



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

Estudio y Construcción De Un Dispositivo Electroluminiscente
Empleando Nanocristales De Silicio Embebidos En Una Matriz
De Nitruro De Silicio

T E S I S QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE: MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

Fis. Asael Ortiz Santos

TUTOR PRINCIPAL:

Dra. Betsabeé Marel Monroy Peláez

Instituto de Investigación en Materiales

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

Dra. Monserrat Bizarro Sordo

Instituto de Investigación en Materiales

Dr. Jorge Gerardo Vázquez Fonseca

Instituto de Física



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Investigación en Materiales por su apoyo a mi formación académica. Así mismo, a la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme una vez más ser parte de esta gran casa de estudios.

A la Dra. Marel por darme la oportunidad de estar bajo su tutela, por brindarme siempre su apoyo y sus conocimientos para permitirme realizar con gran satisfacción y gusto este trabajo.

Al Dr. Guillermo Santana por su disponibilidad, por brindarme sus consejos y su experiencia que me aportaron valiosos conocimientos en mi formación académica y personal.

A la Dra. Monserrat y al Dr. Jorge Gerardo por su disponibilidad y sus honestos comentarios durante el desarrollo de este trabajo y que me permitieron mejorar bastante.

Al Dr. Juan Carlos Cheang Wong, Dr. Jorge Ricardo Aguilar Hernández, Dr. Luis Rodríguez Fernández y Dr. Mario Fidel García Sanchez por su disposición para pertenecer a mi jurado.

Agradezco a DGAPA PAPIIT por los proyectos IN108215 e IN100914, así como a CONACyT por el proyecto 179632 y SENER-CONACyT por el proyecto 151076, por el financiamiento que hizo posible éste trabajo.

DEDICATORIA

A mis padres Abel Ortiz Vázquez y Benancia de los Santos Velázquez por todo el enorme apoyo que me han brindado en todas las etapas de mi trayectoria profesional y personal, por sus consejos y sobre todo, por alentarme siempre a hacer lo que me apasiona y sacar lo mejor de mí. ¡Gracias!

A mis hermanos Lourdes, Elvis, Edgar, Yanet y Aida que me han alentado siempre a seguir adelante brindándome su apoyo y su ánimo en todo momento; así también a mis pequeños sobrinos Itzayana y José por sus sonrisas y ocurrencias que hicieron ameno este trayecto y quienes me inspiran a ser mejor persona cada día en todos los ámbitos de mi vida.

A mis valiosos amigos que han estado en las distintas etapas de mi trayecto, empezando por Nazael, Victor, Guillermo, Bernabé, Angie, Endy, Gustavo, Sergio, Silvia, Adan, Adry, Judith, Nancy, Ivan, Kezia, Amauri, Alejandro, Javitt, Jenny, Denisse, Karina, Angélica, Pedro y a todos a aquellos que me apoyaron y estuvieron haciendo más ameno este trayecto.

RESUMEN

Hoy en día diversos grupos de investigación enfocados a materiales electroluminiscentes para su posible aplicación en el área de la optoelectrónica. Entre los materiales más estudiados se encuentran aquellos que contienen silicio debido a varias ventajas que este presenta sobre el resto, como son abundancia, fácil obtención, etc. Particularmente a sus propiedades fotoluminiscente a escalas nanométricas.

En el presente trabajo se lograron películas delgadas compuestas de nitruro de silicio con nanocristales de silicio embebidos ($Si - nc/SiN_x$) con emisión fotoluminiscente blanca depositadas sobre ITO (Oxido de Indio Estaño) mediante la técnica de PECVD, para ser usadas como capa activa en la construcción de un dispositivo electroluminiscente. Estas películas se lograron mediante la variación de diversos parámetros hasta lograr una emisión PL intensa. En el estudio de estas películas se atribuye la PL como una consecuencia del efecto de confinamiento cuánto causado por los nanocristales de silicio. Dicha descripción es apoyada mediante el ajuste del modelo de Trwoga, el cual predice un tamaño de nanocristal de 4.7 nm aproximadamente.

El dispositivo electroluminiscente estuvo compuesto por una capa activa de $Si - nc/SiN_x$, ITO y contactos metálicos de Aluminio. Este presentó una curva I-V con preferencia en una determinada polarización, misma en la cual fue posible observar la emisión electroluminiscente. La electroluminiscencia estuvo caracterizada por una emisión blanca, de la misma manera que la PL. Se encontró que la intensidad aumentó así como un corrimiento del pico de emisión de menor a mayor energía con el incremento del voltaje. Los espectro de PL y EL fueron comparados para cada muestra.

Finalmente, mediante el ajuste de dos modelos para la descripción de transporte de carga en la capa activa, atribuimos dicho transporte como un efecto debido al movimiento de los electrones fuera de estados localizados al adquirir energía por medio del campo eléctrico generado dentro por acción del voltaje aplicado.

CONTENIDO

<u>1 Introducción.</u>	1
1.1 Algunos retos en la sociedad.	1
1.2 Silicio.	3
1.2.1 Importancia del silicio y sus limitaciones.	3
1.2.2 Nitruro de Silicio.....	5
1.2.3 Electroluminiscencia en nano-cristales de Silicio (<i>Si – nc</i>).....	6
1.3 Dispositivo Electroluminiscente: LED.	7
1.3.1 LED y la emisión blanca.	7
1.3.2 Band-gap directo e indirecto: principios de emisión.	10
1.3.3 Principios del LED.	11
<u>2 Objetivos.</u>	13
2.1 Objetivo General.	13
2.2 Objetivos particulares.	13
<u>3 Desarrollo Experimental.</u>	14
3.1 Depósito de las películas de <i>SiNx</i> mediante PECVD.	14
3.1.1 El sistema de PECVD.....	14
3.1.1 Depósito de la capa activa por PECVD.	16
3.2 Depósito de los contactos de Aluminio.	18
3.2.1 PVD: Evaporación Térmica.....	18
3.2.1 Procedimiento de evaporación de Aluminio.	20
3.3 Caracterización del Dispositivo Electroluminiscente.	22
3.3.1 Elipsometría de nulidad.	22
3.3.2 Perfilometría.	25
3.3.3 Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	26
3.3.4 Electroluminiscencia: característica I-V.	28
<u>4 Resultados y Discusión.</u>	31
4.1 Características de la fotoluminiscencia (PL).	31
4.2 Medidas del índice de refracción y espesor.	34
4.3 Mediciones perfilométricas de los contactos de Aluminio.	35
4.4 Características I-V y electroluminiscencia del dispositivo construido.	37

5	Discusión de Resultados.....	45
5.1	Descripción de los modelos sobre la PL.....	45
5.2	Mecanismos de transporte de carga para la generación de EL.	54
6	Conclusiones.	59
7	Referencias.	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Eficiencia histórica y predicha de distintas fuentes de luz [3].	1
Figura 1-2 Espectro PL y EL de Si-nc embebidos en nitruro de silicio [27].	7
Figura 1-3 Espectro de emisión de un LED basado en una sustancia fosforescente [29].	8
Figura 1-4 Espectro de emisión de LED de tres colores [29].	9
Figura 1-5 Estructura de bandas de materiales con band-gap a) directo e b) indirecto [32].	10
Figura 1-6 a) Diagrama de bandas de energía para una unión p-n (dopado fuertemente tipo n) sin polarización. b) Diagrama con una polarización directa [33].	11
Figura 2-1 Esquema de la estructura del dispositivo a construir.	13
Figura 3-1 Esquema de una cámara típica empleada para PECVD.	15
Figura 3-2 Aquí se presenta una ilustración sobre los componentes y la estructura del reactor del PECVD con el que fueron depositadas las películas.	17
Figura 3-3 Esquema típico de un sistema de evaporación térmica.	18
Figura 3-4 Formas existentes de chalupas para evaporación térmica: a) fuente de horquilla, b) alambre en espiral, c) cesta de alambre, d) lámina con hoyuelo, e) lámina con hoyuelo revestida de alúmina, f) tipo bote.	19
Figura 3-5 Esquema de la cámara del equipo de sputtering y evaporación del laboratorio.	20
Figura 3-6 Esquema de la máscara para generar los contactos de Al.	21
Figura 3-7 Esquema de los componentes del haz y el proceso elipsométrico [45].	22
Figura 3-8 Esquema de las partes que componen un elipsómetro de nulidad.	24
Figura 3-9 Esquema del equipo de elipsometría empleado para la medición de las muestras.	25
Figura 3-10 Perfilómetro empleado para las mediciones de los contactos metálicos. Modelo Dektak 150 Surface Profiler.	26
Figura 3-11 Esquema del proceso de emisión PL en un diagrama de bandas directo.	27
Figura 3-12 Esquema del sistema montado en el laboratorio del IIM para medir PL.	28
Figura 3-13 Esquema del sistema construido y empleado para medir las curvas I&V y la EL de las muestras.	30
Figura 4-1 Espectros PL obtenidos de la serie de muestras de la Tabla 4-1.	32
Figura 4-2 Espectros de PL normalizados.	33
Figura 4-3 Perfil con las mediciones del espesor de los contactos de Al sobre a) la película de capa activa y b) el ITO.	36
Figura 4-4 Descripción de la convención empleada para definir la polarización directa.	38
Figura 4-5 Curvas I-V de las muestras a) M3 y b) M4.	39
Figura 4-6 Espectros de EL medidos para las muestras a) M3 y b) M4.	40
Figura 4-7 Gráfica en la que se muestra un ejemplo del ajuste de curva realizado sobre uno de los espectros de EL de la muestra M4.	41
Figura 4-8 Gráfica con la posición de los picos de EL estimados en función del voltaje.	42
Figura 4-9 Comparación entre los espectro de PL y EL para las muestras a) M3 y b) M4.	43
Figura 5-1 Esquema de las transiciones de superficie que ocurren durante el proceso de PL en un semiconductor [53].	49
Figura 5-2 Comparación entre los espectros teóricos de los modelos de Trwoga y Dunstan con los valores experimentales para las muestras a) M3 y 4) M4.	51
Figura 5-3 Comparación entre los modelos teóricos con los experimentales de las curvas I-V de a) M3 y b) M4.	57

1 Introducción.

1.1 Algunos retos en la sociedad.

En la actualidad la sociedad enfrenta una inmensidad de problema de los cuales algunos se encuentran estrechamente relacionados como son tecnología y medio ambiente; consideremos este último y particularmente las fuentes de iluminación. En países desarrollados, donde hay una brecha entre la demanda y la oferta, se están tomando series de medidas que permitan la reducción del consumo de energía eléctrica. Una de ellas es emplear tecnologías de energía eficiente (dentro de los que se incluyen dispositivos ahorradores de energía). Estudios estiman que esta medida tendría un fuerte impacto en la reducción de la energía consumida ya que se estima que sería posible lograr una reducción de hasta el 27% en residencias y 30% en sectores comerciales [1].

Los LEDs constituyen parte de esta tecnología de energía eficiente al ser sumamente ahorradores y más eficientes que otras fuentes de iluminación. Además, con la continua mejora en eficiencia de éstos, se estima que para el 2030 la iluminación por LED capture un 74% de los ingresos en el mercado y de lugar a un 46% de ahorro de electricidad [2]. En la siguiente figura se presenta una gráfica con la evolución de las fuentes de iluminación [3].

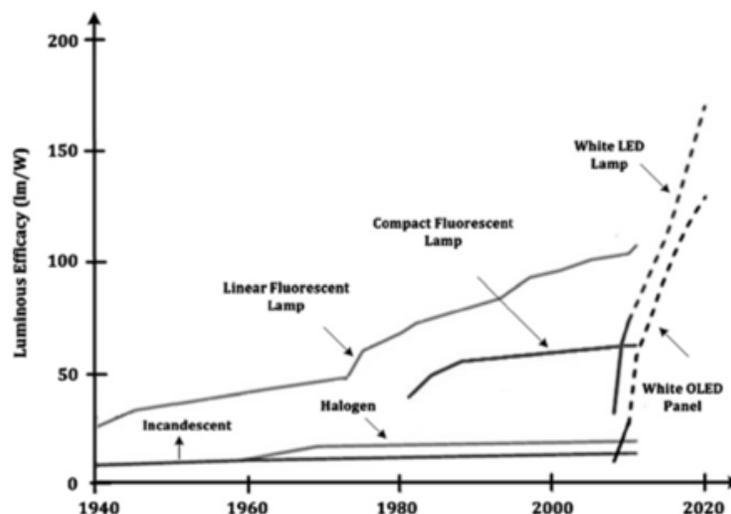


Figura 1-1 Eficiencia histórica y predicha de distintas fuentes de luz [3].

En la Figura 1-1 se observa cómo la iluminación con LEDs ha tenido un desarrollo notable a través de las últimas décadas, así como las futuras perspectivas para esta. Sin embargo, aunque las lámparas de LEDs son 75% más eficientes que las demás, sus precios aún resultan elevados como consecuencia de la manufacturación.

Otra área que también enfrenta nuevos retos es la microelectrónica; y es que en el transcurso de los años ha ido surgiendo la necesidad de dispositivos más eficientes que ha venido acompañada con la miniaturización de los sistemas actuales. Particularmente, los dispositivos de procesamiento de información, como los microprocesadores, han tenido un gran avance durante las últimas tres décadas. A pesar de esto, existen limitaciones con la cantidad y la velocidad de información que se procesa como consecuencia de la miniaturización de los dispositivos, como por ejemplo, en circuitos integrados pueden contar con más miles de millón de transistores surgen limitaciones en la velocidad, consumo de energía, interferencia, etc. Una solución a esto sería poder manipular la información por medio de luz, evitando así el sobrecalentamiento y aumentando drásticamente la velocidad de procesamiento. Y es que hoy en día existen dispositivos opto-electrónicos que claramente ya dominan las comunicaciones a larga distancia a través de fibras ópticas; muchos sensores están basados en dispositivos opto-electrónicos y están comenzando a penetrar en la tecnología de procesamiento de información [4]. Pero lograr esto no es tan sencillo, ya que se requiere desarrollar tecnología con dispositivos tanto emisores como receptores, además de que se cree que todos los elementos ópticos, incluyendo fuentes de luz, control de luz, electrónica y detectores deberán estar en un único sustrato [4]. Hoy en día hay diversos grupos de investigación trabajando en esto, incluso compañías de gran prestigio como Intel (una de las empresas más grandes en la fabricación de microprocesadores en el mundo, si no es que la más grande) han mostrado al mundo alentadores resultados basados en la fotónica, y más importante aún, en el silicio (del cual se habla más adelante) [4].

Es por esto que actualmente continúan investigaciones que pretenden dar soluciones a estos retos. Las investigaciones incluyen varios aspectos tales como desarrollar materiales nuevos o mejorar los existentes. Por mencionar algunos, se quisiera emplear materiales como fosfuro de indio (*InP*), arseniuro de galio (*GaAs*) con distintos dopantes y también silicio (*Si*). Particularmente este trabajo encierra una relación con éste último.

Los resultados que hasta hora se han obtenido son de mucho interés ya que a través del tiempo se han ido obteniendo mejoras sobre las propiedades emisoras del Si , principalmente en electroluminiscencia de nano-cristales de silicio ($Si - nc$) embebidos en una matriz dieléctrica [5]-[10], cuyas emisiones son en distintas longitudes de onda en el visible e incluso de emisión blanca; algo benéfico para su posible aplicación en LEDs, opto-electrónica, moduladores de luz, etc.

1.2 Silicio.

1.2.1 Importancia del silicio y sus limitaciones.

En la actualidad existe una intensa carrera por crear nuevos materiales, o de mejorar los existentes, que sean aplicados en distintas áreas tecnológicas, industriales, iluminación, etc. Particularmente el silicio nanoestructurado se encuentra en esta área debido a que sus propiedades, principalmente fotoluminiscencia (PL) y electroluminiscencia (EL), han mostrado buenas perspectivas para poder desarrollar dispositivos opto-electrónicos. Es por ello que hoy en día el silicio nanoestructurado se encuentra entre los materiales más investigados mundialmente. Además, éste es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre (el segundo más abundante después del oxígeno). Sin embargo, no se encuentra libre sino que se presenta en forma de sílice (dióxido de silicio SiO_2) y su proceso de obtención es relativamente sencillo [11].

El silicio ha tomado ventaja sobre otros elementos en ciertas áreas como es en la microelectrónica. Los dispositivos semiconductores son los componentes clave de los sistemas electrónicos modernos y la mayoría de ellos comúnmente están basados en silicio y, en menor medida, en compuestos $III - V$ (como arseniuro de galio) y $II - VI$ (como telurio de cadmio). En las últimas décadas se ha maximizado el rendimiento de éstos a través de técnicas cada vez más sofisticadas mientras se disminuye el tamaño funcional requerido de acuerdo a la *ley de Moore*. A pesar de emplear otros materiales, el silicio sigue ocupando la delantera en el mercado dominando la industria microelectrónica en un 90% de todos los dispositivos semiconductores vendidos en el mundo [11].

Su dominio sobre los demás dispositivos se debe principalmente a los siguientes aspectos. Posee dos de los dieléctricos naturales más destacados en el mundo, dióxido de silicio (SiO_2) y nitruro de silicio (Si_3N_4), los cuales son esenciales para la construcción de diversos dispositivos. Otro rasgo muy importante del Si es que no es tóxico, es relativamente barato, fácil de procesar y tiene muy buenas propiedades mecánicas (resistencia, dureza, conductividad térmica, etc.). Por éstas y muchas otras propiedades es que el silicio es un material fundamental en la construcción de dispositivos electrónicos.

Sin embargo, a pesar de estas increíbles propiedades, el silicio en bulto presenta una gran limitación para su aplicación en el área de la opto-electrónica; esto debido a su ineficiente emisión de luz como consecuencia de su estructura electrónica al poseer un band-gap indirecto. Actualmente, y gracias a años de investigación, se sabe que en un material al reducir su tamaño hasta escalas nanométricas surgen algunos cambios en sus propiedades físicas y químicas; más aún, se sabe que al confinarlo en estas escalas (*confinamiento cuántico*) los cambios en sus propiedades se vuelven más notables [12]. Es por ello que, junto con la primera observación de la emisión PL de nano-cristales de silicio desde 1984 por DiMaria [13], han surgido grandes esfuerzos encaminados a estudiar el fenómeno de confinamiento cuántico del nano-silicio, cuyos efectos se ven reflejados principalmente en las propiedades ópticas y electrónicas de éste. Dichos esfuerzos tienen además como fin poder generar dispositivos que puedan integrar la opto-electrónica como la base principal de la futura tecnología.

Siguiendo este rumbo, grupos científicos de hoy en día han publicado diversos métodos y materiales que podrían ser incorporados para lograr el desarrollo de la opto-electrónica basada en silicio, entre ellos el dióxido de silicio (SiO_2) y el nitruro de silicio [5], [14]–[16]. Lo fundamental de estas investigaciones radica en el hecho de que giran en torno a silicio nanométrico; principalmente en nano-cristales de silicio embebidos en estas matrices dieléctricas, en donde los electrones y huecos se confinan espacialmente mediante barreras de potencial dando origen a mejoras en sus propiedades *PL* y *EL*.

