía máxima de 2.27 MeV. La fuente se monta en una rueda giratoria de acero inoxidable la cual es neumáticamente activada; a la fuente le toma 0.11 segundos para rotar desde la posición cerrada hasta la posición abierta.

La distancia entre la muestra y la fuente debe de ser lo más pequeña posible para proveer la máxima razón de dosis a la muestra, la distancia en el sistema es de 7 mm. La fuente se coloca dentro del irradiador, seguida directamente por un espaciador de aluminio de 20 mm, un espaciador de plomo de 20 mm y finalmente por un espaciador de aluminio de 25 mm, véase figura 4.4

Cuando la fuente está “apagada” está apuntando hacia arriba directamente a un amortiguador de carbón. Cuando la fuente está “encendida” está apuntando hacia abajo hacia la cámara de medición. Una ventana de berilio de 0.125 mm está localizada entre el irradiador y la cámara de medición la cual actúa como interfaz de vacío para la cámara.

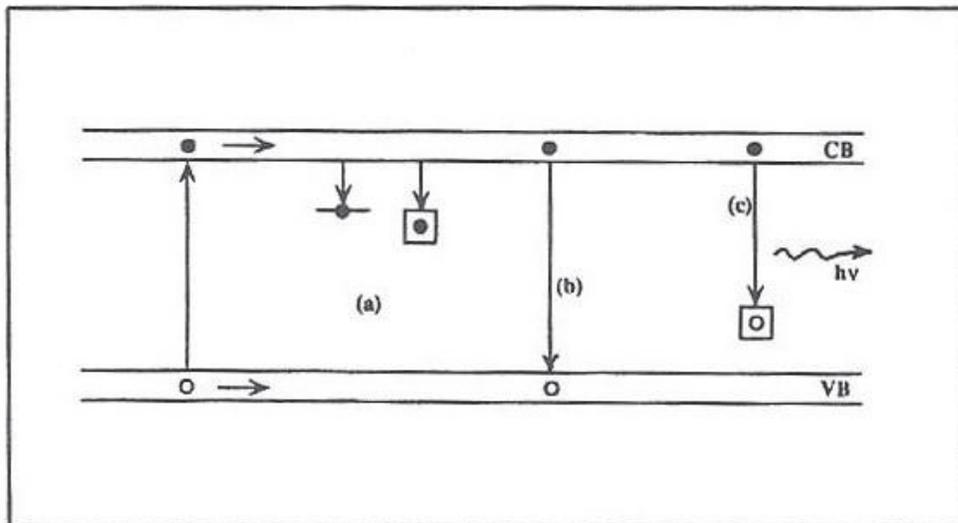


**Figura 4.4 - Corte transversal del irradiador beta [20].**

Toda la información proporcionada en éste trabajo acerca del medidor se obtuvo de la guía proporcionada por el fabricante [20].

### 4.3 Primer paso – Irradiación

La irradiación produce electrones y huecos libres. Los electrones son libres para viajar a través del sólido en la banda de conducción por un periodo pequeño de tiempo. Éstos pueden ser atrapados en defectos como se muestra en la figura 4.5(a), o caer a la banda de valencia recombinándose ya sea radiativamente (fluorescencia) o no-radiativamente con huecos, figura 4.5(b), o ser capturados en centros luminiscentes que han sido activados por huecos como resultado de la irradiación y deactivar el centro con la emisión de luz, figura 4.5(c), éste último proceso es llamado radioluminiscencia. El mismo proceso puede ser explicado para huecos.

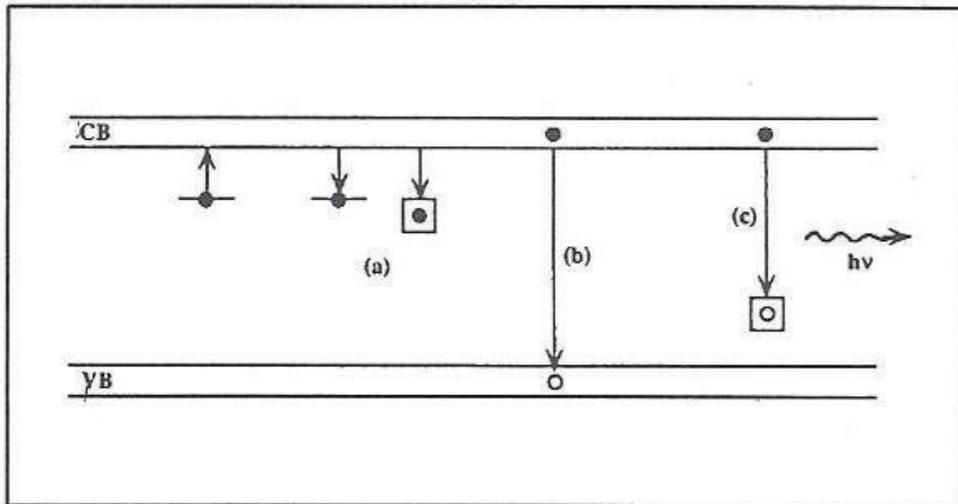


**Figura 4.5 – Procesos producidos en la estructura cristalina debido a la irradiación.**

### 4.4 Segundo paso – Calentamiento

Como se ilustra en la figura 4.6, los electrones atrapados en los estados metaestables obtienen la suficiente energía para escapar hacia la banda de conducción. Ahora, pueden ser atrapados en defectos (a), caer hacia la banda de valencia y recombinarse ya sea radiativamente o no con huecos (b) o recombinarse radiativamente en un centro luminiscente activado por huecos (c). La luz emitida en este último proceso es la termoluminiscencia. Lo mismo para huecos.

Transiciones radiativas directas de electrones desde la banda de conducción hasta la banda de valencia dan origen a la radiación que tiene energía cuántica mayor o de igual región de banda prohibida y consecuentemente ocurre auto-absorción con una alta probabilidad.



**Figura 4.6 - Procesos producidos por el calentamiento de un cristal previamente irradiado.**

#### **4.5 Método experimental para evaluar los parámetros de la TL**

El método que se utiliza en éste trabajo para analizar los parámetros físicos de la termoluminiscencia presente en el material son los que están basados en el análisis de la forma de la curva de brillo, a continuación un breve desarrollo.

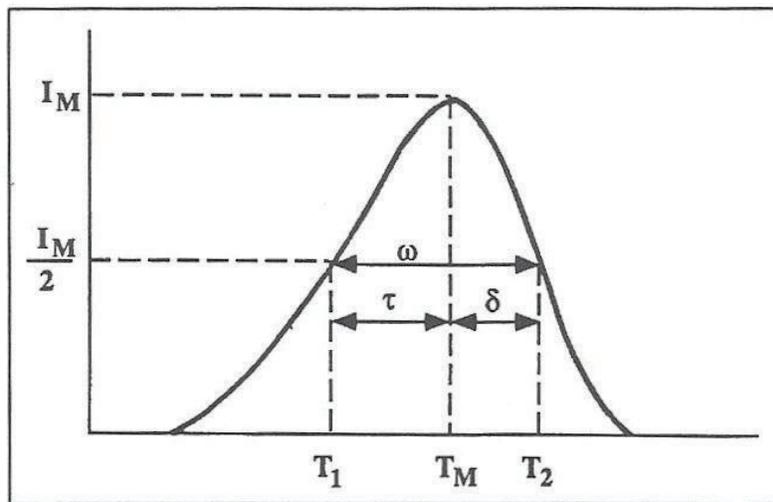
Una forma de analizar un pico de termoluminiscencia, obtenida con una razón de calentamiento lineal, es el considerar sus propiedades geométricas. Los picos de segundo orden son caracterizados por su forma simétrica mientras que los picos de segundo orden son asimétricos. Entonces uno puede definir de la figura 4.7 los siguientes parámetros:

- $T_M$  = La temperatura del pico en su máximo.
- $T_1$  y  $T_2$  = respectivamente las temperaturas en ambos lados de  $T_M$ , correspondiendo a la intensidad media.
- $\tau = T_M - T_1$  es el ancho medio en el lado de bajas temperaturas del pico.
- $\delta = T_2 - T_M$  es el ancho medio hacia la caída del pico de brillo.

- $\omega = T_2 - T_1$  es el ancho medio total.
- $\mu = \delta/\omega$  es el llamado factor geométrico simétrico.

Grossweiner fue el primero en usar la forma de la curva de brillo para calcular la profundidad de trampas y factor de frecuencia. Su método está basado en la temperatura en el máximo y en la temperatura baja en la intensidad media,  $T_1$ . Las aproximaciones utilizadas en el método obtienen la forma final:

$$E = 1.51k \frac{T_M T_1}{T_M - T_1}$$



**Figura 4.7 - Una curva de brillo aislada y los parámetros de temperatura.**

Para realizar un análisis utilizando la forma de las curvas de brillo se utilizaron ecuaciones básicas para realizar la deconvolución de picos puesto que existe una superposición de éstos en una sola curva de brillo. Las ecuaciones básicas utilizadas corresponden a la cinética de primer orden y tienen ligeras modificaciones para el caso de éste análisis.

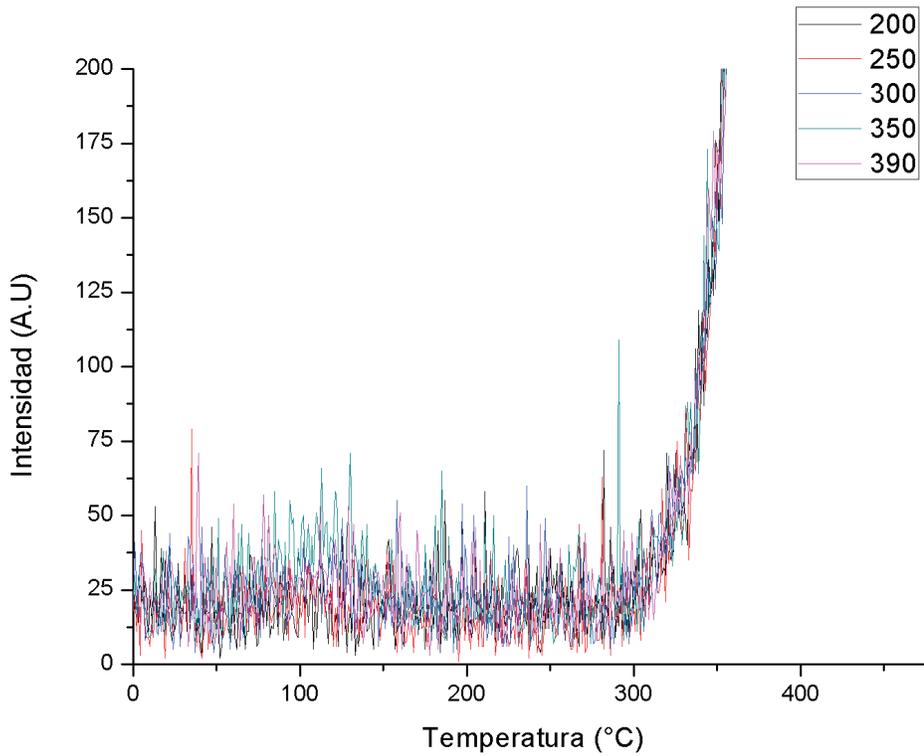
El objetivo de realizar la deconvolución complementado con borrados térmicos es conocer la cantidad de defectos que tiene el material, así como la caracterización de éstos por medio de los parámetros geométricos y físicos. La deconvolución para cada curva de brillo en éste trabajo se realizó fijando ciertos parámetros geométricos ( $T_M$  y  $\omega$ ) dejando variar otros parámetros.