1.2.2 Nitruro de Silicio.

El nitruro de silicio estequiométrico (Si_3N_4) y no-estequiométrico (SiN_x) han sido extensamente empleados en circuitos integrados, pasivación de superficies, como capa aislante, como revestimientos anti-reflejantes en celdas solares, etc. debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas, como alta densidad y constante dieléctrica, entre otras más. Un ejemplo más específico del uso del Si_3N_4 es en celdas de memoria flash, gracias a que en él se generan trampas que son capaces de capturar y almacenar cargas en un estado localizado permitiéndole así ser un medio de almacenamiento y mantener la información cuando la energía se apaga [17]. En los últimos años se han hecho muchas investigaciones para su uso en dispositivos electroluminiscentes. En estas investigaciones se ha encontrado que cuando nano-cristales de silicio ($Si - nc$) se encuentran embebidos en una matriz dieléctrica, particularmente nitruro de silicio, los efectos fotoluminiscentes y electroluminiscentes se hacen presentes incluso a simple vista [10], [18]-[21].

El nitruro de silicio no-estequiométrico SiN_x , en particular nitruro de silicio enriquecido con silicio (con $0 < x < 4/3$), resulta ser de gran interés debido a que la variación de su composición química hace que sea posible controlar sus propiedades eléctricas y ópticas en una amplia gama [17]. De hecho, el Si_3N_4 tiene una brecha prohibida (band-gap) de $E_g = 4.5 eV$ [22], mientras que el band-gap en el no-estequiométrico varía de 4.5 a 1.6 eV (el band-gap del silicio amorfo) como función de la composición [17]. Por otro lado, aunque también se emplea óxido de silicio para estudios de electroluminiscencia y lleva más tiempo siendo estudiado en comparación con el nitruro de silicio, trabajos de las últimas décadas han arrojado importantes resultados que parecen proponer al nitruro de silicio como mejor candidato para ser usado como matriz donde embeber los $Si - nc$. Esto se puede ver en el hecho de que la barrera de tunelaje del nitruro de silicio (1.5 – 2.0 eV) es menor que la del óxido de silicio (3.1 – 3.8 eV) lo que resulta ser más ventajoso a la hora de inyectar portadores en dispositivos electroluminiscentes [23], [24].

Además de lo anterior, el nitruro de silicio (SiN_x) posee tres principales ventajas sobre el SiO_2 en el contexto de aplicaciones optoelectrónicas, tales como LEDs y celdas solares. Dichas ventajas son las siguientes: a) no se requiere un recocido: el depósito in-situ del SiN_x con los nanocristales muestra una alta PL; b) el SiN_x tiene una barrera menor para la inyección de carga, especialmente para huecos; c) el SiN_x tiene una baja densidad de estados de interfaz comparado con el óxido

tras el depósito. Por estas razones el nitruro de silicio parece ponerse a la delantera del SiO_2 para ser empleado como capa activa en futuros dispositivos electroluminiscentes.

1.2.3 Electroluminiscencia en nano-cristales de silicio ($Si - nc$).

Mientras que la fotoluminiscencia resulta ser una herramienta versátil para estudiar y comprender los mecanismos físicos de la recombinación radiativa en los $Si - nc$, la electroluminiscencia (EL) es aún más relevante para aplicaciones tecnológicas. El primer reporte que se tiene es de Koshida y Koyama en 1992 [25] hace poco más de dos décadas, y aunque existen muchos grupos trabajando en este tema, han sido pocos los que han informado las características de la EL en nano-cristales de silicio. Esto es principalmente porque la electroluminiscencia requiere la formación de excitones mediante la inyección de electrones y huecos por unos electrodos. Además, de que pueden haber pérdidas de la luz emitida en otras partes del dispositivo.

El primer dispositivo (de Koshida y Koyama) presentó una eficiencia cuántica externa (EQE) de sólo 10^{-5} % que, de acuerdo a su reporte, fue alrededor de cinco órdenes de magnitud por debajo de la fotoluminiscencia de la misma capa. En años recientes se han obtenido considerables mejoras al tener reportes de una EQE de un poco más del 1% empleando uniones de *silicio poroso-óxido de indio estaño* ($Si - ITO$) [26]. Uno de los trabajos que han reportado una alta EQE de 1.6% fue hecho de $Si - nc$ embebidos en una matriz de nitruro de silicio formadas mediante *CVD asistido por plasma* (PECVD) [27]; el espectro de PL y EL que obtuvieron se muestra a continuación.

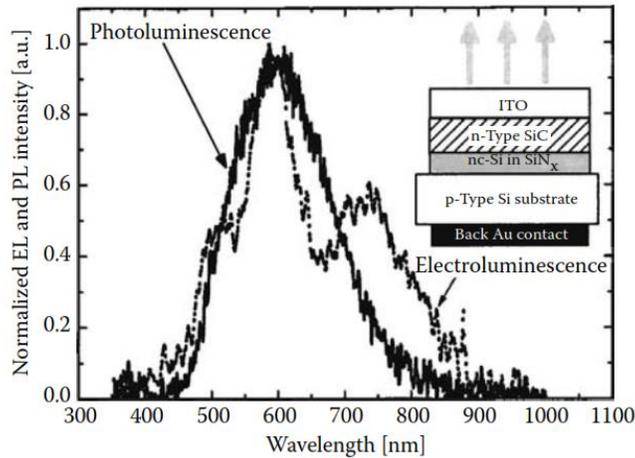


Figura 1-2 Espectro PL y EL de Si-nc embebidos en nitruro de silicio [27].

En la Figura 1-2 se puede observar la similitud entre los espectros de PL y EL. Sin embargo son muchos factores los que influyen en la intensidad de la EL, por mencionar uno, en el PECVD se han reportado trabajos que muestran cómo pretratamientos de plasma sobre los sustratos y tratamientos térmicos al final juegan un papel crucial sobre las propiedades electroluminiscentes [28]. A pesar de esto, aún queda mucho por entender y seguir mejorando. Por ejemplo, viendo la figura anterior, el voltaje de operación aún es muy alto, por lo que falta mucho que investigar.

1.3 Dispositivo Electroluminiscente: LED.

1.3.1 LED y la emisión blanca.

En términos generales, un dispositivo electroluminiscente es aquel que emite luz como consecuencia del paso de una corriente eléctrica a través de éste, como ocurre principalmente en los LEDs. Éstos son fuentes de iluminación de estado sólido cada vez más empleados y gracias a su versatilidad, su aplicación se puede ver en iluminación de fondo de *Pantallas de Cristal Líquido* (LCD), teléfonos móviles, cámaras, etc. y hasta iluminación de áreas públicas.

Una característica de éstos es que desde hace algunas décadas ya podemos encontrarlos con emisión blanca, y sabemos que la luz blanca es la combinación de todas las longitudes de onda visibles. Aunque estrictamente hablando, en la industria de la iluminación el LED blanco no es obtenido directamente por algún material (hacemos referencia sólo a los materiales que están en el mercado, no incluimos investigaciones) sino que es obtenido por procesos secundarios empleando materiales como recubrimientos y combinación de LEDs de colores que permiten generar la luz blanca de manera indirecta.

El primer método que es el más común consiste en emplear un LED de emisión azul que es recubierto por una capa de material luminiscente (llamados fósforos); la luz azul es absorbida por esta capa y posteriormente reemitida en un espectro ancho dando origen a la luz blanca. Para lograr este proceso las capas de fósforo están diseñadas para que absorban en una cierta longitud de onda y reemitir en otra; mejor dicho, reemitir en anchos espectrales. Sin embargo existen limitaciones para que la capa de fósforo tenga un ancho espectral que cubra todo el visible, es por ello que los LEDs de emisión blanca usan fósforos de bi-banda o tri-banda para cubrir un espectro más amplio y lograr el blanco (Figura 1-3). Estos fósforos generalmente son mezclas de dos o tres fósforos primarios.

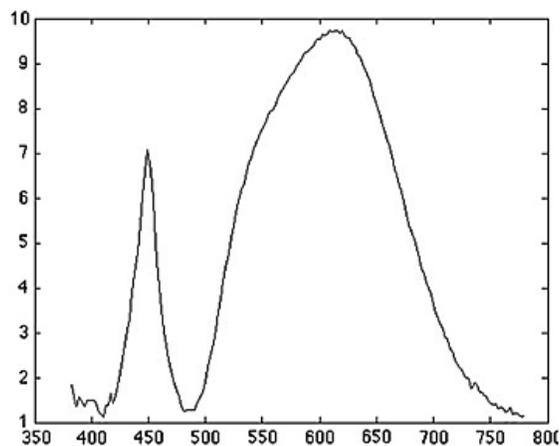


Figura 1-3 Espectro de emisión de un LED basado en una sustancia fosforescente [29].

El segundo método consiste en emplear LEDs individuales cada uno con una emisión diferente (generalmente se emplean tres colores) y luego mezclarlos para generar el blanco. Este último método es más conocido como método RGB (de las siglas *Red-Green-Blue*). Usualmente los LEDs que se emplean son el rojo, el verde y el azul que, como sabemos, a menudo son descritos como colores primarios y cuya combinación hace posible obtener más colores diferentes.

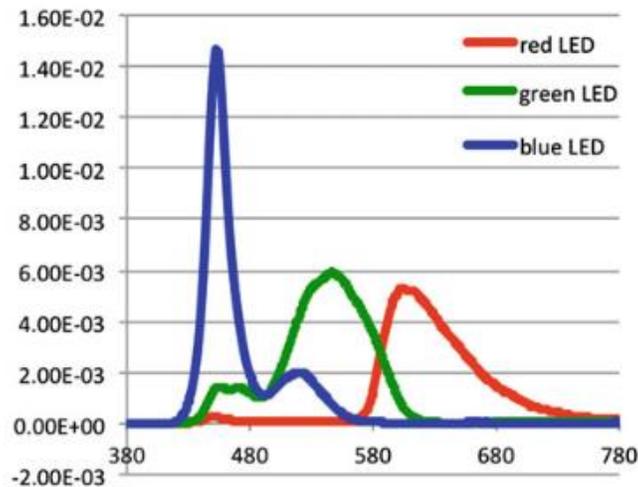


Figura 1-4 Espectro de emisión de LED de tres colores [29].

Estos son los dos métodos habituales por los cuales es posible obtener emisión blanca, pero un hecho muy importante es que en años recientes se han reportado materiales capaces de hacerlo directamente: uno de ellos es el silicio nanométrico [10], [30], [31]. De cierto modo, los aspectos físicos que ocurren y propician este resultado son consecuencia de procesos de recombinación radiativa que logran emitir fotones en un ancho espectral muy amplio. Sin embargo conocer las causas que propician que los efectos PL y EL a escalas nano-métricas puedan darse en comparación al silicio en bulto sigue siendo tema de gran discusión. Sin embargo, no está lejos partir de principios que son conocidos, en particular de la teoría de confinamiento cuántico y la teoría de bandas en uniones $p - n$.

1.3.2 Band-gap directo e indirecto: principios de emisión.

De manera general la emisión de luz (o mejor dicho, de fotones) en un semiconductor ocurre mediante la recombinación de un electrón en la banda de conducción con un hueco de la banda de valencia.

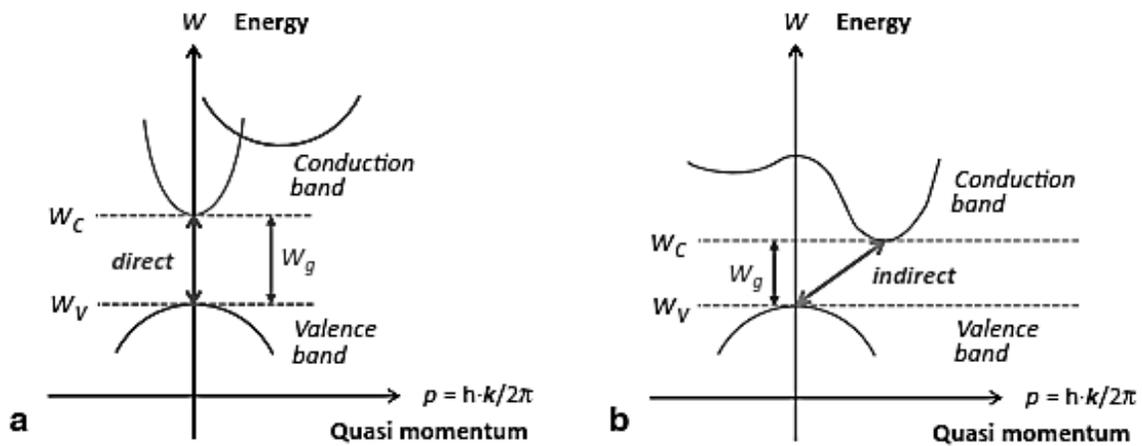


Figura 1-5 Estructura de bandas de materiales con band-gap a) directo e b) indirecto [32].

La frecuencia y la longitud de onda del fotón emitido se determinan por la energía del band-gap (la diferencia de energía entre las bandas de conducción y de valencia) y cuya relación está determinada por la ecuación de Planck de la siguiente manera.

$$E = h \cdot \nu \quad (\nu = c/\lambda) \quad \text{Ecuación 1-1}$$

Donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, λ la longitud de onda y ν es la frecuencia. Como podemos ver en esta ecuación la energía es el parámetro más importante para determinar las propiedades fundamentales de la luz emitida por el material.

En los materiales de band-gap directo existe la característica de que el mínimo de la banda de conducción (donde los electrones no localizados son libres de

moverse en el espacio físico real formado por la red del semiconductor) coincide con el máximo de la banda de valencia (donde permanecen los huecos actuando como cuasi-partículas cargadas positivamente), es decir, están localizados en el mismo número de onda k (cuasi-momento) tal como se muestra en la Figura 1-5 (a). Cuando los electrones se recombinan con los huecos el resultado final es la emisión de un fotón; tal proceso es llamado *recombinación radiativa*.

El otro caso es cuando los electrones y los huecos no tienen el mismo número de onda (Figura 1-5 b), de modo que no poseen el mismo momento y por lo tanto los procesos de recombinación son extremadamente bajos. Aun así, las escasas emisiones que se dan por la recombinación radiativa son con la asistencia de un *fonón* (para conservar el momento). La recombinación no-radiativa es facilitada por los llamados niveles profundos o trampas (niveles de energía cercanos a la mitad del band-gap) las cuales son llamadas aniquiladores de luminiscencia.

1.3.3 Principios del LED.

Un diodo emisor de luz es esencialmente una unión $p-n$ típicamente hecho de un semiconductor de band-gap directo en el que un par electrón-hueco se recombina dando como resultado la emisión de un fotón. En Figura 1-6 (a) se muestra el diagrama de bandas de un dispositivo de unión $p-n^+$ sin polarización, donde el lado-n está más fuertemente dopado que el lado- p .

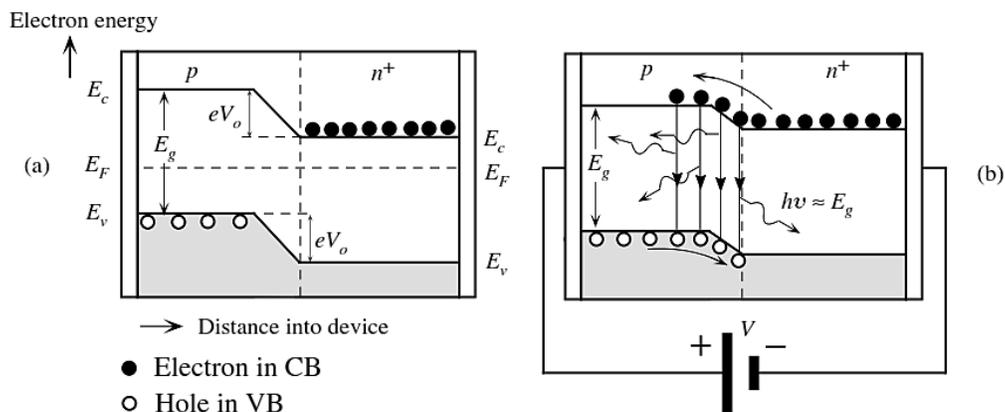


Figura 1-6 a) Diagrama de bandas de energía para una unión p-n (dopado fuertemente tipo n) sin polarización. b) Diagrama con una polarización directa [33].

En esta situación es más factible que la emisión espontánea de fotones ocurra mediante la recombinación de electrones con huecos. Este proceso de recombinación tienen lugar principalmente dentro de la región de depleción (región donde se encuentran únicamente iones inmóviles) y dentro de un volumen que se extiende sobre la longitud de difusión de los electrones (ℓ_e) en el lado-p [33]. Ésta zona de recombinación es más conocida como *zona de activación*, y al tener el lado-p más estrecho permite que la mayoría de los fotones emitidos puedan escapar al exterior más fácilmente, lo cual debe tenerse muy en cuenta a la hora de diseñar dispositivos electroluminiscentes.

2 Objetivos.

2.1 Objetivo General.

- Construir un dispositivo electroluminiscente cuya capa activa esté compuesta de nanocristales de silicio embebidos en nitruro de silicio ($Si - nc/SiN_x$) y esté depositada sobre un óxido conductor transparente con contactos aluminio (Figura 2-1).

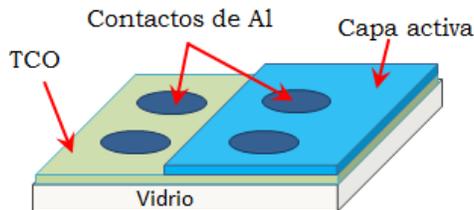


Figura 2-1 Esquema de la estructura del dispositivo a construir.

2.2 Objetivos particulares.

- Obtener una película delgada compuesta de nanocristales de silicio embebidos en nitruro de silicio ($Si - nc/SiN_x$) mediante la técnica de depósito PECVD cuya emisión fotoluminiscente sea intensa y ancha en el espectro visible.
- Depositar la película de ($nc - Si/SiN_x$) sobre un óxido conductor transparente (TCO), en este caso óxido de indio estaño (ITO), sin que se afecten sus propiedades de emisión.
- Depositar mediante un equipo de evaporación térmica contactos de aluminio (Al) sobre la capa activa y el TCO para propiciar la inyección de carga en el dispositivo.
- Estudiar y caracterizar los contactos metálicos de aluminio.
- Estudiar las propiedades físicas, en particular, electroluminiscentes y eléctricas del dispositivo completo.

3 Desarrollo Experimental.

3.1 Depósito de las películas de SiN_x mediante PECVD.

3.1.1 El sistema de PECVD.

Hoy en día se emplean diversas técnicas para depositar películas delgadas. Entre ellas destacan las que se hacen mediante el depósito químico en fase vapor, es decir, CVD (*chemical vapor deposition*, por sus siglas en inglés). Una técnica derivada de ésta y que se ha vuelto muy importante desde hace algunas décadas es la técnica de PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) la cual ha sido establecida ya como una técnica comercial para depositar películas dieléctricas tales como nitruro de silicio, óxido de silicio, entre muchas otras [34].

Las películas depositadas mediante PECVD han adquirido mayor importancia debido a sus propiedades físicas como base para la construcción y procesamiento de dispositivos en circuitos integrados y películas delgadas en celdas solares. Existen diversos trabajos de años recientes que han empleado esta técnica para depositar películas de $a-SiO_x$, SiN_x , $a-SiN_x:H$, etc. [20], [35]–[39] y realizar estudios de sus propiedades físicas y químicas; por ejemplo estudios de estructura, propiedades electroluminiscentes (EL), fotoluminiscentes (PL), entre otros. La mayor ventaja que presenta depositar este tipo de películas con PECVD es que se requieren bajas temperaturas de sustrato en comparación con CVD. Por ejemplo, para depositar películas de nitruro de silicio con CVD se requieren temperaturas entre 700 y 900°C o más, mientras que con PECVD se necesitan entre 250 y 350 °C, aproximadamente [34]. Además también resulta ventajoso emplear bajas temperaturas debido a que previenen la difusión de dopantes durante los procesos de depósito.

Durante el proceso PECVD los aspectos químicos del plasma son los que usualmente toman mayor importancia, sin embargo no se deben dejar a un lado los aspectos físicos que pueden también ser importantes en las propiedades de las películas. Un ejemplo claro de esto es en las películas de Si_3N_4 que pueden presentar un alto esfuerzo de compresión (*compressive stress*) cuando el plasma

genera un alto bombardeo de iones sobre el sustrato [34]. Existen diversas formas en las que el plasma puede ser producido en los sistemas de PECVD. Hoy en día la mayoría de los sistemas reportados operan con descargas de baja presión (es decir, *descarga luminiscente*) que son excitadas por un campo eléctrico de radio frecuencia (RF), aunque algunos también emplean campos generados por DC, AC y Microondas [34]. Existen incluso equipos que combinan distintas fuentes de excitación. También se puede modificar el sistema (o reactor) donde se lleva a cabo la excitación y el depósito para obtener mejores características. El tipo de reactor más empleado cuenta con dos placas paralelas que funcionan como electrodos y por los cuales se aplica la señal RF, voltaje DC, etc. para generar la descarga y producir el plasma (Figura 3-1). Las descargas luminiscentes generadas mediante RF son descargas en no-equilibrio.

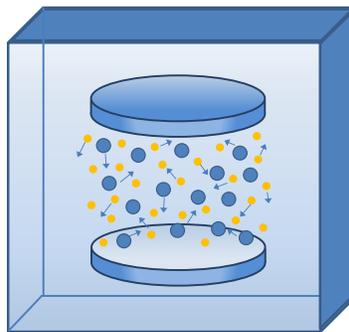


Figura 3-1 Esquema de una cámara típica empleada para PECVD.

A grandes rasgos el proceso es el siguiente: inicialmente los pocos electrones libres presentes en el gas son acelerados por el campo eléctrico y colisionan con el resto de las especies. Una vez que estos electrones adquieren energías suficientemente altas, dichas colisiones dan lugar a excitaciones o ionizaciones; éstas últimas nuevamente generan electrones que a su vez son acelerados por el campo eléctrico y rápidamente generan un proceso de avalancha hasta generar una descarga luminiscente estable. En este estado estable el plasma pierde especies cargadas (es decir, iones y electrones) hacia los electrodos y otras superficies dentro de la cámara, sin embargo gana igual número de electrones e iones de los procesos de ionización [34].

Dentro del plasma las colisiones entre electrones de alta energía y las especies del gas producen especies altamente reactivas tales como radicales neutros y libres, así como electrones y más iones. De esta manera, la energía de los

electrones es usada para dar origen a las especies reactivas sin tener que elevar significativamente la temperatura del sustrato. Además, las especies reactivas producidas en el plasma poseen barreras de energía inferiores a las de las especies precursoras y en consecuencia las reacciones físicas y químicas pueden darse sin requerir altas temperaturas [34]. Cabe mencionar que aparte de la ionización, excitación y disociación, pueden ocurrir otras reacciones dentro del plasma como son: reacciones químicas entre las especies reactivas, recombinación radiativa y no radiativa, atrapamiento electrónico, desexcitación radiativa y no radiativa, entre otras [40].

Durante el depósito las especies neutras difunden en todas direcciones de manera que al entrar en contacto con la superficie de la muestra pueden incorporarse a la película mediante adsorción física o química; la primera ocurre cuando las especies interactúan con el sustrato mediante fuerzas de van der Waals (energías de $\sim meV$) y la segunda cuando las especies forman enlaces químicos con la superficie (energías $> 1eV$). La energía suministrada a las especies es debida principalmente a la magnitud del campo eléctrico generado por la señal de RF aplicada. Sin embargo, la temperatura del sustrato, la tasa de flujo de los gases precursores y la presión son parámetros muy importantes ya que el proceso de depósito depende de una manera muy compleja e interdependiente de ellos [41]-[43].

3.1.1 Depósito de la capa activa por PECVD.

En sistemas tales como CVD, MOCVD, PECVD, etc. es indispensable tener un alto vacío para lograr el depósito de las películas delgadas. El sistema de depósito con el que se cuenta en el laboratorio del IIM es PECVD y su diseño se muestra en la Figura 3-2. Cuenta con dos salidas de extracción conectadas a las bombas de vacío mecánica y turbo-molecular y a la bomba ROOTs (1 y 2 en la Figura 3-2, respectivamente). Así, el vacío de trabajo se logra partiendo de un vacío primario o bajo vacío con la bomba mecánica, posteriormente con la ayuda de la bomba turbo-molecular se logra un alto vacío del orden de $10^{-5} Torr$, garantizándonos la baja probabilidad en la presencia de gases no deseados o impurezas que se puedan incorporar en la película de manera no controlada. Habiendo llegado a este valor se cierra la compuerta de la bomba turbo-

molecular y se apaga ésta para luego encender la bomba ROOTS. Ésta última se encuentra conectada desde la parte inferior de la cámara y se mantiene encendida durante todo el depósito permitiéndonos mantener la presión deseada dentro de la cámara (la presión únicamente con los gases de trabajo).

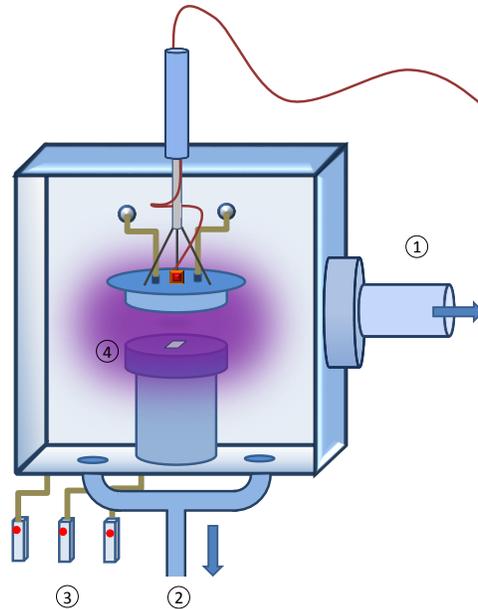


Figura 3-2 Aquí se presenta una ilustración sobre los componentes y la estructura del reactor del PECVD con el que fueron depositadas las películas.

Para la inyección de los gases precursores el equipo cuenta con controladores de flujo másico que permiten regular la tasa de inyección de éstos hacia el interior de la cámara (3 en la Figura 3-2). Dentro se encuentran dispuestos un par de electrodos de acero inoxidable de manera vertical; el electrodo de la parte superior está conectado a la fuente de Radio Frecuencia (RF) por la que se suministra la potencia de trabajo y además se encuentra acoplado a un sistema de regadera por donde los gases son inyectados. Cabe mencionar que este electrodo puede ser desplazado de su posición verticalmente, permitiéndonos así variar la distancia entre electrodos, que es otro factor importante dentro de los parámetros del depósito. El electrodo inferior se encuentra fijo y cuenta con una base donde se colocan los sustratos; debajo de éste se encuentra unida una resistencia que permite calentarlo hasta una temperatura determinada (4 en la Figura 3-2). En todos los depósitos realizados en este trabajo la distancia usada entre los electrodos fue de 1.5 cm. Por último, el tiempo de depósito regula el crecimiento; como es de esperarse, para una presión, temperatura, etc. establecidos, a mayor tiempo de depósito más gruesa será la película y viceversa. Un factor crítico en este trabajo fue determinar el tiempo para

obtener películas muy delgadas y a su vez con excelentes propiedades fotoluminiscentes.

3.2 Depósito de los contactos de Aluminio.

3.2.1 PVD: Evaporación Térmica.

Existen diversas técnicas para depositar metales y semiconductores en capas o películas. Entre las más comunes se encuentra el proceso de depósito físico en fase de vapor (PVD, Physical Vapor Deposition). Los dos procesos de transferencia fundamentales para llevar el material al estado vapor son: evaporación térmica y erosión catódica (sputtering).

La evaporación térmica es la técnica clásica para el depósito laminar de metales sobre vidrio o superficies plásticas, por ejemplo, los recubrimientos de aluminio son ampliamente usados para capacitores, envolturas de plástico, etc. Ésta técnica se basa en la transferencia de un material en estado sólido o fundido a un estado gaseoso. En la Figura 3-3 se muestra un esquema de este sistema.

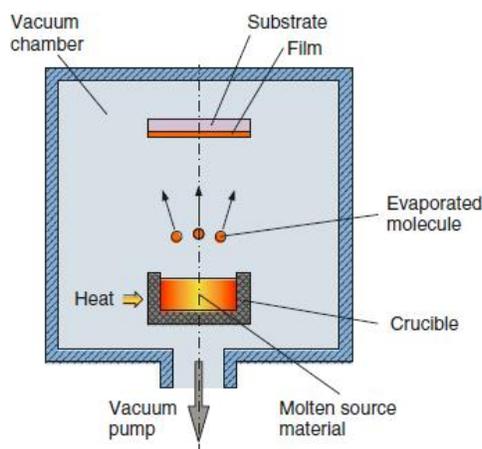


Figura 3-3 Esquema típico de un sistema de evaporación térmica.

El proceso de evaporación se lleva a cabo calentando el material dentro de una cámara al alto vacío (10^{-6} Torr). El calentado se obtiene pasando una alta corriente a través de una *fente contenedora* refractaria (*chalupa* o *alambre*) en la que se coloca el material a depositar; las formas de las fuentes contenedoras pueden ser variables tal como se muestra en la Figura 3-4.

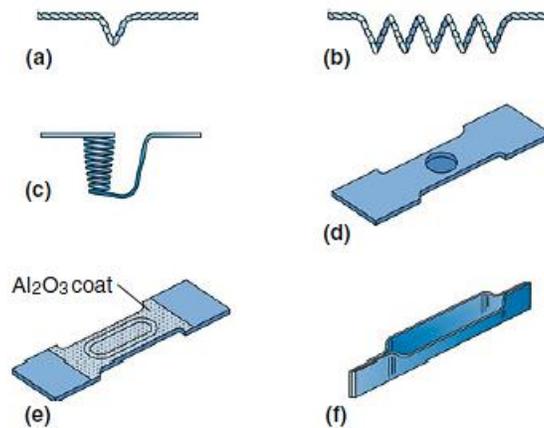


Figura 3-4 Formas existentes de chalupas para evaporación térmica: a) fuente de horquilla, b) alambre en espiral, c) cesta de alambre, d) lámina con hoyuelo, e) lámina con hoyuelo revestida de alúmina, f) tipo bote.

Las fuentes de alambre pueden ser en forma de horquilla, hélice o de canasta (Figura 3-4 a, b y c, respectivamente). Generalmente se eligen materiales con alto punto de fusión y alta presión de vapor tales como tungsteno (*W*), molibdeno (*Mo*), tantalio (*Ta*) o platino (*Pt*) para minimizar el riesgo de contaminación [44]. Las fuentes de horquilla y helicoidal son más usadas para materiales que tienden a "mojar" (de alta mojabilidad) la fuente cuando son fundidos. De este modo, tras la fusión, el material a evaporar moja el filamento y se mantiene en su lugar mediante la tensión superficial; mientras que las fuentes de canasta son más empleadas para materiales de baja mojabilidad. El material más empleado es el *W* puesto que es relativamente barato y puede ser usado hasta una temperatura de 2,200 K [44].

Por otro lado, las fuentes de chalupa pueden ser láminas con huecos y estar o no recubiertas de alúmina (Figura 3-4 d y e). La ventaja de una fuente recubierta de alúmina es la falta de interactividad química con la mayoría de los metales,

la ausencia de mojabilidad y buena transferencia de calor; de este modo el material depositado sobre la chalupa forma una esfera cuando se funde, lo que se aproxima a una fuente puntual.

Los sistemas de evaporación poseen también un obturador o *shutter*, el cual generalmente se encuentra sobre la fuente contenedora y permite el paso del material evaporado al sustrato. De este modo el proceso de depósito se puede iniciar de manera controlada cuando la fuente ha alcanzado un estado estacionario de emisión y terminarlo en el momento deseado.

3.2.1 Procedimiento de evaporación de Aluminio.

El esquema del equipo empleado para la evaporación del aluminio se presenta en la Figura 3-5. Consta de una cámara dentro de la que, como se vio en la sección anterior, es indispensable llegar a un alto vacío del orden de 10^{-5} Torr o de lo contrario se corre el riesgo de tener la presencia de residuos de aire cuyas consecuencias podrían ser la formación y depósito de películas con óxidos que son altamente resistivos. Para lograr un alto vacío se cuenta con dos bombas; nuevamente partimos con una bomba mecánica hasta lograr un vacío medio y posteriormente se enciende una turbo-molecular; ambas se mantienen encendidas durante todo el proceso de depósito.

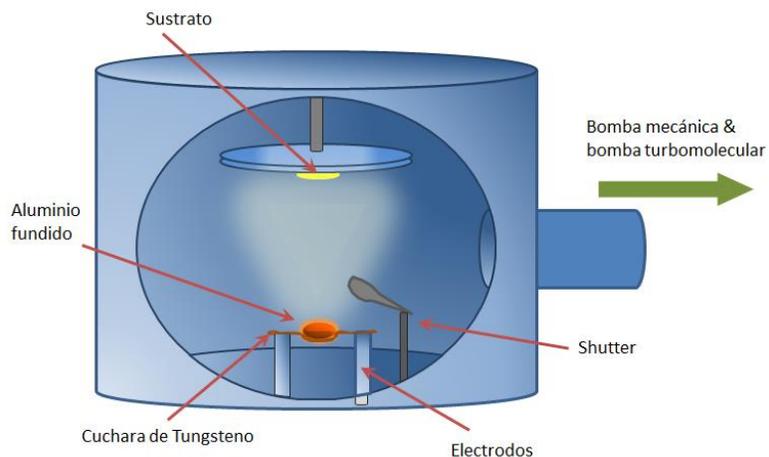


Figura 3-5 Esquema de la cámara del equipo de sputtering y evaporación del laboratorio.

Dentro de la cámara se haya un disco desmontable sobre el cual se sujetan las muestras tal como se ilustra en la Figura 3-5. Para la evaporación del aluminio la cámara cuenta con dos electrodos de barras metálicas conectadas a una fuente de corriente que nos permite suministrar hasta $210 A$ entre éstas. Sobre las barras se coloca la *fente contenedora* o *chalupa*, que puede ser de algún material conductor (en nuestro caso fue tungsteno), y dentro de ésta el material a evaporar (generalmente se presenta en forma de pedazos o alambres). Entre la chalupa y el sustrato se encuentra el shutter rotatorio que permite el paso del material evaporado al sustrato. El depósito se logra cuando la chalupa alcanza muy altas temperaturas por medio de la corriente eléctrica suministrada hasta fundir el aluminio contenido y posteriormente evaporarlo.

Por último, para que el Al se depositara tanto en la película de $nc - Si/SiNx$ como en el ITO con una geometría controlada usamos una máscara metálica con orificios circulares para obtener contactos de aproximadamente $3 mm$ de diámetro (Figura 3-6).

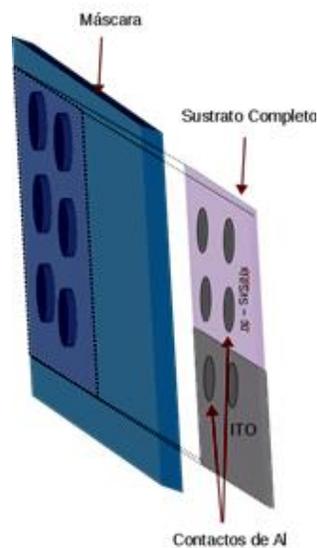


Figura 3-6 Esquema de la máscara para generar los contactos de Al.

3.3 Caracterización del Dispositivo Electroluminiscente.

3.3.1 Elipsometría de nulidad.

La Elipsometría espectroscópica (SE, *spectroscopy ellisometry*) es una técnica de medición óptica muy precisa empleada fuertemente para la caracterización de propiedades ópticas de películas delgadas; incluso permite determinar el espesor de las películas con más precisión que otras técnicas conocidas [45]. El alcance de esta técnica va incluso un poco más allá, ya que con las mediciones se puede obtener información concerniente a las funciones ópticas, rugosidad de la superficie y las capas de interfaz en las películas. La elipsometría de nulidad es una variante de esta técnica que utiliza una sola longitud de onda.

Esta técnica se caracteriza por emplear un haz de luz linealmente polarizado al cual se le induce un estado de polarización elíptica, de aquí el nombre de "elipsometría". En algunos casos la luz elípticamente polarizada es la que se hace incidir en la superficie. El cambio de fase de la luz incidente depende de las propiedades del material con el que interacciona. De modo que lo que se mide es el cambio en el estado de polarización del haz y por lo tanto no depende de la intensidad absoluta, siempre y cuando sea suficiente para la medición. La Figura 3-7 ilustra el proceso y algunos aspectos físicos.

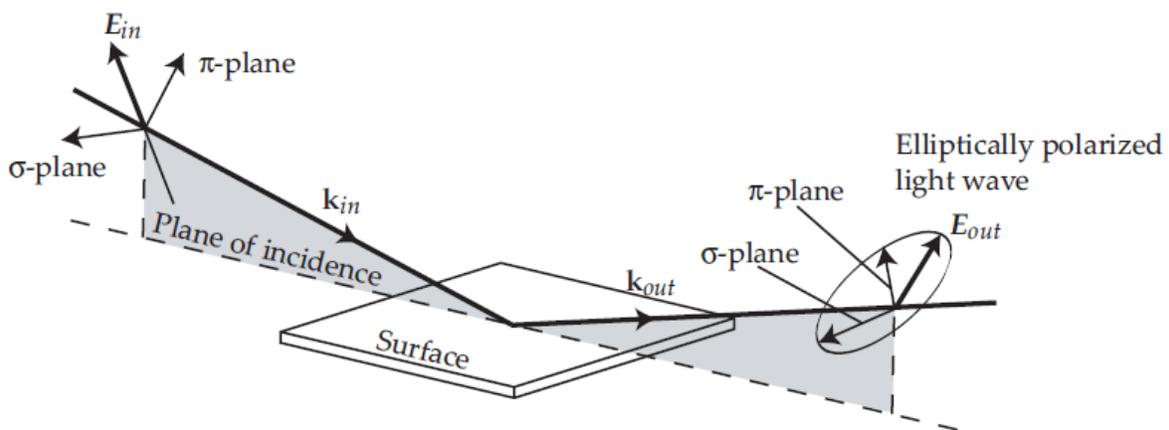


Figura 3-7 Esquema de los componentes del haz y el proceso elipsométrico [45].