## Capítulo 5 – Resultados y análisis

### 5.1 Acerca de las unidades utilizadas

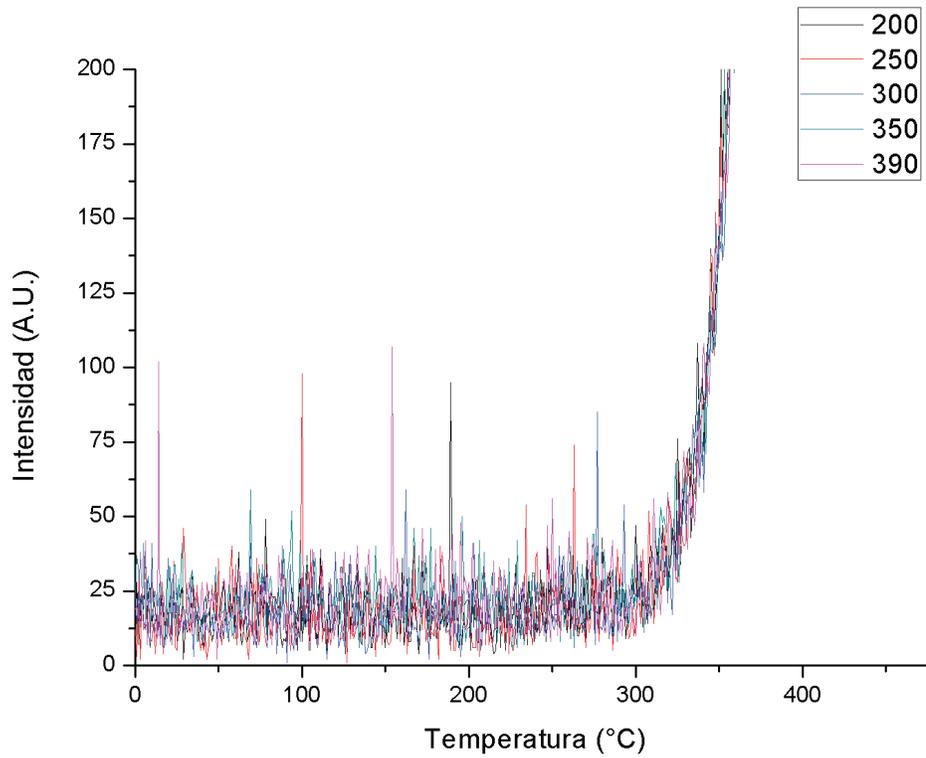
En la ciencia y la tecnología una **unidad arbitraria** es una unidad de medida relativa que se utiliza para mostrar la razón de la cantidad de una sustancia, intensidad u otras cantidades para una medida de referencia predeterminada. La medida de referencia es definida típicamente por los laboratorios en donde se encuentre el aparato de medición. Así que resulta imposible comparar unidades arbitrarias entre distintos medidores sin antes haber establecido una relación de cómo se definieron éstas unidades, como la unidad expresa la razón entre la medida y la referencia puede ser considerada como una cantidad sin dimensión.

## 5.2 Termoluminiscencia inducida por radiación UV.



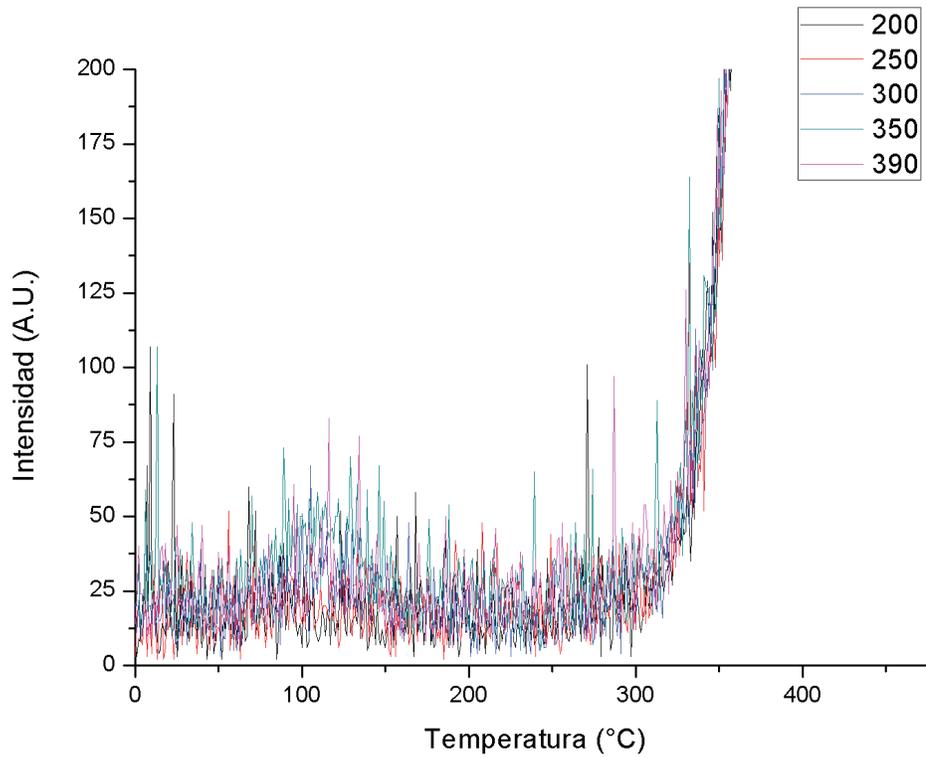
**Figura 5.1 - Muestra A20 sin TT. Irradiada con UV de 200 nm a 390 nm.**

En la figura 5.1 se observa el espectro de termoluminiscencia de la muestra A20 la cual presenta picos poco intensos ( $\sim 50$  A.U.) alrededor de los  $100$  °C que no están muy bien definidos a comparación de los obtenidos cuando se irradió con  $\beta$ . Los tiempos de irradiación en ésta y las siguientes muestras fueron de 10 minutos para cada longitud de onda.



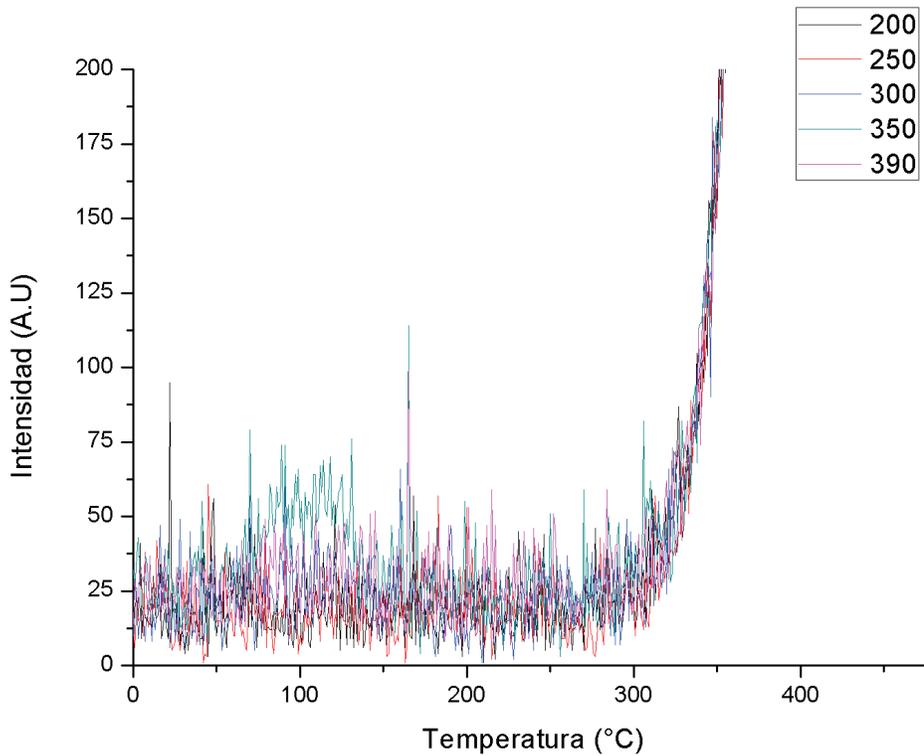
**Figura 5.2 - Muestra B20 con TT @1100°C 120 min. N2, irradiado con UV de 200 nm a 390 nm.**

A comparación de la muestra A20 irradiada con UV esta muestra comienza a presentar un pico alrededor de los 250 °C y el que se presentaba en los 100 °C desapareció, en ambas muestras la intensidad es muy baja un poco menos de 50 A.U.



**Figura 5.3 - Muestra H30, sin TT. Irradiada con UV de 200 nm a 390 nm.**

Con la muestra con  $R_o=30$ , lo cual significa que posee alrededor de 6% de exceso de silicio el pico que se posiciona alrededor de los 100 °C en las muestras anteriores ahora se sitúa en los 120 °C y la intensidad crece un poco hasta un poco después de las 50 A.U.



**Figura 5.4 - Muestra I30 con TT @1100°C 120 min. N2, irradiado con UV de 200 nm a 390 nm.**

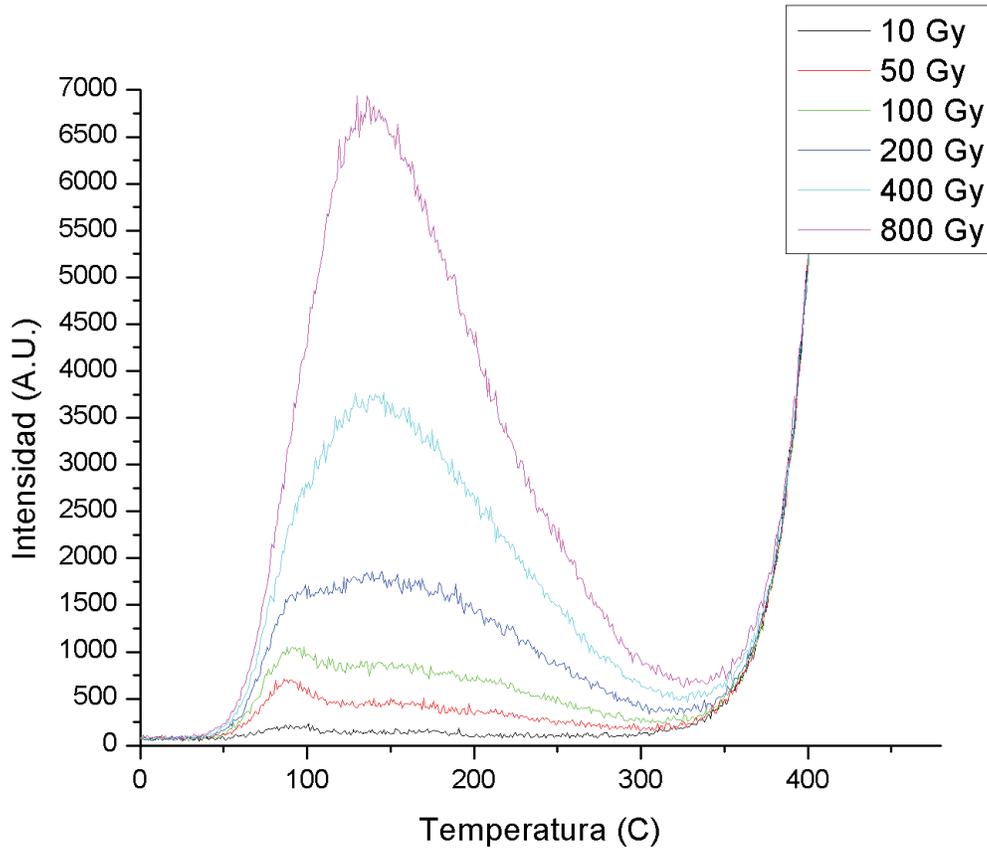
En la muestra se presenta el pico en los 100 °C que se define muy bien a partir de longitudes de onda de excitación de 350 nm. El pico localizado a dicha temperatura obtiene una intensidad de ~75 A.U. Éste aumento se supone es debido a la formación de nanocristales después del tratamiento térmico.

### **5.3 Acerca de las mediciones y unidades utilizadas para la estimulación por $\beta$ .**

Todas las muestras fueron irradiadas con partículas beta en el lector de Riso National Laboratories usando como fuente  $^{90}\text{Sr}$ .

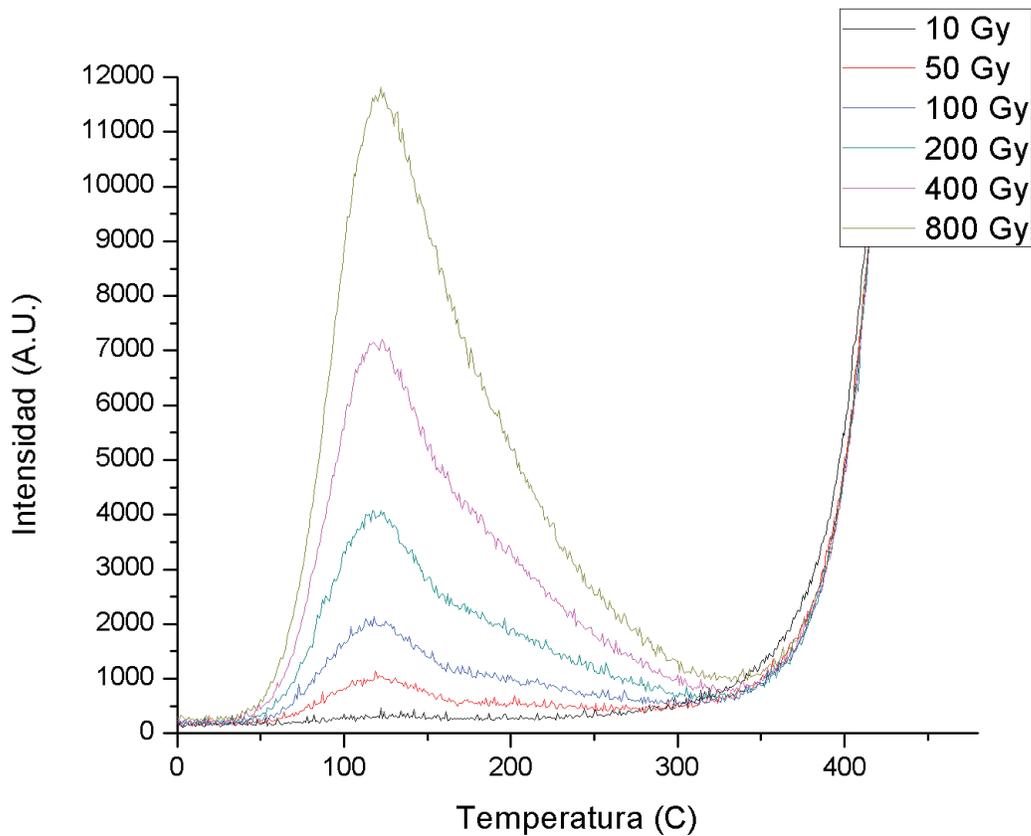
El **gray** es la unidad derivada de dosis absorbida o energía específica utilizada en el sistema internacional. Estas energías son típicamente asociadas con radiación ionizante tales como rayos X, partículas gama u otras partículas nucleares. Está definida como la absorción de un joule de tal energía por un kilogramo de materia.

#### 5.4 Termoluminiscencia inducida por medio de radiación $\beta$ .



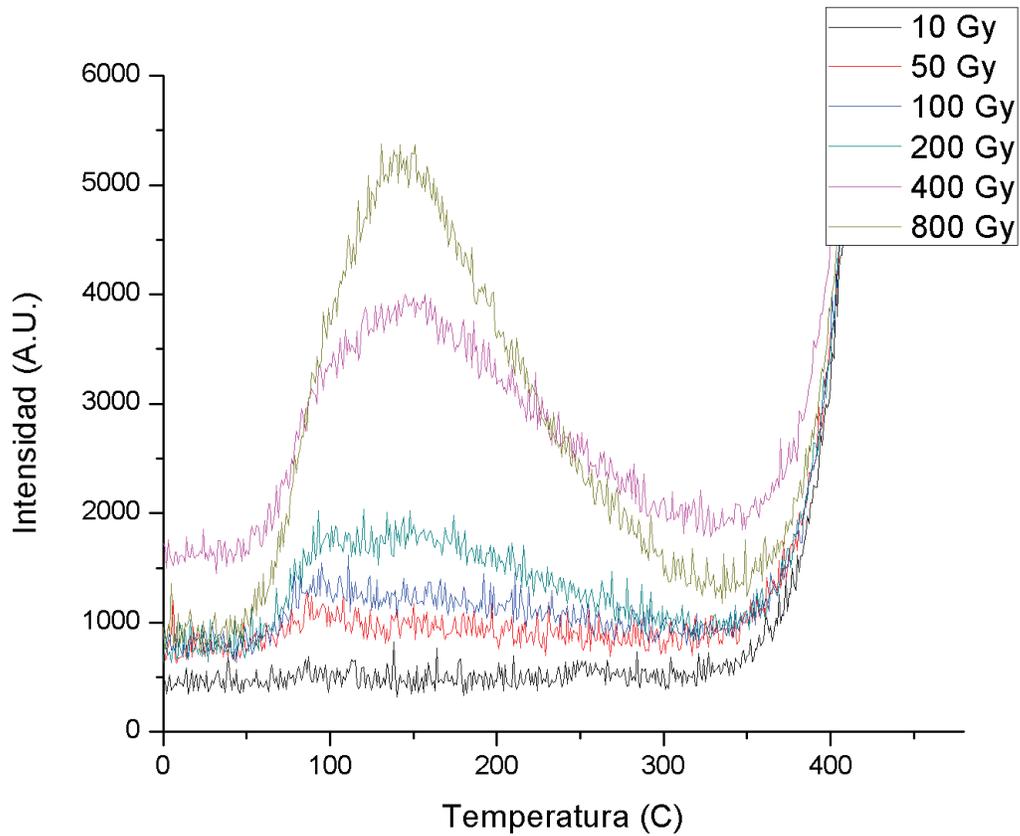
**Figura 5.5 - Muestra A20 sin TT. Irradiada con beta.**

En la figura 5.5 se muestra el espectro de TL estimulado con radiación  $\beta$ , se observa que hay un pico en 120°C y que existe un incremento en la intensidad de la TL proporcional a la dosis. Se presenta un corrimiento hacia la derecha del pico conforme se incrementa la dosis. El pico máximo se encuentra en 6750 A.U.