Cuando el haz, que en el caso de la elipsometría de nulidad es una onda plana (monocromática), incide de manera oblicua sobre la superficie, el plano de incidencia es definido como un plano perpendicular a la superficie que contiene al vector apuntando en la dirección propagación que es conocido comúnmente como *vector de onda* \vec{k} . De manera perpendicular al vector de onda se encuentran los vectores de campo eléctrico y campo magnético (\vec{E} y \vec{B} , respectivamente) que componen la luz. Por convención siempre manejamos la componente de campo eléctrico para definir la polarización de la luz.

El vector \vec{E} posee dos componentes \vec{E}_σ y \vec{E}_π oscilando en los planos σ y π , paralelo y perpendicular a la superficie, respectivamente. Luego de que el haz incidente (que está linealmente polarizado) interacciona con la superficie, un cambio de fase puede ser inducido, generando una polarización elíptica. Esto significa que la amplitud y la fase mutua de \vec{E}_σ y \vec{E}_π cambian causando que la resultante \vec{E} se mueva elípticamente. Dentro de este proceso de reflexión existen dos parámetros fundamentales denotados por Ψ y Δ que son ángulos asociados al cambio en la amplitud y la diferencia de fase entre las componentes de \vec{E} de la polarización resultante. Estos parámetros se relacionan con los coeficientes de reflexión ρ_σ y ρ_π correspondientes a las componentes de \vec{E} en cada plano de la siguiente manera:

$$\rho = \frac{\rho_\pi}{\rho_\sigma} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad \text{Ecuación 3-1}$$

que es una tasa de reflectancia compleja.

Esta técnica tiene una configuración básica compuesta por los siguientes elementos: una fuente de luz, un polarizador lineal, un retardador (también llamado compensador), la muestra, analizador de estado de polarización y un detector.

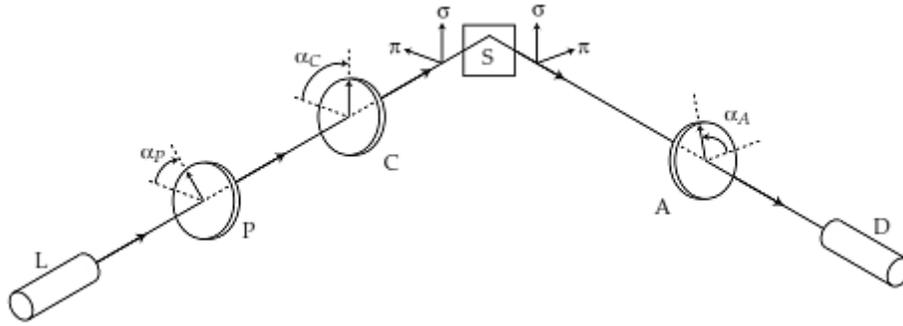


Figura 3-8 Esquema de las partes que componen un elipsómetro de nulidad.

Un elipsómetro de nulidad tiene como base minimizar la intensidad de la onda de luz que llega al detector. Esto se logra mediante el ajuste del ángulo azimutal rotacional del polarizador (P), el compensador (C) y el analizador (A), como se muestra en la Figura 3-8. El procedimiento consiste en encontrar la configuración adecuada de los componentes para la extinción de la luz en el detector. Primero, los ángulos azimutales del polarizador y del compensador son ajustados de manera que el haz elípticamente polarizado sea reflejado de la muestra con una polarización lineal. Posteriormente, ajustando el ángulo azimutal de A se puede obtener una orientación perpendicular relativa al haz reflejado de modo que el haz en el detector es minimizado o "anulado". Dado que el valor del compensador es fijo (escogido para un retraso de un cuarto de longitud de onda) sólo quedan variaciones para los ángulos del polarizador y del analizador. Estos ángulos se establecen a través de la medición de elipsometría y con ellos se pueden calcular los ángulos elipsométricos Δ y Ψ , con los cuales, a su vez, se pueden determinar otras propiedades de la superficie mediante *los coeficientes de Fresnel*, como son índice de refracción, coeficiente de extinción, espesor, etc.

En este caso se realizaron cálculos para determinar el índice de refracción y el espesor de las películas de nitruro de silicio a través de elipsometría de nulidad. El laboratorio del IIM cuenta con un equipo de elipsometría GAERTNER L117 (Figura 3-9). La fuente de luz es un láser de He-Ne con longitud de onda $\lambda = 632.8 \text{ nm}$. Dado que el nitruro de silicio es transparente a esta luz, se considera el coeficiente de extinción $\kappa_i = 0$. Este equipo cuenta con el software GEMP versión 8.071 para determinar las constantes elipsométricas a partir de los valores de los ángulos azimutales del polarizador y el analizador ($P1$, $P2$, $A1$ y $A2$) y a partir de ello determinar los valores del índice de refracción y espesor de la película.

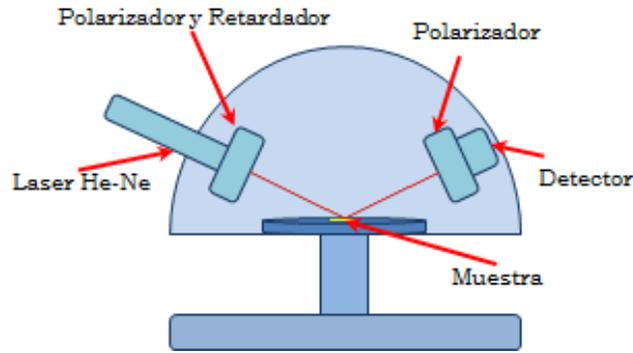


Figura 3-9 Esquema del equipo de elipsometría empleado para la medición de las muestras.

3.3.2 Perfilometría.

Determinar el espesor de películas delgadas es fundamental a la hora de analizar las propiedades de la misma. Además, este parámetro nos permite calcular la tasa de depósito. Una de las técnicas empleadas muy a menudo para medirlo es la perfilometría, de la cual existen dos categorías principales, de contacto y de no-contacto. En este caso utilizamos un perfilómetro de contacto. Los perfilómetros de punta son capaces de escanear áreas de decenas de milímetros con un rango vertical (altura) de varios nanómetros hasta cientos de micras. Estos funcionan mediante una punta que recorre la superficie, iniciando en la región donde no hay película y luego pasando por un escalón.

El perfilómetro consiste en dos partes: el cabezal de medida y la PC que se utiliza para controlar el cabezal y procesar la información. El cabezal posee una punta móvil (diamante) que se pone en contacto con la muestra. El cabezal baja lentamente la punta hasta alcanzar la superficie de la muestra. El movimiento vertical y horizontal está controlado por sistemas de movimiento muy fino que son manipulados desde la computadora. La Figura 3-10 muestra el equipo empleado para poder realizar las mediciones de espesor de los contactos metálicos.



Figura 3-10 Perfilómetro empleado para las mediciones de los contactos metálicos. Modelo Dektak 150 Surface Profiler.

3.3.3 Espectroscopia de fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia (PL) se define como la emisión de luz de cualquier material bajo una excitación óptica. Ocurre cuando un haz de luz (fotones) es enfocado sobre el material donde es absorbido en un proceso llamado *foto-excitación*; como resultado los electrones son excitados a estados energéticos superiores permitidos (Figura 3-11). Cuando estos electrones regresan a su estado de equilibrio, el exceso de energía es liberada mediante la emisión de luz con energía E_γ igual a la diferencia entre el estado de equilibrio y el estado excitado.

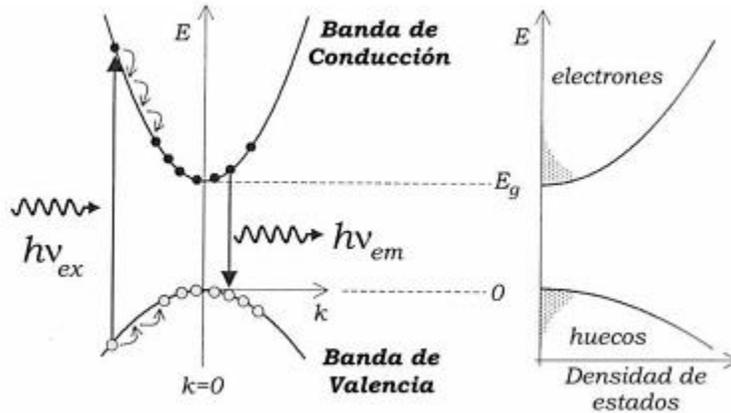


Figura 3-11 Esquema del proceso de emisión PL en un diagrama de bandas directo.

La información que puede obtenerse de la PL es diversa. Por ejemplo, puede usarse para lo siguiente:

- Determinación del band-gap.
- Niveles de impureza y detección de defectos: las transiciones radiativas en los semiconductores puede involucrar niveles de defectos localizados. La energía de la PL asociada con estos niveles puede ser usada para identificar defectos específicos.
- Comprensión de mecanismos de recombinación: Los análisis de fotoluminiscencia ayudan a comprender la física subyacente de los procesos de recombinación.
- Evaluación de la calidad del material. La calidad del material puede ser medida por la cuantificación de la cantidad de recombinación radiativa.

Por ello, las transiciones ópticas proporcionan información directa de los niveles de la estructura energética de un sistema y suelen ser confiables con un gran grado de precisión.

El equipo con el que se realizaron las mediciones de PL se muestra en la Figura 3-12. La fuente de excitación que se empleó fue un láser de He-Cd con longitud de onda $\lambda = 325 \text{ nm}$.

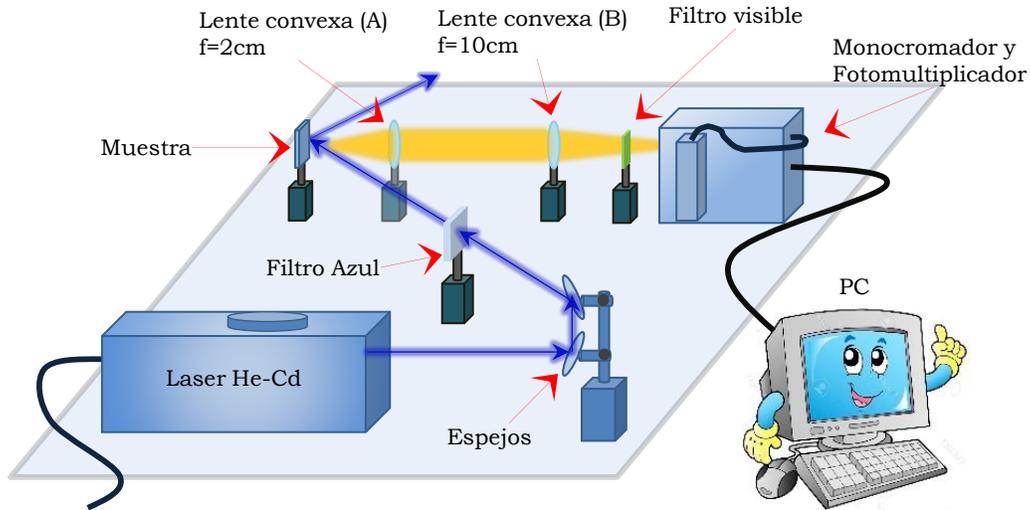


Figura 3-12 Esquema del sistema montado en el laboratorio del IIM para medir PL.

El haz del láser es reflejado en un par de espejos y que lo redirigen a la muestra; estos espejos son necesarios para hacer coincidir el haz con la entrada del monocromador que se encuentra a una mayor altura. Se emplearon dos filtros para poder eliminar las líneas de emisión secundarias producidas por el haz. El haz incide sobre la muestra y la emisión de ésta es enfocada y dirigida al monocromador con un par de lentes de distancia focal corta. Por último, la señal es registrada con la computadora mediante un software para luego ser analizada.

3.3.4 Electroluminiscencia: característica I-V.

Mientras que la fotoluminiscencia es una herramienta versátil para estudiar los mecanismos físicos subyacentes de la recombinación radiativa, la electroluminiscencia es mucho más relevante para aplicaciones optoelectrónicas. Como se mencionó en la sección 1.3.1, la electroluminiscencia es el fenómeno en el que un material emite luz en respuesta a una corriente eléctrica aplicada y, al igual que todo dispositivo por el que atraviesa una corriente eléctrica, tendrá una descripción a través de medidas de corriente-voltaje ($I - V$).

La ecuación que describe la característica $I - V$ de un diodo semiconductor fue descrita primeramente por Shockley. La ecuación de Shockley para una unión p-n en un área de sección transversal (A) es [32]:

$$I = Aen_i^2 \left(\frac{D_n}{L_n \cdot N_A} + \frac{D_p}{L_p \cdot N_D} \right) \cdot \left(e^{\left(\frac{V}{V_T}\right)} - 1 \right) \quad \text{Ecuación 3-2}$$

Donde e es la carga elemental, n_i la concentración de carga intrínseca, N_D la concentración de electrones libres en lado-n, N_A concentración de huecos libres en el lado-p, D_n coeficiente de difusión de los electrones, D_p coeficiente de difusión de los huecos, L_n longitud de difusión de los electrones, L_p longitud de difusión de los huecos y $V_T = k_T T/q$ es llamado voltaje térmico, y su valor es de aproximadamente 26 mV a 300 K . Una forma habitual de reescribirla es:

$$I = I_0 \cdot \left(e^{\left(\frac{V}{V_T}\right)} - 1 \right) \quad \text{Ecuación 3-3}$$

con I_0 la llamada *corriente de saturación*. Esta ecuación es llamada *modelo de Shockley* de uniones p-n ideal. Sin embargo, un fenómeno de resistencia en serie interna surge a niveles altos de corriente en un LED causando que las características $I&V$ se desvíen del modelo Shockley, por lo que otros aspectos deben ser considerados para este caso [32].

Para realizar las mediciones de las características $I - V$ de los dispositivos construidos utilizamos una fuente de voltaje-corriente KEITHLEY-2450 para suministrar el voltaje.

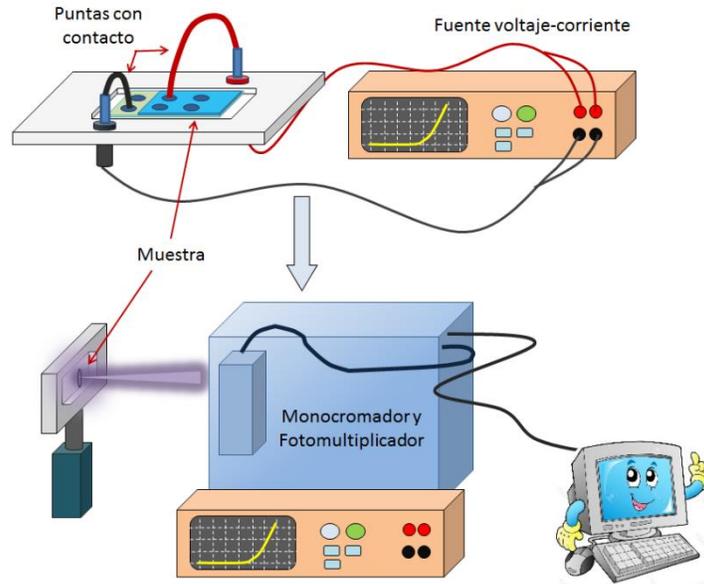


Figura 3-13 Esquema del sistema construido y empleado para medir las curvas I&V y la EL de las muestras.

La muestra fue colocada sobre un sistema de sujeción construido en el laboratorio. Este sistema cuenta con unas puntas que permiten hacer contacto con los contactos metálicos del dispositivo permitiendo así suministrarle el voltaje de la fuente. A su vez, el sistema de sujeción posee una ventana por donde es posible detectar la EL producida en éste. Esta emisión es registrada con el mismo sistema de detección que para la PL. En la Figura 3-13 se muestra el esquema del equipo empleado.

4 Resultados y Discusión.

El primer paso en este trabajo fue obtener y depositar la capa activa de nitruro de silicio. Inicialmente se realizaron algunas series de depósitos variando diversos parámetros, principalmente el flujo de los gases precursores y el tiempo de depósito hasta lograr obtener las condiciones adecuadas que nos permitieran una fotoluminiscencia en el espectro visible. Sin embargo, como la película debía ir sobre el TCO hubo que reajustar ligeramente los parámetros previamente calculados con el fin de lograr el depósito del nitruro sobre el TCO sin causar daños sobre este último. El TCO empleado era un ITO (de sus siglas en inglés *Indium Tin Oxide*) con un valor de resistividad de $8 - 12 \Omega \cdot cm$.

4.1 Características de la fotoluminiscencia (PL).

Las condiciones de depósito que se consideraron más representativas en función de un cambio notable en el espectro fotoluminiscente de las películas obtenidas se presentan a continuación.

Tabla 4-1 Parámetros empleados para la deposición de la capa activa (nc-Si/SiNx:H).					
	M1	M2	M3	M4	
GASES PRECURSORES	Flujo [sccm]				$p = 250 \text{ mTorr}$ $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ $W = 50 \text{ watts}$ $t = 4 \text{ min}$
<i>SiH₂Cl₂</i>	5	5	7	7	
<i>NH₃</i>	10	10	10	10	
<i>H₂</i>	20	30	35	40	
<i>Ar</i>	40	40	40	40	

Para las dos primeras muestras el flujo del diclorosilano se mantiene fijo y se varió el hidrógeno; en las dos últimas muestras se aumentó el flujo de diclorosilano y nuevamente se varió el hidrógeno. Los resultados de las mediciones de PL de cada muestra se presentan a continuación.

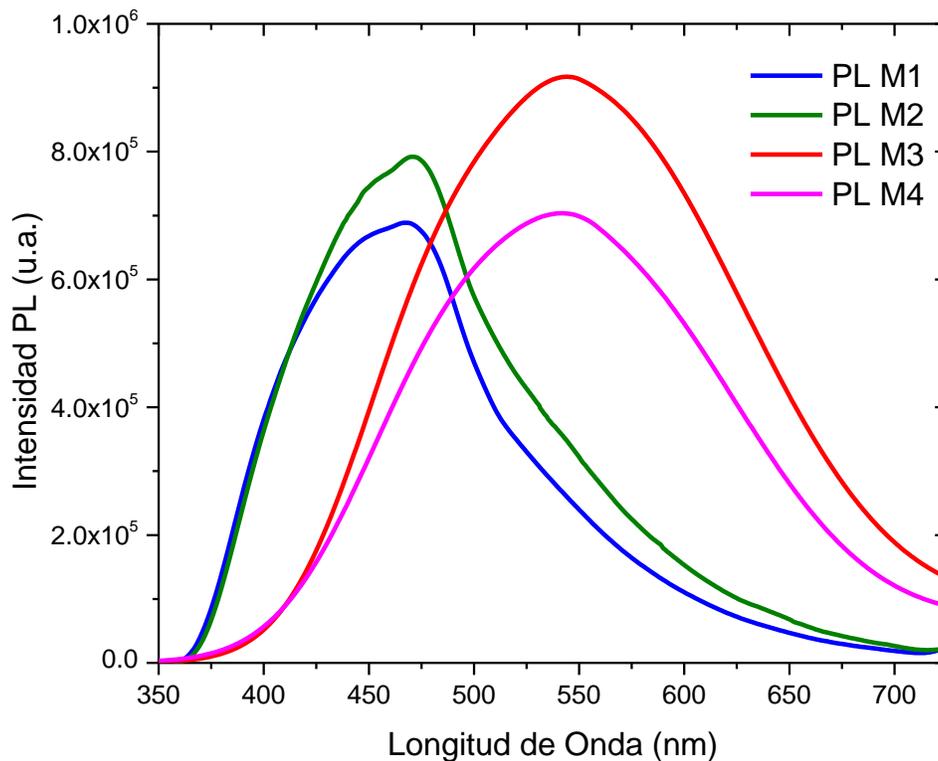


Figura 4-1 Espectros PL obtenidos de la serie de muestras de la Tabla 4-1.