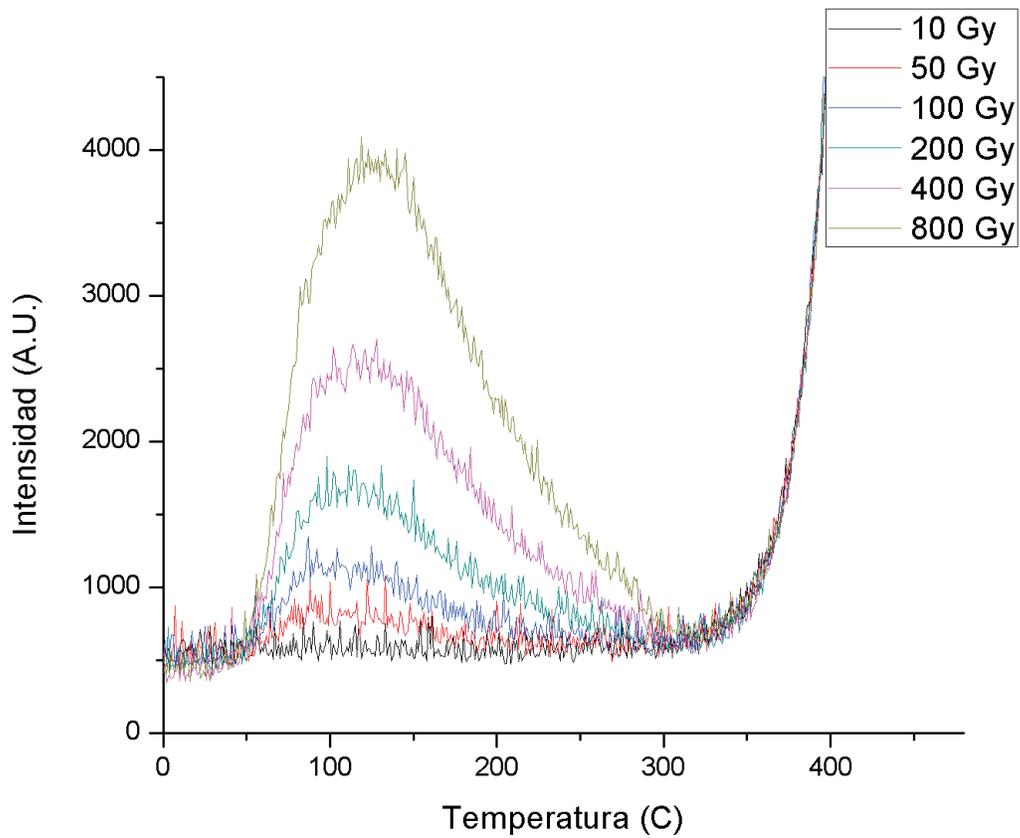
**Figura 5.6 - Muestra B20 con TT @1100°C 120 min. N<sub>2</sub>, irradiado con beta.**

De las figuras 5.5 y 5.6 se observa que al aplicar un tratamiento térmico a alta temperatura se incrementa notablemente la emisión TL a casi el doble que la muestra de la figura 5.5, la cual sólo difieren en el tratamiento térmico. Se sigue presentando un pico alrededor de los 120°C con el mismo corrimiento hacia la derecha en proporción al aumento de la dosis. La intensidad de la señal TL también se incrementa proporcionalmente a la dosis. El pico máximo de TL se encuentra en 12,000 A.U.



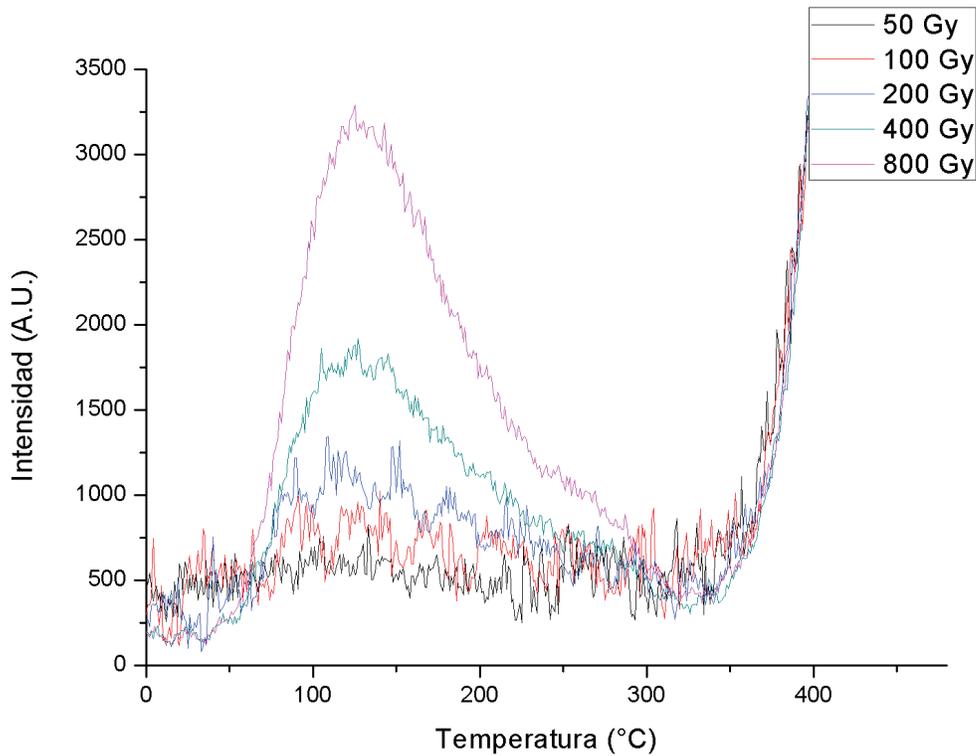
**Figura 5.7 - Muestra C20 con TT @1100°C 120 min. N2, poli N+, grabado de poli, irradiado con beta.**

En la figura 5.7 se observa que a bajas dosis de radiación la señal TL es muy pobre y no se definen bien ningún pico, a partir de la dosis de 400 Gy un pico aparece alrededor de los 120°C como en las figuras anteriores y para la dosis mayor de 800 Gy el pico se define de mejor forma. El pico máximo de la señal TL se encuentra en 5500 A.U.



**Figura 5.8 - Muestra D20 sin TT, poli N+, grabado de poli, irradiado con beta.**

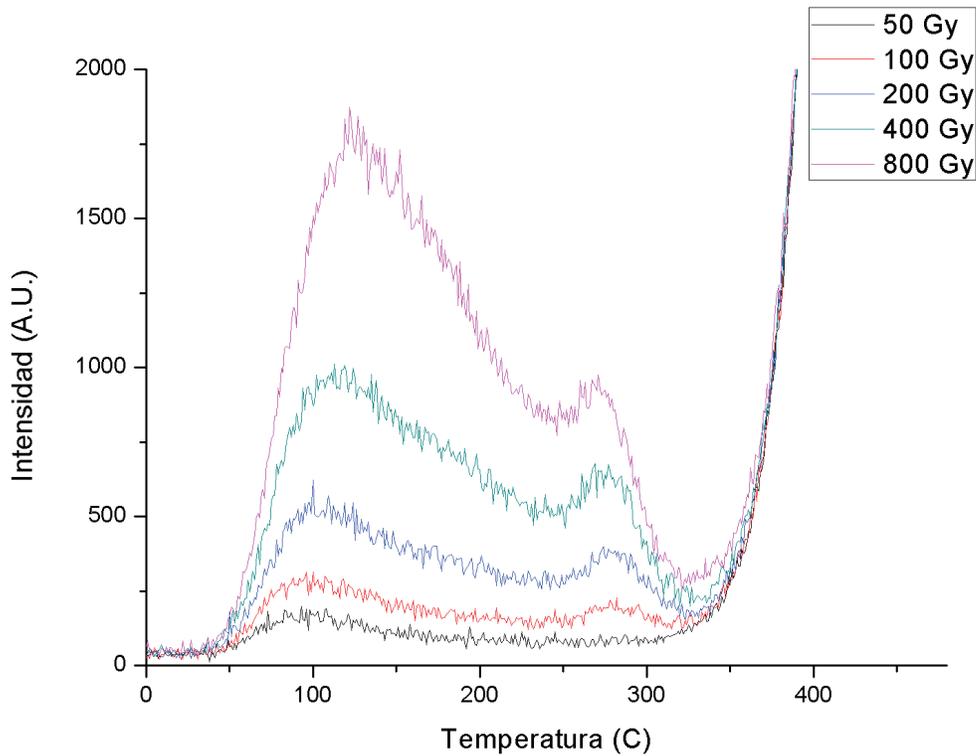
Comparando la figura 5.7 con la figura 5.8 se puede observar que la muestra que no fue sometida al tratamiento térmico presenta una señal TL mejor definida aunque menor en la intensidad, el pico se forma prácticamente en todas las dosis alrededor de 120°C y existe un corrimiento a la derecha proporcional a la dosis aplicada. El pico observable de mayor intensidad se encuentra cerca de las 4,000 A.U.



**Figura 5.9 - Muestra H30, sin TT. Irradiada con beta.**

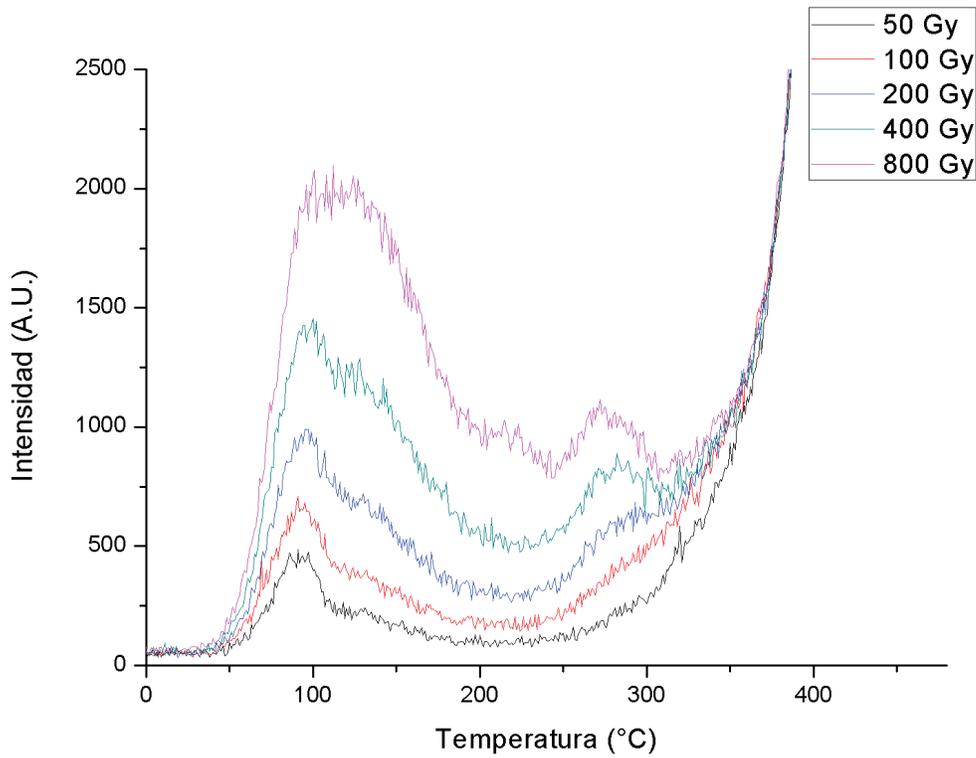
En la figura 5.9 se observa que a dosis menores de 200 Gy la señal no se define tan bien como a dosis mayores de 400 Gy. Los picos que se forman en 400 y 800 Gy se ubican alrededor de los 120°C como en todas las muestras anteriores, no se alcanza a distinguir si existe un corrimiento dependiente del incremento de la dosis. El pico con mayor intensidad se encuentra alrededor de 3,250 A.U.

Comparando la figura 5.9 con la figura 5.5 (sólo se diferencian en la razón de flujo), se observa que en la muestra con  $R_0=20$  la intensidad es mayor y los picos se definen mejor desde dosis pequeñas al contrario de la muestra con  $R_0=30$ .



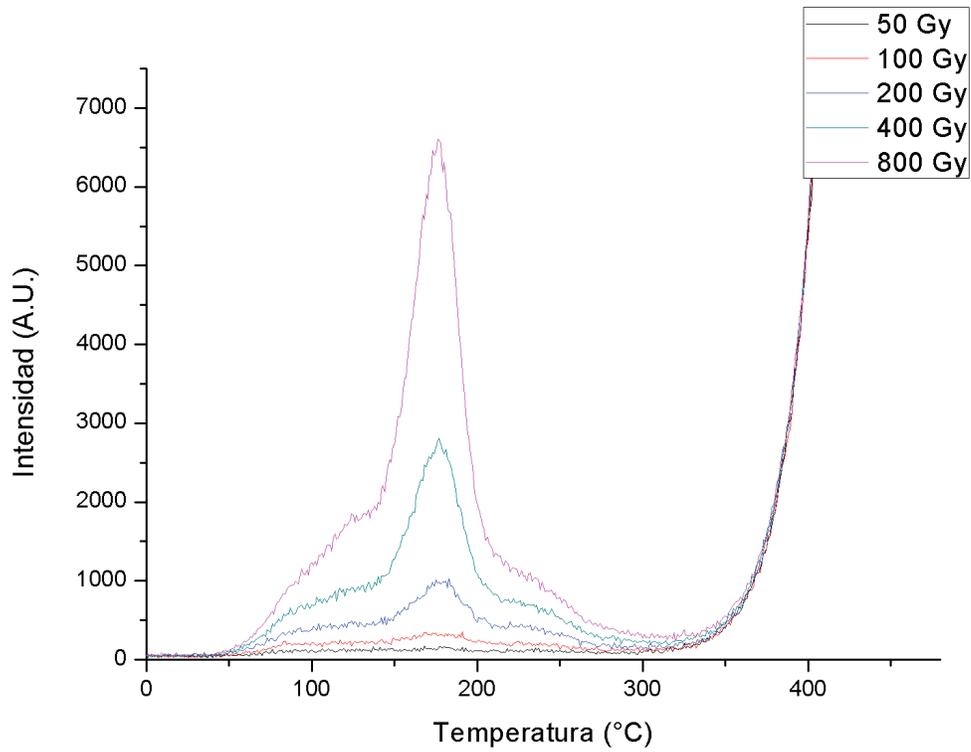
**Figura 5.10 - Muestra I30 con TT @1100°C 120 min. N2, irradiado con beta.**

Se observa en la figura 5.10 el pico en la señal TL alrededor de los 120°C al igual que el corrimiento hacía la derecha de éste pico debido a la dependencia de la dosis. La intensidad del espectro TL aumenta proporcionalmente a la dosis aplicada teniendo un máximo en 1,750 A.U. En ésta figura también se observa un pico que aproximadamente se encuentra en 250°C y aparentemente sufre un corrimiento hacía la izquierda cuando aumenta la dosis. Éste comportamiento puede ser comparable con resultados reportados del mismo material pero siendo irradiado con UV. Éste pico en aproximadamente 250°C presenta una máxima intensidad cerca de los 1,000 A.U.



**Figura 5.11 - Muestra J30 con TT @1100°C 120 min. N<sub>2</sub>, poli N+, grabado de poli, irradiado con beta.**

En ésta figura se puede observar un pico en la señal TL cerca de los 120°C al igual que un corrimiento hacía la derecha de éste mismo debido a la dependencia de la dosis teniendo un máximo de intensidad en aproximadamente 2,000 A.U. Se observa un pico alrededor de 250°C el cual se define mejor en dosis mayores a 400 Gy. La intensidad máxima de éste segundo pico se alcanza en unos 1,250 A.U.

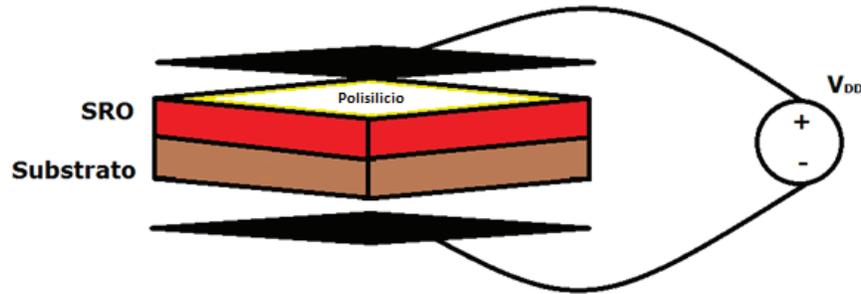


**Figura 5.12 - Muestra K30 sin TT, poli N+, grabado de poli, irradiado con beta.**

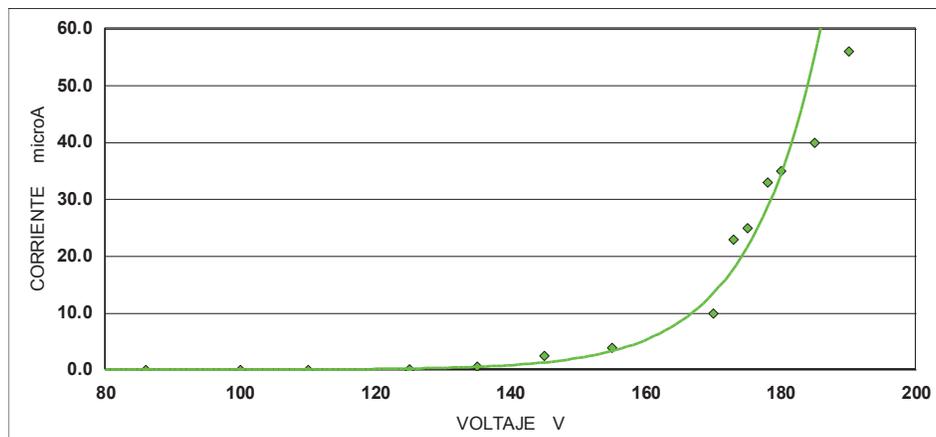
En la figura 5.12 se observa un espectro de termoluminiscencia muy diferente a todas las muestras anteriores, en éste un pico alrededor de los 180 °C se empieza a definir desde los 200 Gy y la forma del pico también cambia. La intensidad aumenta de manera proporcional a la dosis absorbida teniendo un máximo de ~7000 A.U. de intensidad en la dosis mayor de 800 Gy.

### 5.5 Acerca de las muestras utilizadas para la estimulación por corriente eléctrica.

Las muestras con una razón de flujo de 20 y 30 fueron seleccionadas para el experimento de estimulación por corriente eléctrica, y también muestras que tuvieran polisilicio por encima del SRO, el corte transversal de las muestras se exhibe a continuación:



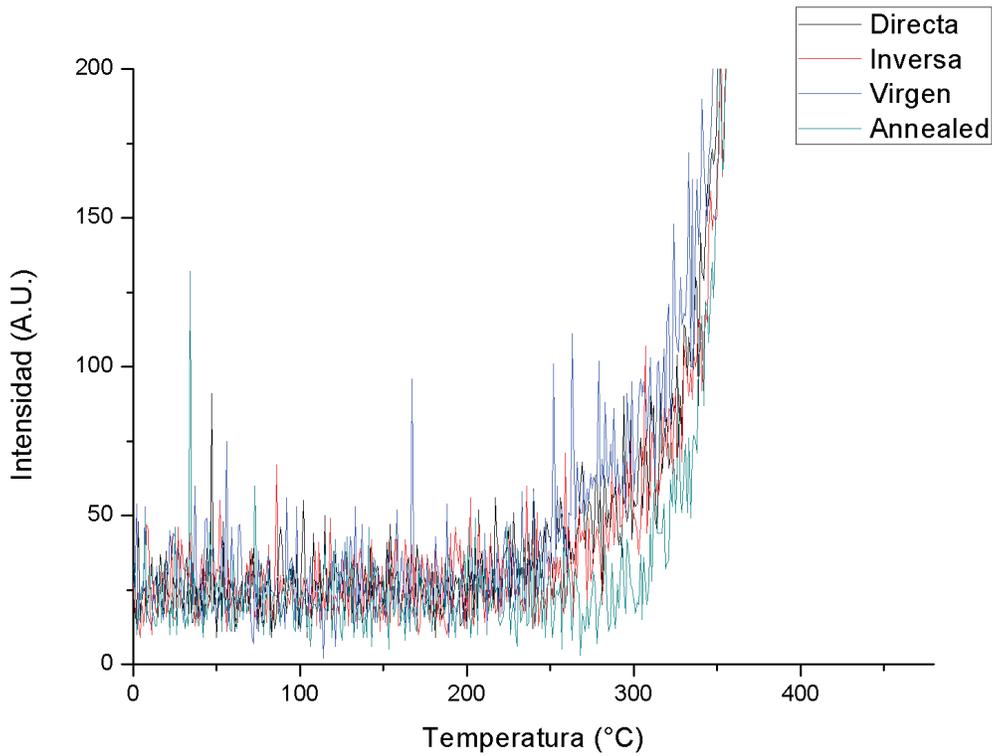
Las muestras con polisilicio fueron grabadas con mascarillas haciendo una cuadrícula de chips de este material por encima del SRO, el voltaje que se aplicó en cada chip se alterna en positivo y en negativo, también se realizaron mediciones de referencia tales como las de chips sin la aplicación de corriente eléctrica (virgen) y después de un calentamiento para asegurar la liberación de todas las cargas atrapadas (annealed) que servirá como punto de referencia para la comparación de todas las muestras.