Es importante tener en cuenta que los flujos de amoniacó y de argón se mantuvieron fijos, de modo que los cambios en el espectro fotoluminiscente de las muestras son debido a los procesos físico-químicos como consecuencia de la variación del diclorosilano y del hidrógeno. En la muestra *M1* el flujo de hidrógeno es menor que el de la muestra *M2*; ambas muestras presentan una emisión en el espectro azul. Por otro lado, en las muestras *M3* y *M4* elevamos el flujo de diclorosilano a 7 sccm y variamos la cantidad de hidrógeno. Lo que observamos claramente es un corrimiento hacia al rojo así como un espectro más ancho, teniendo como resultado una emisión blanca e intensa. En primera instancia podemos asegurar que las películas depositadas con mayor flujo de diclorosilano propician tener PL blanca por su ancho espectro y la ubicación del máximo de emisión (verde-amarillo).

En general es más conveniente hablar de energía en lugar de longitud de onda de emisión. Los espectros normalizados y en términos de energía se presentan en la Figura 4-2.

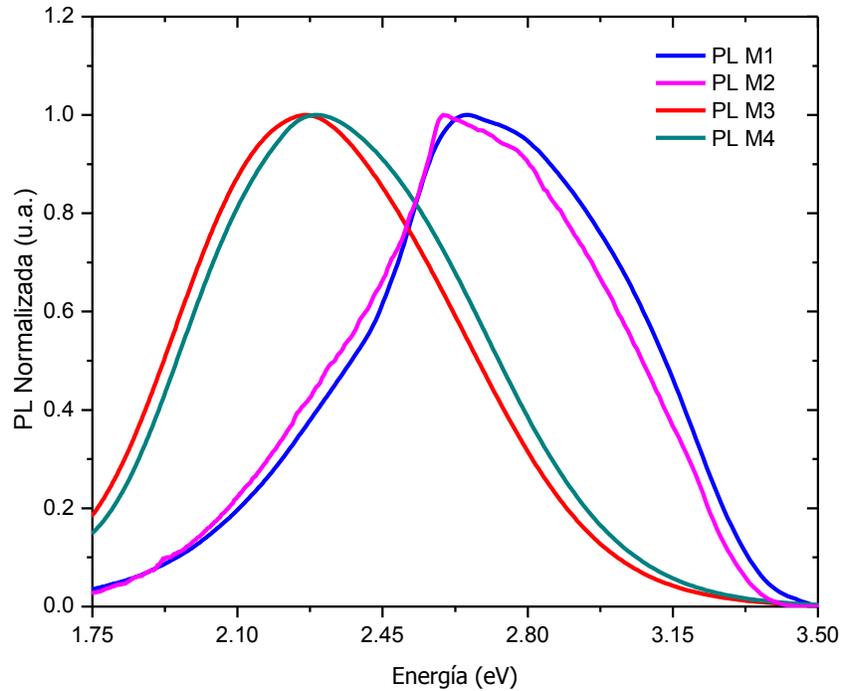


Figura 4-2 Espectros de PL normalizados.

A partir de estos últimos, realizamos un ajuste de curvas considerando una distribución gaussiana para determinar algunos datos importantes como son el ancho a media altura (del inglés *FWHM*) y la dispersión (o desviación estándar) σ ; este último valor que será usado más adelante en algunos cálculos. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2 Datos obtenidos del ajuste de curva para cada espectro PL.							
	DCS	H2	Posición del pico	FWHM	Posición del pico	FWHM	σ
	[sccm]		[nm]		[eV]		
M1	5	20	467	121.7	2.65	0.76	0.33
M2		30	471	125.1	2.63	0.78	0.32
M3	7	35	545	184.1	2.27	0.73	0.33
M4		40	540	179.8	2.29	0.73	0.32

Estos datos muestran que las películas depositadas con menor flujo de diclorosilano tienen una emisión dominante en el azul, por lo que en la emisión

PL resulta estar únicamente dominada por el color correspondiente al pico máximo. Con las demás muestras donde el flujo de diclorosilano es mayor la posición del pico se encuentra en la mitad del espectro visible (543nm, aproximadamente). Además la forma de estos espectros es simétrica por lo que cubren casi todo el espectro visible. Esto tiene como consecuencia que la emisión sea blanca. Hasta aquí los resultados parecen ser prometedores en varios sentidos, primero nos dan un indicio de una posible manipulación del color de emisión que se desee en función del diclorosilano y el hidrógeno, lo cual resulta de gran interés para su aplicación en dispositivos electroluminiscentes tanto para iluminación como en aplicaciones opto-electrónicas.

Sin embargo, debido a que nuestro principal interés es construir un dispositivo electroluminiscente con emisión en el visible, empleamos únicamente las muestras M3 y M4 para construir dicho dispositivo y estudiar su respuesta EL, por lo que dejamos fuera de nuestro estudio EL las muestras con emisión azul (M1 y M2).

4.2 Medidas del índice de refracción y espesor.

Como se mencionó anteriormente, empleando un elipsómetro de nulidad fue posible calcular el espesor y el índice de refracción de las películas depositadas. En la siguiente tabla se presentan las mediciones obtenidas de cada muestra.

Tabla 4-3 Datos de la medición del índice de refracción y el espesor mediante elipsometría de nulidad.					
	DCS [sccm]	H2 [sccm]	Posición del pico [eV]	Espesor [Å]	Índice de refracción n
M1	5	20	2.65	732.6±8.0	1.77±0.01
M2		30	2.63	757.5±11.6	1.78±0.02
M3	7	35	2.27	535.3±3.6	1.77±0.02
M4		40	2.29	571.8±1.8	1.78±0.01

Es interesante hacer notar que las muestras *M3* y *M4*, con mayor flujo de diclorosilano e hidrógeno, son más delgadas que las muestras *M1* y *M2*, tomando en cuenta que el resto de los parámetros fueron los mismos para todas durante el depósito (presión, potencia, temperatura, tiempo de depósito, etc.); es decir, en las muestras con menor flujo (de diclorosilano e hidrógeno) las películas son más gruesas que las muestras donde los flujos son mayores. Esto lo podemos entender de la siguiente manera, en la muestras *M1* y *M2* la razón DCS/H es tal que la cantidad de silicio disociado es el suficiente para que la mayor parte de las especies generadas sean moléculas con enlaces Si-H y Si-N, estos por lo tanto se van difundiendo y depositando sobre la superficie formando la película, mientras que el poco silicio sin enlazar con las demás especies tiende a formar los nanocristales de silicio y se van incorporando dentro de la película de nitruro durante el proceso de formación del plasma. De modo que al aumentar la tasa DCS/H (muestras *M3* y *M4*) lo que ocurre es que hay un exceso de silicio y más ataque por parte del hidrógeno favoreciendo el incremento de nanocristales dentro del nitruro ya sea porque se agregan más radicales en fase gaseosa o por la unión de cúmulos adyacentes [40]; por lo que la película resulta ser más delgada.

Por otro lado, el valor de índice de refracción obtenido en general para las películas de $Si - nc/SiN_x$ es alrededor de 1.7, que comparado con el valor del nitruro estequiométrico que es de 2.0, resulta ser menor. Esto se debe a que estas muestras son hidrogenadas y cloradas ($\alpha - SiN_x:H,Cl$) por lo que estos cambios en la estequiometría del nitruro de silicio afectan las propiedades ópticas del material.

4.3 Mediciones perfilométricas de los contactos de Aluminio.

Los contactos metálicos son indispensables en los dispositivos electroluminiscentes ya que son el medio por el cual es suministrado el voltaje hacia la capa activa donde se genera el proceso EL. Partiendo de algunos trabajos previos se depositaron los contactos con un espesor por encima de 200 nm [28], [31], [46]. Es necesario aclarar que los contactos sólo fueron depositados sobre las películas que presentaron PL en el espectro visible, en este caso *M3* y *M4* debido a que el principal objetivo prevalecía en torno a estudiar la

EL de muestras con emisión de PL blanca. Los resultados de algunos pares de contactos de Al obtenidos se muestran a continuación en la Figura 4-3.

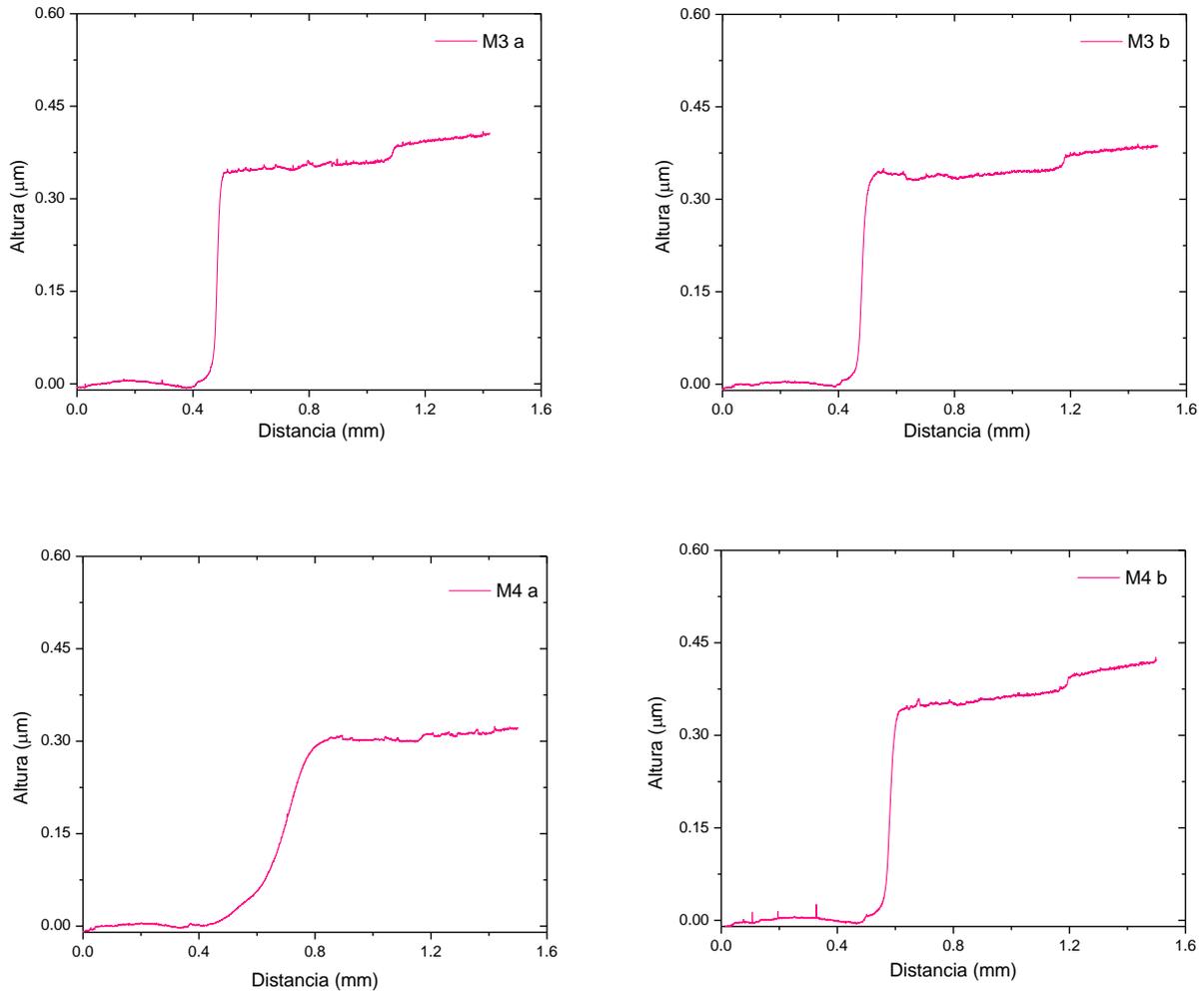


Figura 4-3 Perfil con las mediciones del espesor de los contactos de Al sobre a) la película de capa activa y b) el ITO.

Para tener una idea más clara de los espesores, se realizó un promedio sobre cada una. En la Tabla 4-4 se presentan los valores del promedio y la.

Tabla 4-4 Medidas perfiométricas de los espesores de los contactos de Al			
	Posición del pico PL [eV]	Espesor [nm]	σ [nm]
M3	2.27	365.2	18.9
		350.7	16.8
M4	2.29	303.1	6.7
		373.7	23.6

De los perfiles en la Figura 4-3 se puede apreciar que hay una uniformidad considerablemente buena sobre la superficie de los contactos, aunque debemos notar que incluso sobre el mismo Al surgen unos pequeños escalones. Estos podrían deberse a los efectos de sombra producidos por los bordes de los orificios de la máscara empleada para el depósito. Además, observamos que el perfilómetro recorre cerca de 1 mm del diámetro de los contactos, que es una tercera parte de su diámetro (3 mm) y casi dos tercios del radio. Vemos que los efectos de sombra que se generan como consecuencia de los bordes de la máscara empleada son mínimos al notar que en la región en la que se genera el escalón el cambio se produce abruptamente. Incluso debiéramos esperar que estos perfiles estén presentes en las resto del contacto debido a la forma simétrica de éstos; por lo tanto podemos decir que la evaporación térmica resulta ser muy efectiva para generar los contactos y realizar futuros depósitos con distintos metales.

4.4 Características I-V y electroluminiscencia del dispositivo construido.

La característica más importante y que primeramente se debe conocer de un LED (y todos los diodos) son sus propiedades eléctricas, por ejemplo su respuesta al aplicar un voltaje sobre el dispositivo. Existen dos maneras de polarizar un dispositivo electroluminiscente: polarización directa y polarización inversa. Aquí tomamos como polarización directa cuando la polaridad positiva de la fuente de voltaje es aplicada sobre el ITO e inversa cuando la polaridad negativa es aplicada sobre este mismo (Figura 4-4). Como mencionamos

anteriormente, sólo empleamos las muestras *M3* y *M4* para construir el dispositivo puesto que el interés particular de este trabajo es estudiar la EL en el visible, y por ello partimos de considerar únicamente la PL también en el visible.

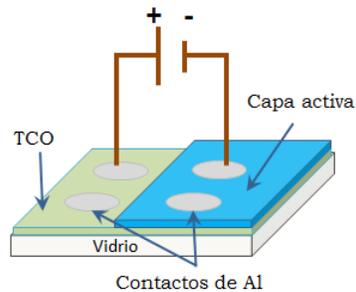
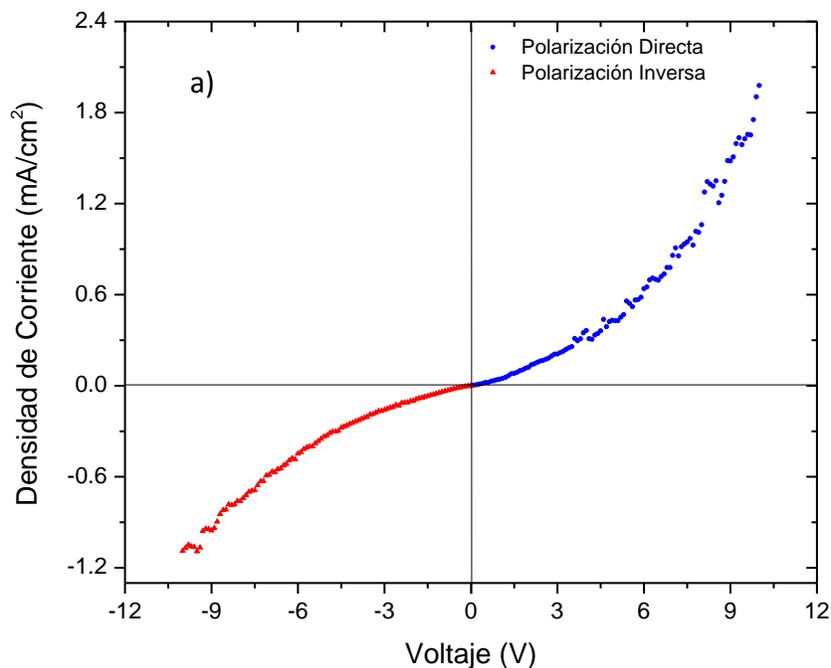


Figura 4-4 Descripción de la convención empleada para definir la polarización directa.

El proceso consistió en realizar primero las mediciones $I - V$ del dispositivo en las dos polarizaciones para luego medir la electroluminiscencia. En ambas mediciones se realizó primeramente un "recocido eléctrico" el cual consistió en realizar incrementos de voltaje (pasos de $1 V$) cada 30 segundos. Las mediciones $I - V$ se presentan a continuación.



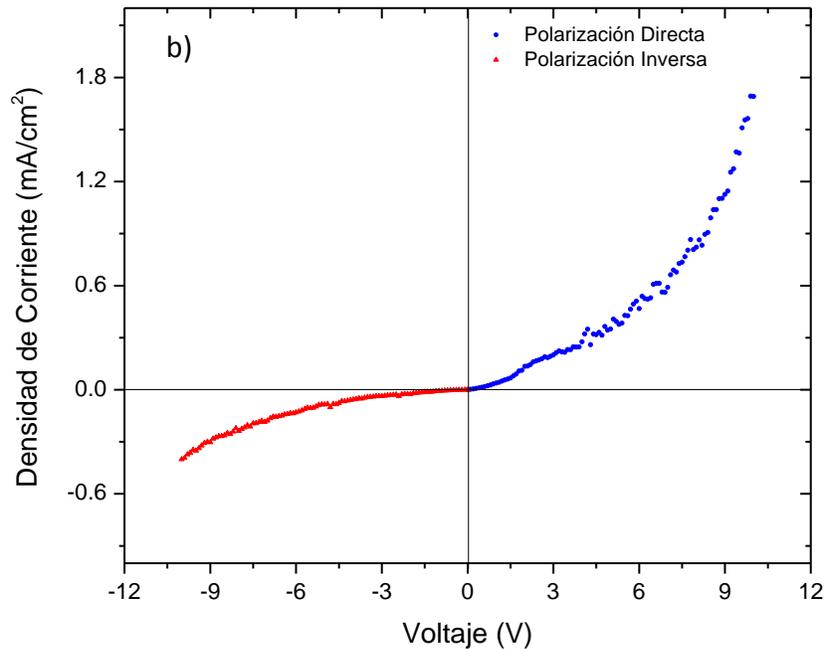


Figura 4-5 Curvas I-V de las muestras a) M3 y b) M4.

Lo primero que podemos notar de las curvas $I - V$ es que cuando el dispositivo es polarizado directamente hay mayor flujo de corriente a diferencia de la polarización inversa. Un diodo ideal permite el paso de corriente en un sola dirección, por lo que estrictamente nuestro dispositivo no es del todo un diodo y tampoco tenemos una unión p-n, debido a que no se realizó ninguna impurificación controlada. Con base en estos resultados se espera que la emisión electroluminiscente se genere con mayor probabilidad cuando el dispositivo es polarizado directamente. Para corroborar esto se realizaron mediciones con ambos tipos de polarización y efectivamente sólo se registró EL en polarización directa. Los espectros registrados se presentan a continuación.