**Gráfica 5-1 - Curva I-V para una muestra y chip al azar.**

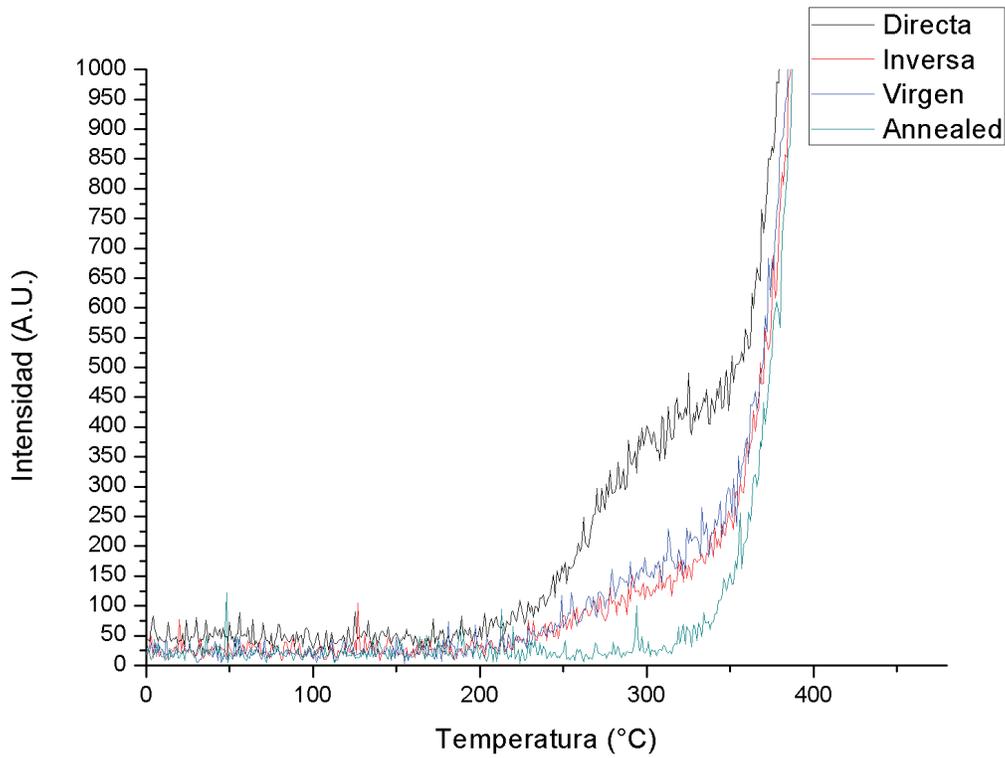
En la curva se observan los niveles de voltaje y de corriente obtenidos en las mediciones de una muestra y un chip al azar. Se escogió una corriente inicial de  $5 \mu A$  para no dañar el chip.

### 5.6 Termoluminiscencia inducida por corriente eléctrica.



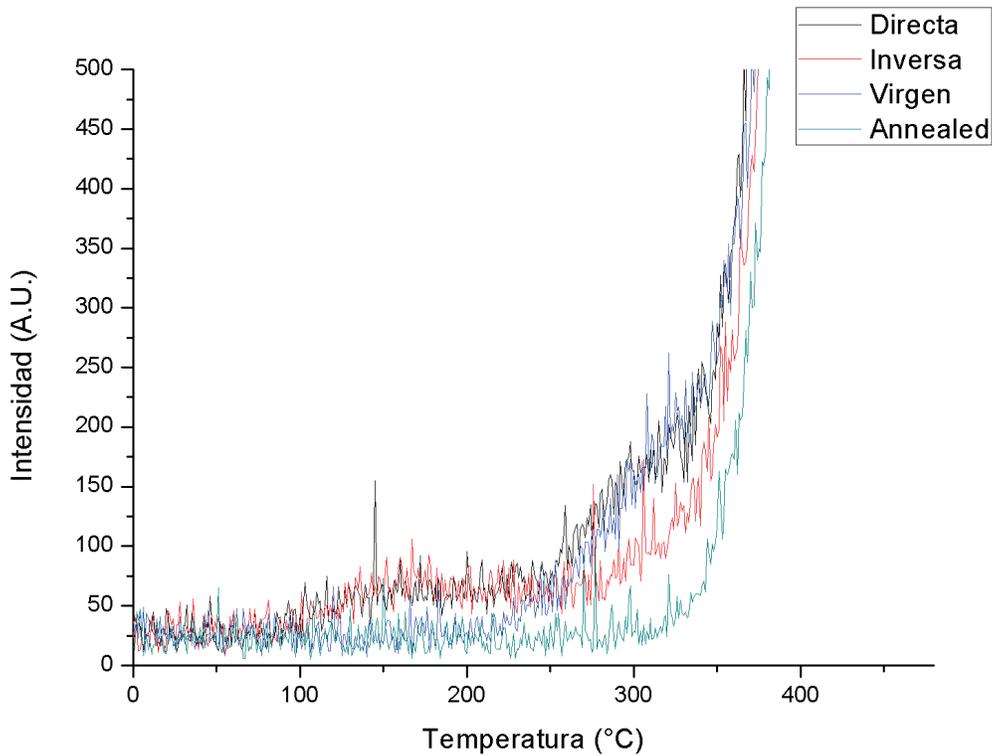
**Figura 5.13 - Muestra C20 con TT @1100°C 120 min. N2, poli N+, grabado de poli, estimulada por corriente eléctrica.**

En la figura 5.13 se observa el espectro de termoluminiscencia estimulado por corriente eléctrica, no se alcanza a distinguir una diferencia entre las lecturas entre el chip polarizado directamente, entre el que fue polarizado en inversa e incluso en el que no fue polarizado.



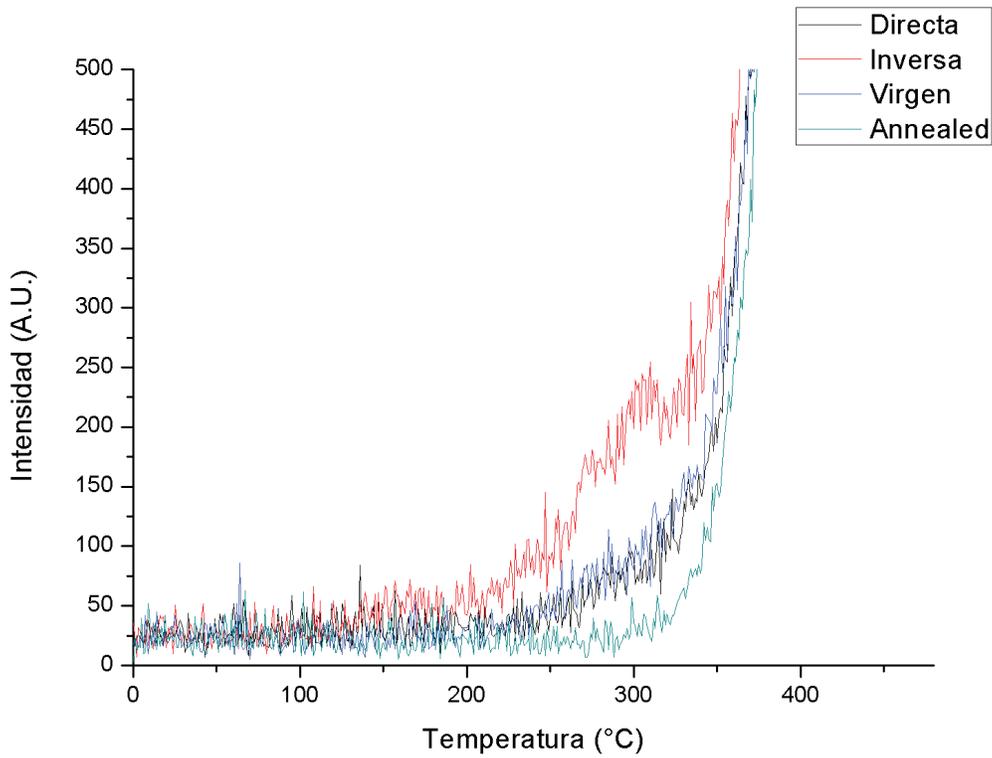
**Figura 5.14 - Muestra D20 sin TT, poli N+, grabado de poli, estimulada por corriente eléctrica.**

En éste espectro de termoluminiscencia si se puede diferenciar entre los varios chips medidos. El que fue polarizado en directa tuvo una gráfica que muestra un atrapamiento de cargas o una intensidad mayor alrededor de los 300 °C con una intensidad de 400 A.U. En el caso que fue polarizado en inversa y cuando no fue polarizado la gráfica es muy parecida y sugiere que la polarización inversa no tuvo efecto en el atrapamiento de cargas.