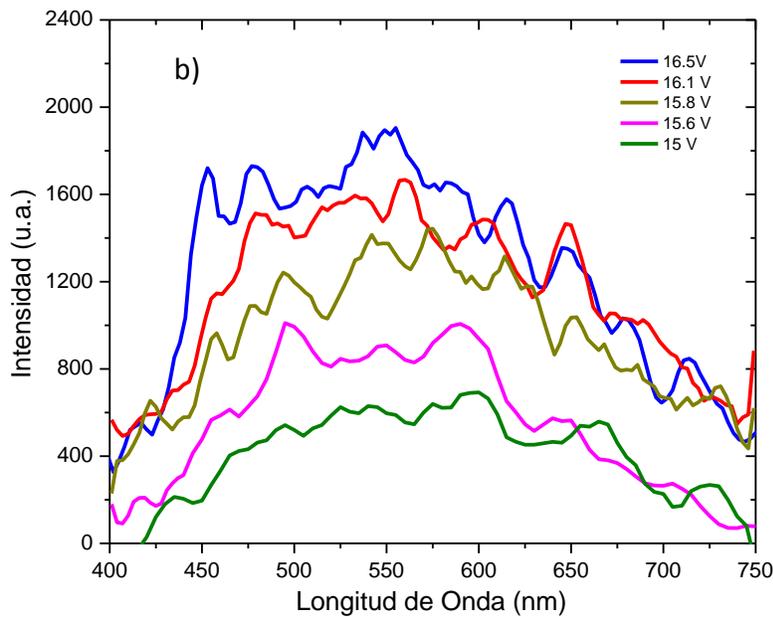
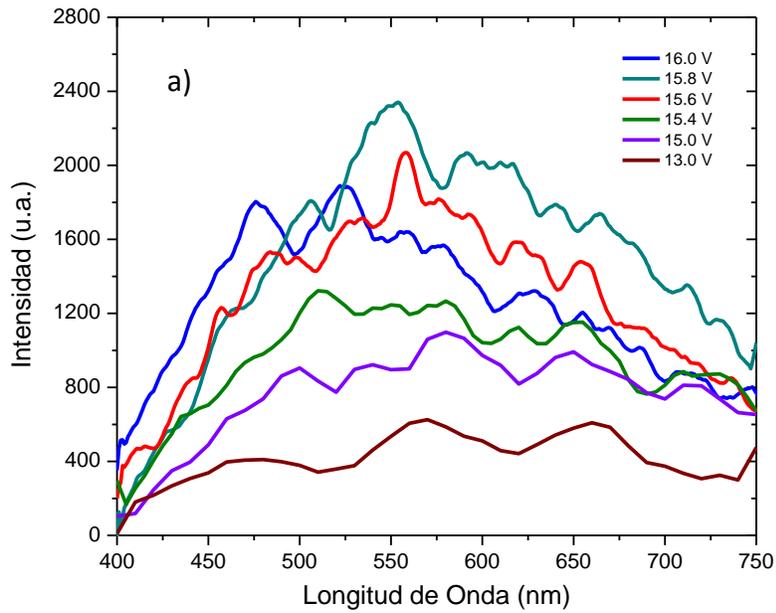


Figura 4-6 Espectros de EL medidos para las muestras a) M3 y b) M4.

De estos espectros podemos observar que todos abarcan gran parte de la región del espectro visible, además de que el máximo en cada uno de estos se encuentra alrededor de 550 nm, lo que tiene como resultado una emisión blanca.

Sin embargo, un hecho fundamental que surge en ambos espectros es que la emisión no presenta una forma definida. Suponiendo que la emisión EL presenta una distribución gaussiana, realizamos un ajuste de curva para tener una idea aproximada de la tendencia de emisión de cada espectro y poder aproximar un máximo (es decir, un pico de emisión). En la Figura 4-7 se presenta un ejemplo del ajuste de curva realizado sobre uno de los espectros de EL de la muestra M4; esto mismo se hizo para todos los espectros. En la Tabla 4-5 se presentan los valores calculados de los ajustes realizados.

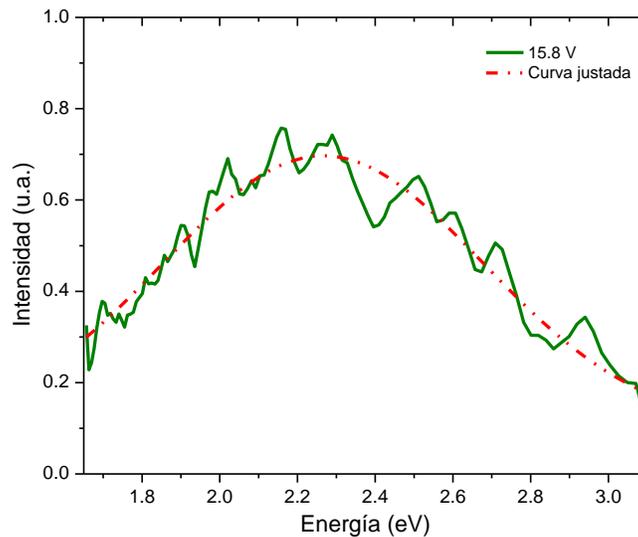


Figura 4-7 Gráfica en la que se muestra un ejemplo del ajuste de curva realizado sobre uno de los espectros de EL de la muestra M4.

Tabla 4-5 Datos obtenidos del ajuste de curvo de los espectros EL y su comparación con los de la PL.					
	Posición del pico de PL	Voltaje aplicado	Posición del pico de EL	σ	FWHM
	[eV]	[V]	[eV]		
M3	2.27	13.0	2.14	0.78	1.85
		15.0	2.15	0.78	1.85
		15.4	2.22	0.75	1.78
		15.6	2.25	0.50	1.17
		15.8	2.19	0.48	1.13
		16.0	2.36	0.48	1.13
M4	2.29	15.0	2.25	0.65	1.53
		15.6	2.32	0.39	0.93
		15.8	2.26	0.41	0.96
		16.1	2.29	0.51	1.22
		16.5	2.33	0.69	1.63

En la siguiente figura se muestran una gráfica con estos valores con el fin de tener una mejor idea de la distribución de los picos de emisión estimados para la EL.

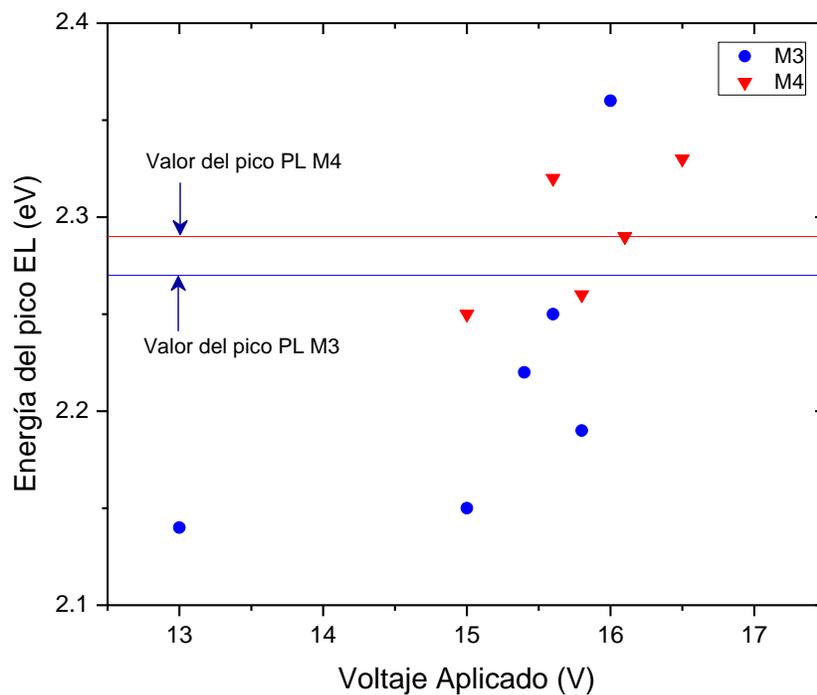


Figura 4-8 Gráfica con la posición de los picos de EL estimados en función del voltaje.

De la Figura 4-8 observamos que el rango de energía en donde oscilan las emisiones EL de la muestra *M3* van de 2.14 a 2.36 eV mientras que para *M4* van de 2.25 a 2.33 eV. En la Figura 4-9 se muestra la comparación entre las gráficas normalizadas de la PL y la EL de las muestras *M3* y *M4*.

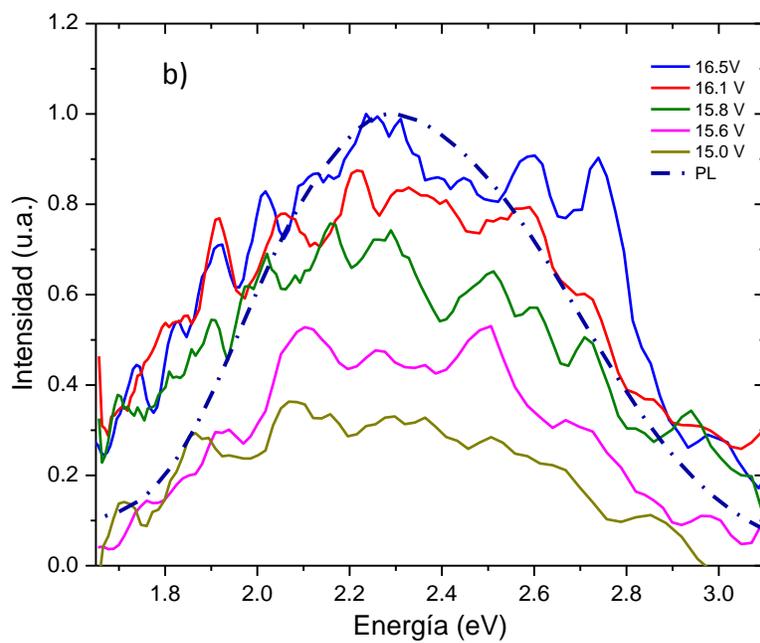
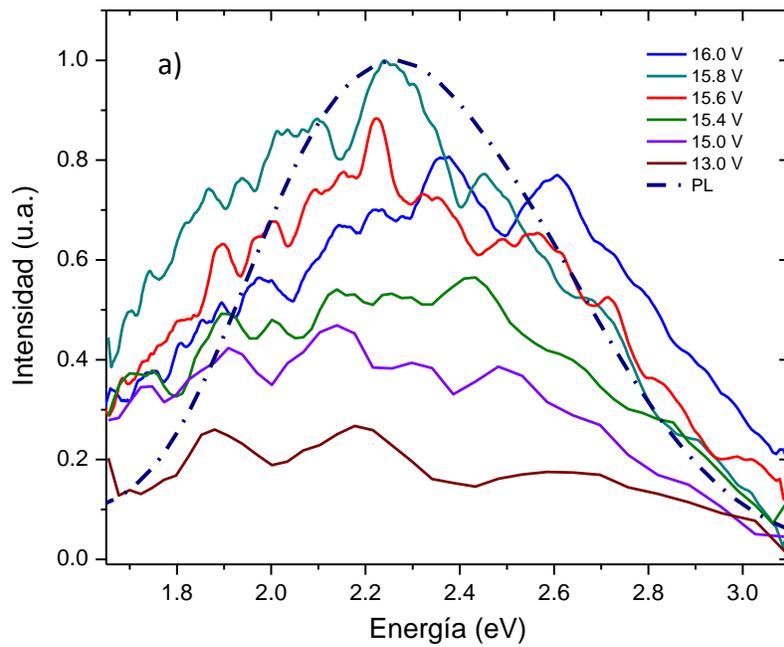


Figura 4-9 Comparación entre los espectro de PL y EL para las muestras a) M3 y b) M4.

Observamos que en general los espectros de EL de ambas muestras son más anchos que el espectro de PL. Junto con la Figura 4-8 se puede apreciar que el

máximo de la emisión de EL se encuentra alrededor del valor del máximo de la emisión de PL. En muchos trabajos se habla de un corrimiento de la EL con respecto a la PL que suele estar bien definido [31], [47]; en nuestro caso, si consideramos los valores en la Tabla 4-5 obtenidos mediante el ajuste de curva, podemos observar que el pico de la EL surge por debajo de la energía del pico de la PL y posteriormente, con el incremento del voltaje aplicado, el pico de EL es emitida a mayor energía que el de la PL. Es decir, en las dos muestras observamos que hay un corrimiento de la emisión electroluminiscente hacia el azul a medida que el voltaje aplicado se incrementa. Físicamente puede ser entendido por el siguiente hecho, al incrementar el voltaje se estimulan niveles de energía más altos así como mayor número de procesos de recombinación radiativa, lo que genera que la EL tenga ese corrimiento y su intensidad aumente. Además, lo más importante de la Figura 4-9 es observar que tanto el espectro de PL y EL presentan una forma muy similar, lo que nos sugiere que el mecanismo que domina el efecto de PL es el mismo que domina el proceso de EL. Por lo que comprender el fenómeno que está detrás de uno nos permitiría tener más claro el otro.

Por otro lado, el corrimiento resulta ser muy interesante ya que se podría manipular la longitud de emisión del dispositivo únicamente en función del voltaje aplicado.

5 Discusión de Resultados.

En el capítulo anterior presentamos los resultados perfilométricos de los contactos de aluminio depositados, las propiedades ópticas y espesor de la capa activa ($nc - Si/SiN_x:H$) y sus propiedades fotoluminiscentes. Del mismo modo mostramos las características electroluminiscentes del dispositivo construido que es el objetivo principal de estudio en este trabajo. Es necesario e indispensable conocer los procesos físicos que están ocurriendo dentro del dispositivo con el objetivo de comprender y mejorar los futuros estudios que sabemos pueden hacerse.

5.1 Descripción de los modelos sobre la PL.

Existen varios modelos que han sido propuestos para explicar la PL observada de los nanocristales de silicio; entre ellos destacan el *efecto de confinamiento cuántico* (QCE, por sus siglas en inglés) que se hace presente sobre ellos [18]. La particularidad que presenta esta teoría es que sólo considera el volumen o tamaño de los nanocristales presentes en la película.

En términos generales, un sistema confinado es aquel en el que la partícula (en este caso un electrón y/o un hueco) es retenida en un pozo de potencial delimitado por barreras de potencial. Los efectos de confinamiento cuántico surgen cuando las dimensiones del confinamiento son del orden del periodo de la longitud de onda de la partícula confinada. En estos sistemas la energía de los estados electrónicos disponibles aumenta con el grado de confinamiento y, como era de esperarse, se encuentra cuantizada.

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mR^2} \quad \text{Ecuación 5-1}$$

donde n es el número cuántico principal, \hbar la constante de Planck, m la masa de la partícula y R es el ancho del pozo dentro del cual la partícula está confinada. Debemos tener en cuenta que los efectos de confinamiento cuántico son sólo significativos para sistemas en los que el *radio de Bohr* del excitón es del orden de, o mayor que, el tamaño del sistema confinado. En un semiconductor la consecuencia inmediata del QCE es un aumento en la energía del band-gap y un

incremento asociado a la probabilidad de transferencia radiativa. Tres categorías distintas de confinamiento pueden ser identificadas y son las siguientes: *fuerte*, *media o moderada* y *débil*, cada una de acuerdo al tamaño relativo entre el radio de Bohr y el tamaño del pozo de potencial (R). Primero, en el régimen del *confinamiento débil* el radio R es menor que el radio de Bohr del excitón en bulto a_B . El régimen de *confinamiento medio o moderado* surge cuando el radio de Bohr excitónico y el tamaño del cúmulo son similares y $a_h < R < a_e$ (donde a_h y a_e son los radios de Bohr del hueco y electrón libres, respectivamente). El *confinamiento fuerte* aparece cuando $R < a_B$ y $R < a_e, a_h$. En este caso los niveles de energía se vuelven discretos en lugar de bandas. Los radios del electrón, del hueco y del excitón se definen como:

$$\begin{aligned} a_e &= \frac{4\pi\hbar^2\epsilon_r\epsilon_0}{m_e^*e^2} \\ a_h &= \frac{4\pi\hbar^2\epsilon_r\epsilon_0}{m_h^*e^2} \\ a_B &= \frac{4\pi\hbar^2\epsilon_r\epsilon_0}{\mu e^2} \end{aligned} \quad \text{Ecuación 5-2}$$

donde m_e^* y m_h^* son la masa efectiva del electrón y del hueco, respectivamente, μ es la masa reducida y ϵ_r la permitividad relativa. En el régimen de confinamiento débil el término de energía dominante es el término de Coulomb produciéndose una cuantización en la energía. Así, el cambio en la energía del estado de energía más bajo es

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2\pi^2}{2M\bar{R}^2} \quad \text{Ecuación 5-3}$$

donde M es la masa del excitón dada por $M = m_e^* + m_h^*$. En el caso del confinamiento fuerte el término de Coulomb resulta ser pequeño y puede ser despreciado. Los electrones y los huecos pueden ser ahora considerados como partículas independientes, es decir, no se forman excitones; por lo que el cambio en la energía es ahora

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu\bar{R}^2} \quad \text{Ecuación 5-4}$$

donde la masa excitónica es remplazada ahora por la masa reducida. Por último, para cúmulos muy pequeños hay una gran diferencia entre la masa efectiva del electrón y el hueco, mucho más pesado. Por lo que se puede remplazar la masa reducida μ por m_e^* , haciendo que ahora los electrones sean los que se encuentren confinados y los huecos interactúen a través del potencial de Coulomb.

$$\Delta E \approx \frac{h^2 \pi^2}{2m_e^* R^2} \quad \text{Ecuación 5-5}$$

Estas suposiciones son las primeras aproximaciones que se sugirieron para modelar los efectos del confinamiento cuántico sobre nanocúmulos semiconductores, desde las primeras propuestas por Efros y Efros [48] varios modelos más se han sugerido agregando refinamientos. Uno de estos es el propuesto por Brush y Kayanuma quienes propusieron un modelo para la energía en función de una estrecha relación con el tamaño de los nanocúmulos y con el band-gap; dicha propuesta se presenta a continuación [49], [50].

$$E(R) = E_g + \frac{h^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786e^2}{\epsilon_r R} + 0.284 E_R \quad \text{Ecuación 5-6}$$

donde E_R es la energía de Rydberg para el semiconductor en bulto.

$$E_R = \left(\frac{13.606m_0}{\epsilon_r^2 \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)} \right) eV \quad \text{Ecuación 5-7}$$

$1.786e^2/\epsilon_r R$ es el término de Coulomb y $0.284E_R$ da la energía de correlación espacial y es una corrección menor. La particularidad que tiene este método es que es conocido para estimar el valor de la energía $E(R)$, particularmente para cúmulos pequeños en el rango de 20 Å.