**Figura 5.15 - Muestra J30 con TT @1100°C 120 min. N2, poli N+, grabado de poli, estimulada por corriente eléctrica.**

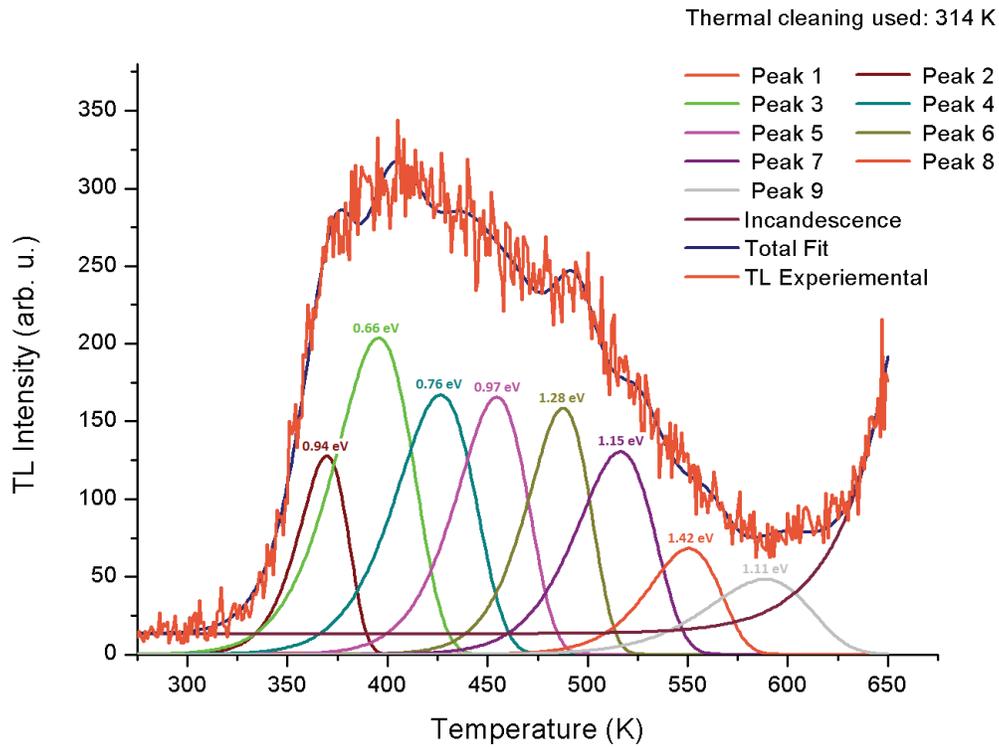
En ésta muestra se empiezan a presentar efectos interesantes como un pico alrededor de los 150 °C para ambos casos de polarización el cual se supone que la estimulación eléctrica hizo que se atraparan cargas en trampas con menor nivel de energía que en las muestras pasadas. En este caso la polarización directa y la no polarización tuvieron el mismo efecto en la parte final de la curva de brillo.



**Figura 5.16 - Muestra K30 sin TT, poli N+, grabado de poli, estimulada por corriente.**

En la muestra K30 se observa que la polarización inversa tuvo un efecto más grande que la directa, la cual es comparable con el chip que no fue polarizado de ninguna manera, ya no se presenta el atrapamiento de cargas en niveles de baja energía.

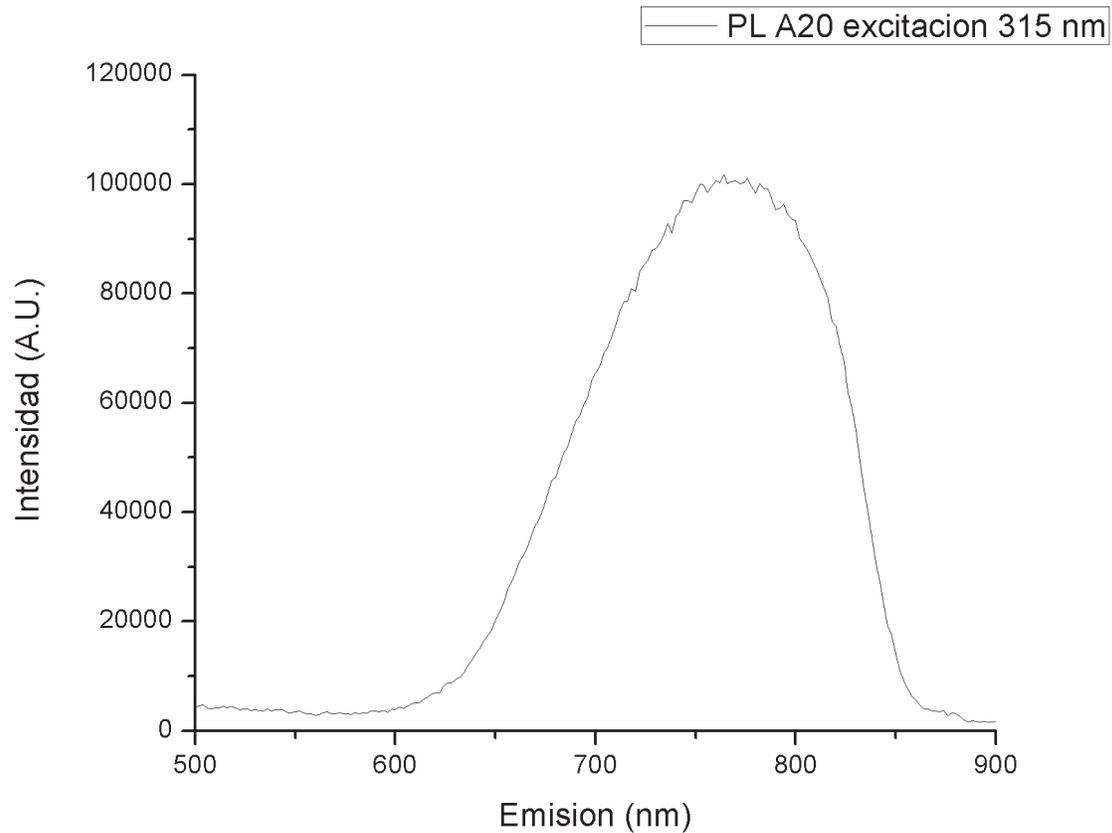
### 5.7 Obtención de energías de activación por medio de un método gráfico.



**Figura 5.17 - Curvas deconvolucionadas y con borrados térmicos de la muestra A20.**

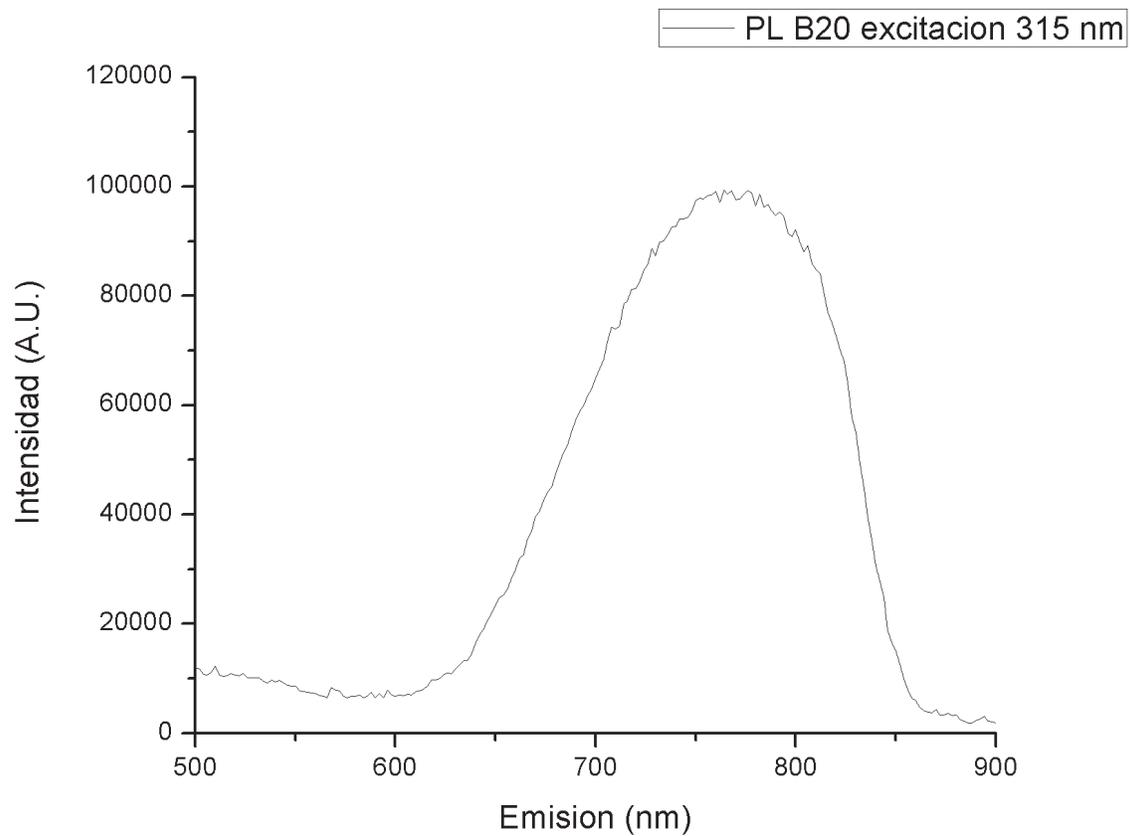
En ésta figura 5.13 se muestran las curvas deconvolucionadas y con borrados térmicos de la muestra A20, en ésta figura se aprecian las energías de activación obtenidas para cada uno de estos picos. Una característica importante para mencionar es el hecho de que los picos obtenidos se presentan en forma asimétrica, esto significa que existe una distribución de energías de activación.

### **5.8 Fotoluminiscencia**



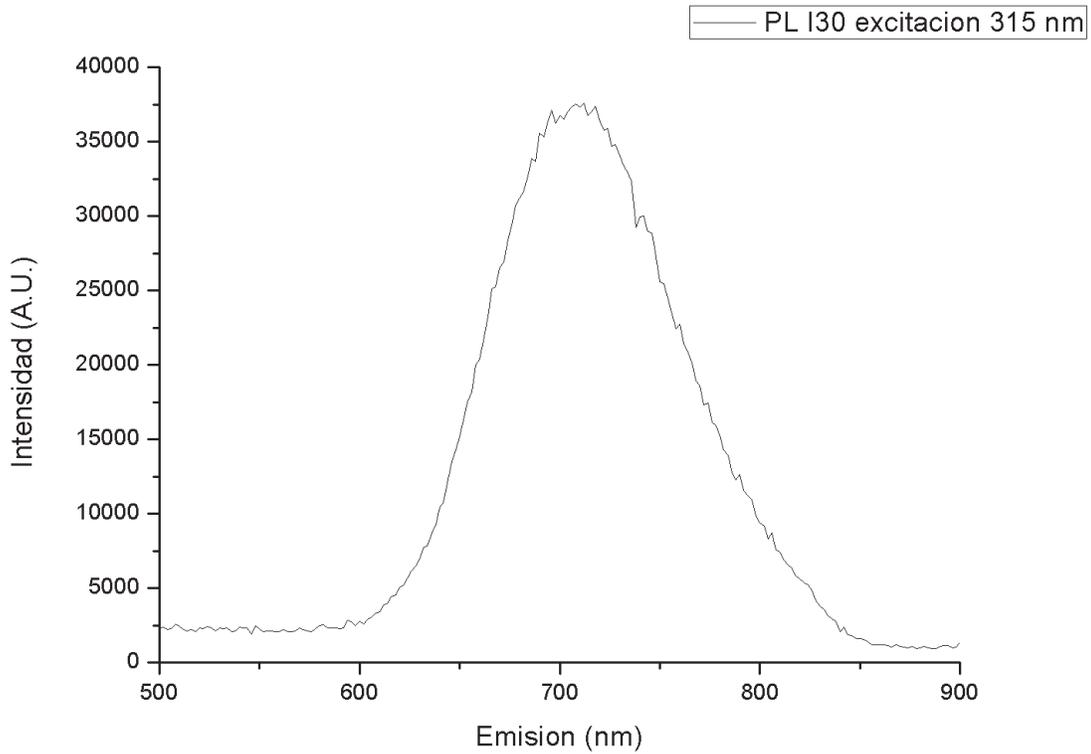
**Figura 5.18**

En la figura 5.18 se observa el espectro de emisión de fotoluminiscencia correspondiente a la muestra A20, la cual fue fabricada con una razón de flujo  $R_0=20$  que a la vez concierne a un exceso de silicio del 7%. Se observa un espectro que tiene un máximo de intensidad alrededor de la emisión en 775 nm con un valor de  $\sim 110,000$  A.U.