Hasta aquí sólo se han descrito las primeras teorías que involucran una relación entre la energía correspondiente a la emisión de los nanocúmulos con su tamaño. Sin embargo resultan ser en gran medida insuficiente para explicar el

ancho espectral. Una de las primeras aproximaciones que intenta ajustar el corrimiento del pico así como su ancho de emisión basándose en QCE viene dada por Trwoga y Kenyon considerando trabajos anteriores [50]. La hipótesis fundamental sobre la que se desarrolla dicho modelo es suponiendo que la mayor parte de la contribución en la PL es por la recombinación radiativa de los excitones confinados. Partiendo del antiguo trabajo de Liftshitz [51], Chen realizó un estudio junto a datos experimentales sobre la distribución del tamaño de nanocúmulos [52]. Este trabajo supone una distribución normal para el tamaño de los cúmulos (P_d) dada por:

$$P_d = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{\left(-\frac{(d-d_0)^2}{2\sigma^2}\right)} \quad \text{Ecuación 5-8}$$

donde d es el diámetro de los cúmulos y σ la desviación estándar. Considerando el hecho básico que establece el QCE sobre la relación entre la energía PL y el tamaño del nanocúmulo, Chen et al. derivaron una relación para el espectro PL con cúmulos confinados; dicha relación toma en cuenta el incremento de pares electrón-hueco y el incremento del tamaño. La ecuación viene dada como sigue.

$$P(\Delta E) = \frac{K}{\Delta E^3} e^{\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{d_0}{\sigma}\right)\left[\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta E}\right)^{\frac{1}{2}}-1\right]\right)} \quad \text{Ecuación 5-9}$$

donde K es una constante de normalización. Trwoga emplea esta ecuación para proponer que el espectro fotoluminiscente $S(\Delta E)$ puede ser representado como:

$$S(\Delta E) \approx P(\Delta E) \cdot f(\Delta E) \quad \text{Ecuación 5-10}$$

con $f(\Delta E)$ llamada fuerza de oscilador; en su trabajo describe una aproximación considerando que los cúmulos son únicamente esféricos y sugiere que el ancho de la PL está fuertemente dominado por la dispersión de los tamaños de los nanocúmulos [50]. Tal aproximación sugiere que $f(\Delta E) \approx 0.15 \cdot \Delta E^{2.25}$; por lo tanto:

$$S(\Delta E) \approx 0.15 \cdot \Delta E^{2.25} \cdot \frac{K}{\Delta E^3} \cdot e^{\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{d_0}{\sigma}\right)\left[\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta E}\right)^{1/2}-1\right]\right)} \quad \text{Ecuación 5-11}$$

En años más recientes el modelo de QCE ha sido extendido para incluir PL de estados de superficie [53] y más aún, incluir el efecto PL debido a la interfaz entre los nanocristales y la matriz que los contiene [54]. Para involucrar los estados de superficie, se debe tener presente que varias transiciones electrónicas pueden ocurrir para originar la PL de los nanocristales de silicio, como se muestra en la Figura 5-1. Islam et al. propusieron que las fotocargas son generadas dentro de los cúmulos durante la excitación y una proporción de éstas termalizará a estados de superficie (camino c); posteriormente las cargas relajadas se recombinan en estados fundamentales dando como resultado PL (camino d) tal como se muestra en la Figura 5-1 [53]. Aquí Islam desprecia la contribución de transiciones directas debido a que la probabilidad de transición de la banda de conducción a la banda de valencia (camino b) es menor que a través de estados de superficie. Puesto que el silicio es un material de band-gap indirecto, esto podría ser una descripción adecuada.

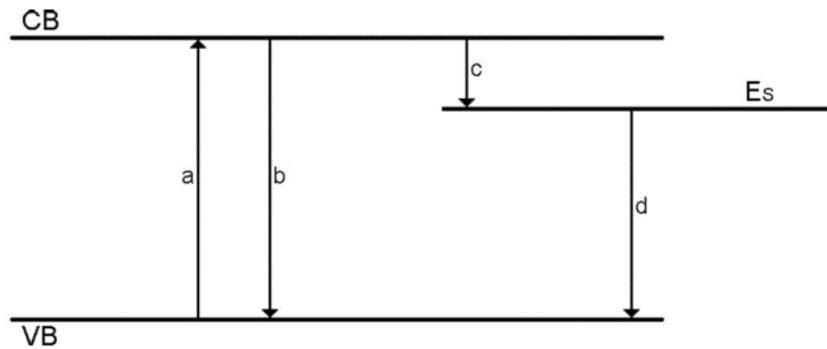


Figura 5-1 Esquema de las transiciones de superficie que ocurren durante el proceso de PL en un semiconductor [53].

La intensidad de PL para un nivel de energía es proporcional tanto a la población de estados de superficie ocupados (N_L) como a las cargas fotoexcitadas (N_V) generadas dentro del nanocúmulo. Islam supone que la cantidad de estados de superficie es proporcional al número de átomos de superficie y por lo tanto al área superficial del nanocúmulo, entonces la contribución de los estados superficiales resulta ser:

$$N_L \sim r^2$$

Ecuación 5-12

Luego, suponiendo que al menos un átomo en el cristal contribuye a la emisión de la luz.

$$N_V \sim r^3 \quad \text{Ecuación 5-13}$$

Las fotocargas dentro del nanocúmulo son relajadas a estados de superficie y se recombinan radiativamente. Como la tasa de transición de una carga excitada a estados de superficie localizados es proporcional al producto del número de fotocargas excitadas y el número de estados de superficie vacíos disponibles, la población (N_s) de fotocargas en estados de superficie participando en la PL es proporcional al producto

$$N_s = N_L \cdot N_V \sim r^5 \quad \text{Ecuación 5-14}$$

Por lo que la PL se vuelve proporcional a N_s ; es decir, $PL \sim r^5$ [18].

Otra teoría que se ha planteado clásicamente para la descripción de la PL en nitruro de silicio amorfo es la *teoría de colas de banda*. Este modelo supone que el espectro de emisión es controlado por la distribución de estados de cola de banda localizados y que las cargas excitadas termalizan hacia estados vecinos con la menor energía antes de recombinarse y generar la emisión de un fotón. La luminiscencia por cola de bandas se ha reportado no sólo para a-Si (silicio amorfo) sino también para varios compuestos de silicio amorfo [55]-[58]. Dunstan propone que el espectro de emisión puede ser aproximado partiendo de la suposición de una disminución exponencial en la densidad de estados disponibles para excitación óptica (par electrón-hueco) [59].

$$\Phi_{PL}(E_g - E) \sim e^{(-\beta_L E)} \cdot (1 - e^{(-\beta_L E)})^N \quad \text{Ecuación 5-15}$$

donde E es la energía por debajo del gap (E_g). En pocas palabras, la Ecuación 5-15 resulta del producto de estados excitables y la probabilidad de emisión. Entre las suposiciones que Dunstan toma es que permite la termalización entre $N+1$ estados vecinos y sugiere una luminiscencia de los estados más bajos con energía E debajo del gap óptico E_g . Dunstan definió una β_L que depende linealmente de la pendiente de la cola de absorción (que presenta una forma exponencial) [59]. Por otro lado, estructuras de banda simétricas revelan que

$\beta_L \approx \frac{1}{2E_U}$ (donde E_U es la energía de Urbach). Al igual que Dunstan, varios autores atribuyen que el espectro resultante por cola de bandas genera un hombro con decaimiento exponencial debido a la distribución de estados por debajo del gap [18], [60].

Siguiendo la Ecuación 5-11 y la Ecuación 5-15 de los modelos sugeridos por Trwoga y Dunstan, respectivamente, realizamos la aproximación de los datos obtenidos experimentalmente para la PL y que se presentan en la Figura 5-2.

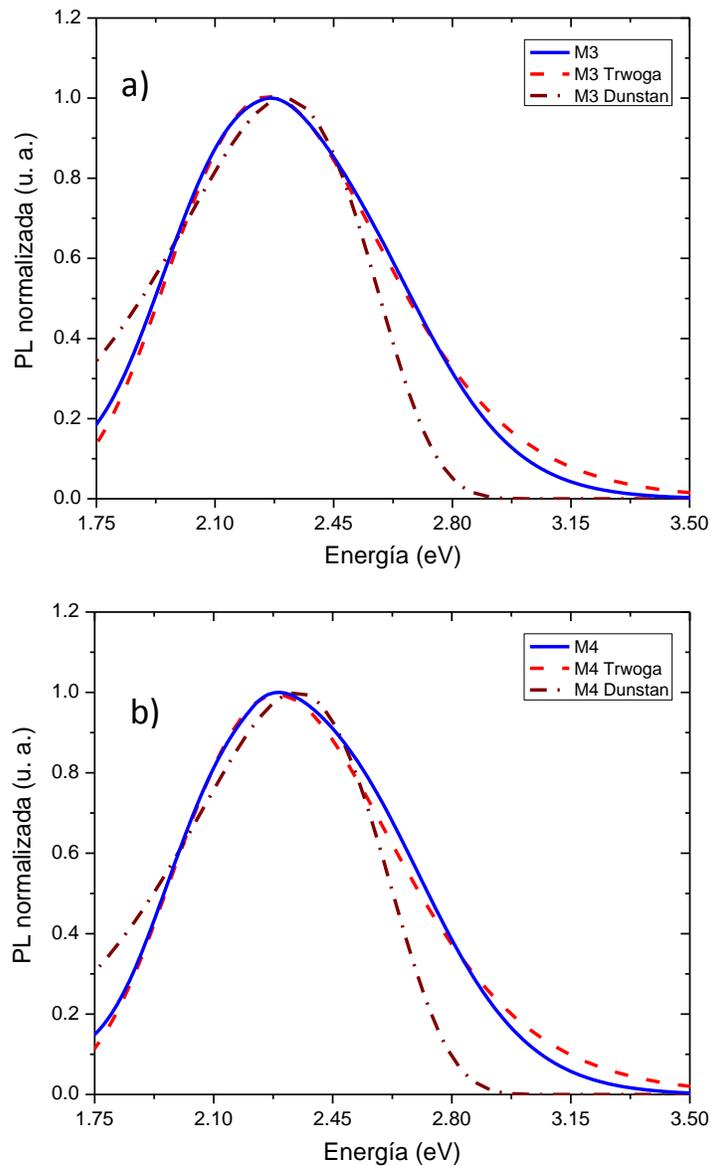


Figura 5-2 Comparación entre los espectros teóricos de los modelos de Trwoga y Dunstan con los valores experimentales para las muestras a) M3 y 4) M4.

Del modelo de Trwoga (Ecuación 5-11) empleamos el valor de σ obtenido de la PL de cada muestra y por tanto podemos determinar el tamaño de los nanocristales (d), así como la constante de normalización (K). Por otro lado del modelo de Dunstan es posible obtener un valor de E_g , β y N . Estos se presentan en la Tabla 5-1.

Tabla 5-1 Datos obtenidos a partir de cada modelo.			
Modelo	Ecuación	M3	M4
Trwoga	$S(\Delta E) \approx 0.15 \cdot \Delta E^{2.25} \cdot \frac{K}{\Delta E^3} \cdot e\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{d_0}{\sigma}\right)\left[\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta E}\right)^{1/2} - 1\right]\right)$	$d = 4.8 \text{ nm}$ $K = 12.4$	$d = 4.6 \text{ nm}$ $K = 12.4$
Dunstan	$\Phi_{PL}(E_g - E) \sim e^{(-\beta_L E)} \cdot (1 - e^{(-\beta_L E)})^N$	$E_g = 3.50 \text{ eV}$ $\beta_L = 0.145 \text{ eV}$ $N = 65$	$E_g = 3.53 \text{ eV}$ $\beta_L = 0.145 \text{ eV}$ $N = 65$

En la Tabla 4-2 encontramos los valores de energía para los máximos de cada espectro, las muestras M3 y M4 presentan un pico PL en 2.27 y 2.29 eV respectivamente, los cuales se encuentran en la región verde-amarillo del espectro visible. Además, como podemos observar (Figura 4-2) el ancho espectral cubre todo el espectro visible por lo que la emisión PL de estas muestras es blanca. De la Figura 5-2 el modelo que se ajusta mejor a la PL medida corresponde al modelo de Trwoga, el cual describe el proceso de PL a partir de la presencia de nanocúmulos de silicio y por el efecto de confinamiento cuántico sobre éstos; además, el tamaño promedio estimado para los nanocristales presentes en la película de nitruro es de 4.7 nm (empleando los valores de Tabla 5-1). Mientras que suponer que la PL pueda estar dominada por efecto de colas de banda nos conduce a un espectro simulado que se separa mucho del espectro medido, pero tampoco podemos asumir que no tenga nada que ver, lo que podemos pensar es que también tiene una contribución pero en menor medida y que sería tema de otro estudio.

El flujo de H_2 tiene también un papel importante dentro del proceso PL y es que al estar presente en la reacción es de esperarse que la película de nitruro de silicio tenga un cierta cantidad de hidrógeno. Su desempeño dentro de ésta es importante debido a que es el agente que permite pasivar la película, así como

la superficie mediante enlaces $Si - H$ con muy buena eficiencia [61]–[63]. Es por esto que podemos tener certeza que la razón entre los flujos de diclorosilano y amoniaco juegan un papel determinante en las propiedades ópticas de la película de nitruro de silicio [63]. Y es que el aumento de diclorosilano tiene como consecuencia un aumento de silicio en el plasma. Por lo tanto, sugerimos un aumento de nanocúmulos de silicio en la película. En la última muestra *M4* hay una ligera disminución en la PL así como un ligero corrimiento del pico de emisión (Figura 4-1). También notemos que hemos aumentado el flujo de hidrógeno siendo el más alto de todas las muestras. Este cambio generado en la PL podría ser debido a un incremento en el bombardeo iónico de la superficie al aumentar el flujo de hidrógeno, por lo que hay un incremento en los sitios de nucleación de Si para la formación de nanocúmulos por lo que su tamaño promedio podría reducirse, generando el ligero corrimiento. La disminución de la intensidad PL también podría relacionarse con un incremento en el bombardeo iónico de la superficie pues pueden quedar un mayor número de enlaces sueltos que aumentan la probabilidad de que haya mecanismos de recombinación no radiativa en el material. También se ha considerado que el bombardeo iónico con argón puede generar defectos que afecten la PL [61], [64].

Ahora veamos la interpretación física del corrimiento del pico de emisión. Como se mencionó anteriormente, el QCE describe un corrimiento del pico de emisión con la variación del tamaño de los nanocúmulos. Por lo que es viable pensar que ese corrimiento en todas las muestras es efecto de este hecho. Cuando el flujo de diclorosilano es de 5 sccm la emisión es en el azul con muy poca diferencia entre la energía de emisión de las dos muestras *M1* y *M2*, y recordemos que el flujo de amoniaco se mantuvo constante para todas las muestras. De modo que al aumentar el flujo de diclorosilano a 7 sccm generamos mayor cantidad de silicio disponible para enlazarse y aumentar el tamaño o la cantidad de nanocristales. Hasta aquí nuestros resultados se mantienen en concordancia con resultados ya reportados en la literatura, donde el modelo de QCE suele ajustar mejor dichos resultados [61]. De modo que también podemos inferir que el hecho de disminuir la cantidad de diclorosilano, aparte de disminuir el tamaño de los nanocúmulos, genera una disminución en la población de nanocristales, por lo que la emisión por confinamiento cuántico se ve disminuida. Si consideramos el valor del tamaño estimado de los nanocristales obtenidos aquí (4.7 nm aproximadamente) observamos que este valor queda dentro del rango que diversos trabajos ya han reportado y medido directamente (por TEM o HRTEM) siendo menores a 10 nm, [61], [65], [66].

Por lo tanto, hasta aquí y como en muchos otros trabajos, nuestros resultados sugieren que la PL en nuestras muestras está afectada por QCE mediante la presencia de nanocristales de silicio. Por tanto lo próximo por hacer sería realizar mediciones de HRTEM para tener una estadística de los nanocúmulos en películas de nitruro de silicio con los mismos parámetros aquí obtenidos y observar el cambio de población, tamaño promedio, su efecto en la PL y sobre todo, la correlación entre el tamaño estimado con el medido.

5.2 Mecanismos de transporte de carga para la generación de EL.

A pesar de que existen muchos trabajos publicados sobre las propiedades PL de *Si-nc*, sólo pocos grupos de trabajo han reportado características electroluminiscentes de éstos. En el proceso electroluminiscente hay un mecanismo de transporte de carga que surge para poder generar la EL y resulta indispensable conocer su comportamiento. Se reportan principalmente dos mecanismos de transporte de carga en materiales de nitruro de silicio y son las siguientes: emisión de Frenkel-Poole y tunelamiento de Fowler-Nordheim.

El *efecto Frenkel-Poole*, también comúnmente llamado efecto Schottky interno o efecto de emisión termoiónica de campo mejorada, surge como consecuencia de una excitación térmica de los electrones o huecos atrapados por acción del campo. Describe cómo los electrones pueden moverse lentamente a través de un aislante. Los electrones generalmente son atrapados en estados localizados, sin embargo, en algunas ocasiones estos adquieren energía debido a fluctuaciones térmicas aleatorias que les permite escapar de dichos estados y moverse a la banda de conducción. Alcanzado este punto, los electrones tienen la posibilidad de moverse a través del cristal por un breve tiempo antes de relajarse a un estado localizado. Frenkel-Poole describen cómo el campo eléctrico suministra parte de la energía que necesitan los electrones para escapar de las trampas, haciendo que ahora ya no requieran tanta fluctuación térmica para escapar y, por lo tanto, la probabilidad de moverse aumenta. La ecuación de Frenkel-Poole para describir este fenómeno es [67]:

$$J \propto E \cdot \exp\left(-\frac{e\left[\phi_B - \sqrt{\frac{eE}{\pi\epsilon_0\epsilon_r}}\right]}{k_B T}\right) \quad \text{Ecuación 5-16}$$

donde E es el campo, e la carga elemental, ϵ_0 la permitividad en el vacío, ϵ_r la permitividad relativa, ϕ_B el ancho de barrera, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. En función del voltaje (V) y la temperatura (T) puede ser escrita como:

$$J \propto V \exp\left(+\frac{2a\sqrt{V}}{k_B T} - e\left(\frac{\phi_B}{k_B T}\right)\right) \quad \text{Ecuación 5-17}$$

con $a = \sqrt{e/4\pi\epsilon_0\epsilon_r d}$, d el espesor del aislante (en este caso de la película de nitruro de silicio) y e la carga elemental.

Por otro lado, la *emisión de campo de Fowler-Nordheim* (FN) o emisión por tunelamiento es un fenómeno mecánico-cuántico muy bien conocido que involucra el tunelamiento de electrones a través de una barrera de superficie debido a la aplicación de un campo eléctrico intenso externo. Normalmente, en campos intensos del orden de 10^8 V/m (por debajo de la ruptura eléctrica), la barrera de potencial en las superficies de los metales y semiconductores se vuelve usualmente muy delgada por lo que da lugar a la emisión de campo de electrones como consecuencia del efecto túnel. Se han realizado muchas investigaciones en torno a este fenómeno y algunas características que han emergido de estas investigaciones son las siguientes [68]:

- El efecto FN aumenta con el incremento de concentración de electrones en materiales en bulto.
- FN aumenta con el incremento del campo eléctrico.
- FN Oscila con el espesor de la película para sistemas de confinamiento cuántico.
- Para varios tipos de superredes de diferentes materiales, la FNEF muestra oscilaciones compuestas con diferentes parámetros del sistema.