**Figura 5.19**

En la figura 5.19 se observa el espectro de emisión de la fotoluminiscencia correspondiente a la muestra B20 la cual tiene como diferencia únicamente el tratamiento térmico posterior a la fabricación de 1,100 °C durante 120 min en una atmósfera controlada de nitrógeno. Al igual que la muestra A20 (figura 5.18) presenta un pico de intensidad en la emisión de alrededor 775 nm con un valor de ~100,000 (A.U.)



**Figura 5.20**

En la figura 5.20 se observa el espectro de emisión de fotoluminiscencia cuando la muestra I30 fue excitada con una longitud de onda de 315 nm. Ésta muestra tiene una razón de flujo de  $R_0=30$  durante la fabricación la cual corresponde a un exceso de silicio del 5% y cuenta con un tratamiento térmico posterior a 1,100 °C durante 120 minutos. El pico de mayor intensidad luminiscente se presenta cercano a los 700 nm de emisión y con un valor de  $\sim 37,500$  A.U. Presentó una caída en la intensidad de dos tercios a comparación de las muestras con una razón de flujo  $R_0=20$ .

## Capítulo 6 – Conclusiones y trabajo futuro

El estudio de las distintas películas con diferentes características de fabricación y tratados térmicos posteriores permitió realizar un análisis comparativo acerca de la caracterización de las propiedades físicas relacionadas al espectro de termoluminiscencia.

El tamaño de los nanocristales formados debidos al calentamiento térmico son a los que se les atribuye el mecanismo de activación de la luminiscencia. El tamaño influye en el atrapamiento de carga en sus alrededores según el modelo propuesto, mientras más grande sea el nanocristal, los defectos que se forman a su alrededor permitirán mayor atrapamiento de carga y por ende mayor luminiscencia la cual se comprueba con las mediciones realizadas.

En la estimulación eléctrica realizada en las muestras se fijaba el voltaje y se dejaba variar la corriente la cual disminuía con diferente rapidez en las diferentes muestras sugiriendo que los caminos conductivos a través de las muestras iban siendo cada vez menos o estaban menos libres, lo cual se supone se observa en las gráficas del espectro de termoluminiscencia cuando se presentan cargas atrapadas ya sea en niveles alrededor de los 150°C o los 300°C.

El análisis de las curvas de brillo con el método gráfico permitió encontrar diferentes energías de activación para los distintos niveles metaestables dentro de la banda prohibida del material, encontrando características de distribución asimétrica para las diferentes energías necesarias para liberar las trampas.

La creación de defectos para la emisión TL en las muestras con  $R_o=20$  y  $R_o=30$  y la excitación de la luminiscencia visible, tienen su origen en las nanopartículas de silicio que se forman en el material. La intensidad de la TL no muestra una correlación con la intensidad de la emisión luminiscente en el visible, suponemos a que es probablemente debido a que son diferentes los mecanismos de emisión y que estos dependen de la concentración de trampas. Las trampas termoluminiscentes son probablemente relacionadas a los defectos del SiO, en donde la estructura de la curva brillo es muy similar

para todas las muestras. Las pequeñas diferencias en las curvas de fluorescencia de diferentes muestras son probablemente debidas a las modificaciones de las trampas en la presencia de nanopartículas de silicio. También el corrimiento del primer pico máximo puede ser atribuido a la modificación de las trampas que rodean las nanopartículas y que actúan como estados localizados similares a los que se tienen en semiconductores dopados y que actúan como los niveles donador-aceptor.

El trabajo a futuro que el autor de éste trabajo sugiere está desarrollado en los siguientes puntos:

- Irradiar las muestras con UV durante un mayor tiempo.
- Irradiar las muestras con  $\beta$  a mayores dosis, puesto que se observa que el material no se degrada y puede soportar órdenes de kGy.
- Inducir eléctricamente la termoluminiscencia con diferentes señales para ver qué efecto pueden tener.
- Estudiar la degradación con el uso y con el tiempo de las películas de SRO con dosis de hasta 5 kGy.
- Fabricar películas nanoestructuradas de silicio con otros métodos, por ejemplo, Sol-gel, MOCVD, PECVD, entre otros.
- Proponer una estructura basada en estas películas que pueda ser utilizada como un dosímetro para radiación de alta energía.

## Bibliografía

- [1] L. Canham, «Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers,» *Applied Physics Letters*, 1990.
- [2] M. Aceves-Mijares, A. González-Fernández, R. López-Estopier, A. Luna-López, D. Berman-Mendoza, A. Morales, C. Falcony, C. Domínguez y R. Murphy-Arteaga, «On the Origin of Light Emission in Silicon Rich Oxide Obtained by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition,» *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, nº 890701, p. 11, 2012.
- [3] A. Luna-López, M. Aceves-Mijares y O. Malik, «Optical and Electrical Properties of Silicon Rich Oxide films for Optical Sensors,» *Sensors and Actuators*, 2003.
- [4] A. Morales, J. Barreto, C. Dominguez, M. Riera, M. Aceves y J. Carrillo, «Comparative study between Silicon Rich Oxide films obtained by LPCVD and PECVD,» *Physica*, 2007.
- [5] Z. Yu, M. Aceves, A. Luna, E. Quiroga y R. Lopez, «Photoluminescence and single Electron Effect of Nanosized Silicon materials,» *Focus on Nanomaterials Research*, 2006.
- [6] W. Calleja, M. Aceves y C. Falcony, «EEPROM transistor fabricated with stacked SiOx LPCVD films,» 1998.
- [7] D. J. DiMaria, D. W. Dong y F. L. Pesavento, «Enhanced conduction and minimized charge trapping in electrically alterable read-only memories using off-stoichiometric silicon dioxide films,» *Journal of Applied Physics*, 1984.
- [8] M. Aceves, J. Carrillo, J. Carranza, W. Calleja, C. Falcony y P. Rosales, «Duality metal oxide semiconductor P-N Junction in the Al/Silicon rich oxide/Si structure as a radiation sensor,» *Thin Solid Films*, 2000.

- [9] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Mineola, NY: Dover Publications, 1971.
- [10] C. Furetta and P.-S. Weng, *Operational Thermoluminescence Dosimetry*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1998.
- [11] C. Furetta, *Handbook of Thermoluminescence*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2003.
- [12] C. Furetta, *Questions and Answers on Thermoluminescence (TL) and Optically Stimulated Luminescence (OSL)*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2008.
- [13] D. DiMaria, D. Dong y C. Falcony, «Charge transport and trapping phenomena in off-stoichiometric silicon dioxide films,» *Journal of Applied Physics*, 1983.
- [14] X. Wang, J. Zhang y L. Ding, «Origin and evolution of photoluminescence from Si nanocrystals embedded in a SiO<sub>2</sub> matrix,» *Physical Review B*, 2005.
- [15] D. DiMaria, J. Kirtley y E. Pakulis, «Electroluminescence studies in silicon dioxide films containing tiny silicon islands,» *Journal of Applied Physics*, 1984.
- [16] Z. Yu, M. Aceves-Mijares y M. Cabrera, «Single electron charging and transport in silicon rich oxide,» *Nanotechnology*, 2006.
- [17] A. Morales-Sánchez, J. Barreto, C. Domínguez-Horna, M. Aceves-Mijares y J. Luna-López, «Optical characterization of silicon rich oxide films,» *Sensors and Actuators*, 2008.
- [18] J. Luna-López, M. Aceves-Mijares y O. Malik, «Compositional and structural characterization of silicon nanoparticles embedded in silicon rich oxide,» *Revista Mexicana de Física*, 2007.
- [19] T. Piters, M. Aceves-Mijares, D. Berman-Mendoza, L. Berriel-Valdos y J. Luna-López,

«Dose dependent shift of the TL glow peak in a silicon rich oxide (SRO) film,» *Revista Mexicana de Física*, 2011.

[20] T. U. o. Denmark, *Guide to "The Risø TL/OSL Reader"*, 2010.

[21] A. Kitai, *Solid State Luminescence: Theory, materials and devices*, Chapman & Hall, 1993.

[22] H. Philipp, «Optical and bonding model for non-crystalline SiO<sub>x</sub> and SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> materials,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1972.

[23] R. Alfonsetti, L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi y S. Santucci, «XPS studies on SiO<sub>x</sub> thin films,» *Applied Surface Science*, 1993.

[24] E. Dehan, P. Temple-Boyer, R. Henda, J. Pedroviejo y E. Sheid, «Optical and structural properties of SiO<sub>x</sub> and SiN<sub>x</sub> materials,» *Thin Solid Films*, 1995.

[25] R. López-Estopier, M. Aceves-Mijares y C. Falcony, «Cathodo- and photoluminescence of silicon rich oxide films obtained by LPCVD,» *Cathodoluminescence*, 2012.

[26] F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, S. Bonielli y F. Priolo, «Formation and evolution of luminescent Si nanoclusters produced by thermal annealing of SiO<sub>x</sub> films,» *Journal of Applied Physics*, 2004.

[27] N. Daldosso, G. Das y S. Larcheri, «Silicon nanocrystal formation in annealed silicon-rich silicon oxide films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition,» *Journal of Applied Physics*, 2007.

[28] F. Iacona, G. Franzo y C. Spinella, «Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals,» *Journal of Applied Physics*, 2000.