La siguiente ecuación describe este fenómeno para la densidad de corriente [67]:

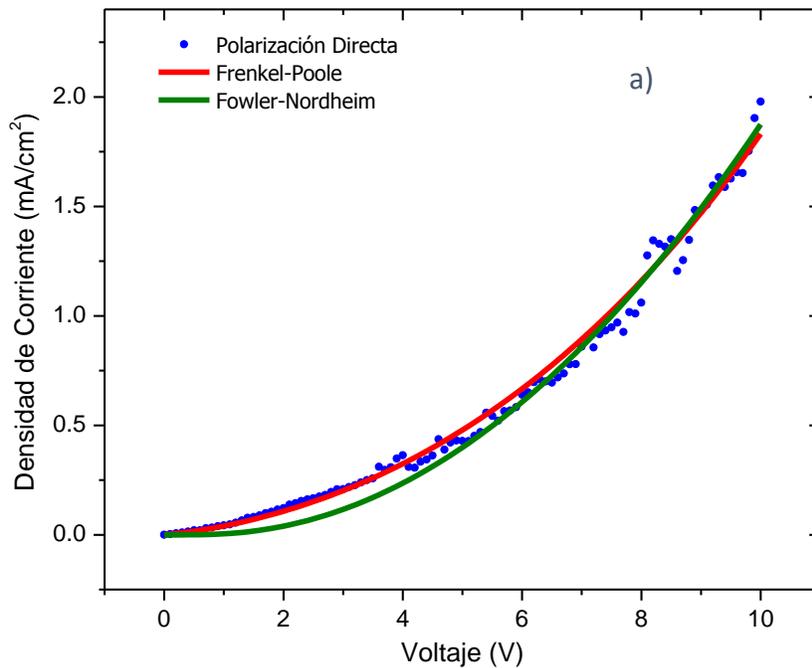
$$J \propto E^2 \cdot \exp\left(-\frac{4\sqrt{2}m^*(e\phi_B)^{3/2}}{3e\hbar E}\right) \quad \text{Ecuación 5-18}$$

Donde E es el campo, e la carga elemental, ϕ_B el ancho de barrera, m^* es la masa efectiva y \hbar es la constante de Planck. En función del voltaje (V) y la temperatura (T) puede ser escrita como [67]:

$$J \propto V^2 \cdot \exp\left(-\frac{b}{V}\right) \quad \text{Ecuación 5-19}$$

b es una constante que en principio tiene estrecha relación con ϕ_B , m^* y e .

Tomando las expresiones para la densidad de corriente en cada modelo, podemos realizar una aproximación que nos permita conocer el mecanismo predominante en nuestro dispositivo. Tomamos la Ecuación 5-17 y Ecuación 5-19 y a partir de los datos reportados para ϵ_r en nitruro de silicio (entre ~ 7.5 y ~ 11.7 [69]) realizamos el ajuste de datos hasta encontrar el mejor acoplamiento entre los datos medidos y los teóricos. Los resultados se presentan en la Figura 5-3.



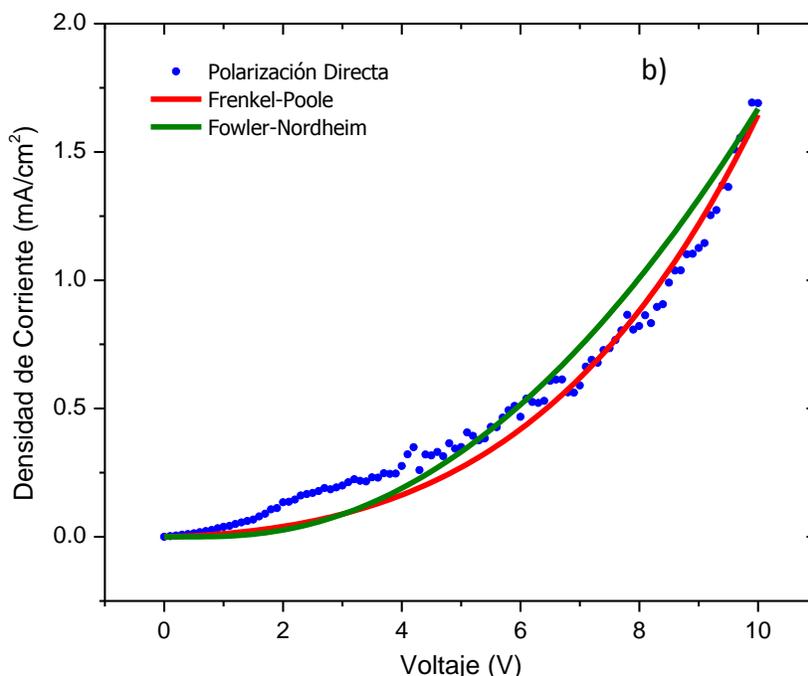


Figura 5-3 Comparación entre los modelos teóricos con los experimentales de las curvas I-V de a) M3 y b) M4.

Lo valores que determinamos para la constante b a partir del ajuste en la Ecuación 5-19 fueron $b = 1.6 V$ y $b = 2.3 V$, considerando valores de ϵ_r de algunas publicaciones así como los otros parámetros [70]-[73]. En la Figura 5-3 podemos notar que para la región por debajo de los 6 volts, la curva obtenida por el modelo de Frenkel-Poole se aproxima mejor en esa zona e incluso en el resto de la curva $I - V$. Por otro lado, cuando vamos después de los 6 V los dos modelos se ajustan a los valores experimentales. Por lo que Frenkel-Poole tiende a dominar a bajos voltajes, tal como algunos más han reportado [69]. Otro aspecto que debe considerarse es que se ha reportado un posible dominio de un modelo sobre otro en función de la temperatura; particularmente se ha encontrado que Frenkel-Poole tiene mejor ajuste con los datos a altas temperaturas mientras que Fowler-Nordheim dan mejor resultado a bajas temperaturas [71]. Sin embargo esto requerirá de mediciones $I - V$ en función de la temperatura en el futuro.

Recordando los espectros de EL (Figura 4-6) notamos que las primeras emisiones ocurren después de suministrar los 10 V. Bajo este hecho y bajo la premisa de que Frenkel-Poole describe el transporte de carga, podríamos pensar que la energía de las trampas es muy grande impidiendo que la mayoría de los electrones escapen y puedan dar origen a procesos de recombinación. De modo

que al incrementar el voltaje sobre la película de nitruro de silicio lo que hacemos en realidad es aumentar el campo eléctrico en éste, el cual a su vez proporciona parte de la energía necesaria para que los electrones puedan escapar de esos estados.

6 Conclusiones.

Se construyó un dispositivo electroluminiscente formado por una capa activa compuesta de nanocristales de silicio embebidos en nitruro de silicio sobre vidrio recubierto con ITO mediante PECVD y con contactos de aluminio.

Se obtuvieron películas de $(nc - Si/SiN_x)$ mediante una serie de depósitos que primeramente mostraron buenas propiedades PL como son intensidad y sobre todo, PL en la región del espectro visible. Las muestras depositadas con mayor flujo de diclorosilano e hidrogeno (7 sccm de DCS) presentan un espectro más ancho en comparación con las otras muestras (5 sccm de DCS) y abarca toda la región visible del espectro electromagnético haciendo que la emisión resultante sea blanca.

Se obtuvo buen depósito de las películas de $(nc - Si/SiN_x)$ sobre el ITO al observar que sus propiedades PL y EL resultan ser muy similares. Se obtuvieron contactos metálicos con buena adherencia sobre el ITO y la película de $(nc - Si/SiN_x)$, permitiendo que fuese posible colocar sobre ellos unas puntas para suministrar el voltaje e inducir la electroluminiscencia sin dañarlos.

Mediante la simulación de la PL por los modelos de *efecto de confinamiento cuántico (QCE)* y de *estados de colas de banda*, atribuimos la PL de las muestras a un efecto de QCE al predecir y ajustarse al espectro medido de cada una de las muestras con emisión blanca. Este mismo modelo predice un tamaño promedio de los nanocristales dentro del nitruro alrededor de 4.5 nm y 4.7 nm , valores que se encuentran dentro del rango ya reportado ($< 10\text{ nm}$).

Se encontró que la densidad de corriente de los dispositivos es más favorable (mayor y creciente) en una determinada polarización (polarización directa como aquí se definió). Al igual que en la PL, los espectros de EL cubrieron gran parte del espectro visible, por lo que la emisión EL obtenida para estos dispositivos fue blanca, la cual era posible apreciar a simple vista. Existe un corrimiento del pico de EL hacia el azul a medida que se incrementa el voltaje. Basados en la similitud de los espectros PL y EL, atribuimos que el origen físico de ambas es el mismo: por la presencia de los nanocristales de silicio. Por otro lado, de la simulación de los mecanismos de transporte de carga sugerimos que nuestro dispositivo es

mejor descrito por el modelo de Frenkel-Poole referido a estados localizados (trampas) al encontrarse un mejor ajuste con la curva $I - V$.

7 Referencias.

- [1] J. Trifunovic, J. Mikulovic, Z. Djurisc, M. Djuric, and M. Kostic, "Reductions in electricity consumption and power demand in case of the mass use of compact fluorescent lamps," *Energy*, vol. 34, no. 9, pp. 1355–1363, 2009.
- [2] J. R. Brodrick, "Energy Savings Potential of Solid-State Lighting in General Illumination Applications 2010 to 2030," *Energy*, no. February, pp. 1–54, 2010.
- [3] U. S. D. of Energy and U. S. D. of Energy, "Solid-State Lighting Research and Development: Multi-Year Program Plan - April 2013," no. April, p. 89, 2013.
- [4] L. Pavesi and G. Guillot, *Optical Interconnects*, vol. 119. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [5] X. M. Wu, L. J. Zhuge, N. Y. Tang, C. N. Ye, Z. Y. Ning, W. G. Yao, Y. M. Dong, and Y. H. Yu, "Strong green electroluminescence from silicon based oxide films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 154, no. 1, pp. 82–87, May 2002.
- [6] M. E. Castagna, S. Coffa, M. Monaco, L. Caristia, A. Messina, R. Mangano, and C. Bongiorno, "Si-based materials and devices for light emission in silicon," *Phys. E, Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 16, pp. 547–553, 2003.
- [7] L. Dal Negro, J. H. Yi, J. Michel, L. C. Kimerling, S. Hamel, A. Williamson, and G. Galli, "Light-Emitting Silicon Nanocrystals and Photonic Structures in Silicon Nitride," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 12, no. 6, pp. 1628–1635, 2006.
- [8] J. Barreto, M. Perálvarez, J. Antonio Rodríguez, A. Morales, M. Riera, M. López, B. Garrido, L. Lechuga, and C. Dominguez, "Pulsed electroluminescence in silicon nanocrystals-based devices fabricated by PECVD," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 38, pp. 193–196, 2007.
- [9] D. Li, F. Wang, C. Ren, and D. Yang, "Improved electroluminescence from silicon nitride light emitting devices by localized surface plasmons," *Opt. Mater. Express*, vol. 2, no. 6, p. 872, 2012.
- [10] R. Huang, J. Song, X. Wang, Y. Q. Guo, C. Song, Z. H. Zheng, X. L. Wu, and P. K. Chu, "Origin of strong white electroluminescence from dense Si nanodots embedded in silicon nitride," *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 4, p. 692, 2012.
- [11] S. Anwar, M. Y. A. Raja, S. Qazi, and M. Ilyas, *Nanotechnology for Telecommunications*. Florida, United States: CCR Press: Taylor & Francis Group, 2010.
- [12] K. D. Sattler, *Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots*.

Florida, United States: CRC Press: Taylor & Francis Group, 2011.

- [13] D. J. DiMaria, J. R. Kirtley, E. J. Pakulis, D. W. Dong, T. S. Kuan, F. L. Pesavento, T. N. Theis, J. a. Cutro, and S. D. Brorson, "Electroluminescence studies in silicon dioxide films containing tiny silicon islands," *J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 1984, pp. 401–416, 1984.
- [14] A. El Amrani, I. Menous, L. Mahiou, R. Tadjine, A. Touati, and A. Lefgoum, "Silicon nitride film for solar cells," *Renew. Energy*, vol. 33, no. 10, pp. 2289–2293, 2008.
- [15] J. Yoo, S. K. Dhungel, and J. Yi, "Properties of plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride for the application in multicrystalline silicon solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 12, pp. 5000–5003, 2007.
- [16] T. Creazzo, B. Redding, E. Marchena, J. Murakowski, and D. W. Prather, "Tunable photoluminescence and electroluminescence of size-controlled silicon nanocrystals in nanocrystalline-Si/SiO₂ superlattices," *J. Lumin.*, vol. 130, no. 4, pp. 631–636, 2010.
- [17] A. N. Sorokin, A. A. Karpushin, and V. A. Gritsenko, "Electronic structure of SiN_x," *JETP Lett.*, vol. 98, no. 11, pp. 709–712, 2014.
- [18] N. Hafsi, H. Bouridah, M. R. Beghou, and H. Haoues, "Photoluminescence from silicon nanocrystals embedded in silicon nitride fabricated by low-pressure chemical vapor deposition followed by high-temperature annealing," *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 6, p. 063105, 2015.
- [19] Y. Q. Wang, Y. G. Wang, L. Cao, and Z. X. Cao, "High-efficiency visible photoluminescence from amorphous silicon nanoparticles embedded in silicon nitride," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 17, pp. 3474–3476, 2003.
- [20] L. Y. Chen, W. H. Chen, and F. C. N. Hong, "Visible electroluminescence from silicon nanocrystals embedded in amorphous silicon nitride matrix," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, pp. 1–3, 2005.
- [21] A. Rodriguez-Gómez, A. García-Valenzuela, E. Haro-Poniatowski, and J. C. Alonso-Huitrón, "Effect of thickness on the photoluminescence of silicon quantum dots embedded in silicon nitride films," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 23, p. 233102, 2013.
- [22] V. A. Gritsenko and E. E. Meerson, "Thermally assisted hole tunneling at the Au-Si₃N₄ interface and the energy-band diagram of metal-nitride-oxide-semiconductor structures," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 57, no. 4, pp. 2081–2083, 1998.
- [23] N. M. Park, S. H. Jeon, H. D. Yang, H. Hwang, S. J. Park, and S. H. Choi, "Size-dependent charge storage in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 5, p. 1014, 2003.
- [24] Y. Wang, D. Shen, Y. Liu, J. Zhang, Z. Zhang, Y. Liu, Y. Lu, and X. Fan, "Visible photoluminescence of Si clusters embedded in silicon nitride films by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Phys. E, Low-*

- Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 27, no. 1–2, pp. 284–289, 2005.
- [25] N. Koshida and H. Koyama, "Visible electroluminescence from porous silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, no. 3, p. 347, 1992.
- [26] B. Gelloz and N. Koshida, "Electroluminescence with high and stable quantum efficiency and low threshold voltage from anodically oxidized thin porous silicon diode," *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 7, p. 4319, 2000.
- [27] K. S. Cho, N.-M. Park, T.-Y. Kim, K.-H. Kim, G. Y. Sung, and J. H. Shin, "High efficiency visible electroluminescence from silicon nanocrystals embedded in silicon nitride using a transparent doping layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 7, p. 071909, 2005.
- [28] D. Li, J. Huang, and D. Yang, "Enhanced electroluminescence of silicon-rich silicon nitride light-emitting devices by NH₃ plasma and annealing treatment," *Phys. E, Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 41, no. 6, pp. 920–922, May 2009.
- [29] P. Sansoni, L. Mercatelli, and A. Farini, *Sustainable Indoor Lighting*. London: Springer London, 2015.
- [30] J. C. Alonso, F. A. Pulgarín, B. M. Monroy, A. Benami, M. Bizarro, and A. Ortiz, "Visible electroluminescence from silicon nanoclusters embedded in chlorinated silicon nitride thin films," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 14, pp. 3891–3893, 2010.
- [31] Z. Pei, Y. R. Chang, and H. L. Hwang, "White electroluminescence from hydrogenated amorphous-SiN_x thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 2002, pp. 2839–2841, 2002.
- [32] C. J. M. Lasance and A. Poppe, *Thermal Management for LED Applications*. New York, USA.: Springer New York, 2014.
- [33] S. Kasap, "pn Junction Devices and Light Emitting Diodes," Saskatchewan, Canada, 2001.
- [34] S. M. Rosnagel, J. J. Cuomo, and W. D. Westwood, *HANDBOOK OF PLASMA PROCESSING TECHNOLOGY: Fundamentals, Etching, Deposition and Surface Interactions and Surface Interactions*. New Jersey, USA: NOYES PUBLICATIONS, 1990.
- [35] T. V. Torchynska, J. L. Casas Espinola, L. Khomenkova, E. Vergara Hernandez, J. A. Andraca Adame, and A. Slaoui, "Structural and light emitting properties of silicon-rich silicon nitride films grown by plasma enhanced-chemical vapor deposition," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 37, pp. 46–50, 2015.
- [36] D. N. Wright, E. S. Marstein, A. Rognmo, and A. Holt, "Plasma-enhanced chemical vapour-deposited silicon nitride films; The effect of annealing on optical properties and etch rates," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 9, pp. 1091–1098, 2008.
- [37] H. L. Hao, L. K. Wu, and W. Z. Shen, "Controlling the red luminescence

- from silicon quantum dots in hydrogenated amorphous silicon nitride films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 12, p. 121922, 2008.
- [38] X. Xu, D. Zhou, Q. He, Y. Jiang, T. Fan, L. Huang, T. Ao, and S. He, "Chemical control of physical properties in silicon nitride films," *Appl. Phys. A*, pp. 867–876, 2012.
- [39] T. V. Torchynska, J. L. Casas Espinola, E. Vergara Hernandez, L. Khomenkova, F. Delachat, and a. Slaoui, "Effect of the stoichiometry of Si-rich silicon nitride thin films on their photoluminescence and structural properties," *Thin Solid Films*, vol. 581, pp. 65–69, 2015.
- [40] B. M. Monroy Peláez, "Obtención de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio: caracterización y estudio de fotoluminiscencia," Universidad Nacional Autónoma De México, 2007.
- [41] K. Seshan, *HANDBOOK OF THIN-FILM DEPOSITION PROCESSES AND TECHNIQUES.*, Second Edi. Norwich, New York.: NOYES PUBLICATIONS, 2002.
- [42] Y. He, Y. Wang, W. Li, W. Han, Z. Hu, X. Qin, G. Du, and W. Shi, "Optical properties and chemical bonding characteristics of amorphous SiN_x:H thin films grown by the plasma enhanced chemical vapor deposition method," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 3, pp. 577–582, 2012.
- [43] A. El Amrani, A. Bekhtari, B. Mahmoudi, A. Lefgoum, and H. Menari, "Experimental study of the effect of process parameters on plasma-enhanced chemical vapour deposition of silicon nitride film," *Vacuum*, vol. 86, no. 4, pp. 386–390, 2011.
- [44] H. H. Gatzert, V. Saile, and J. Leuthold, *Micro and Nano Fabrication: Tools and Processes*. Heidelberg, Germany: Springer Heidelberg, 2015.
- [45] H. G. Tompkins and E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*, vol. 247. New York, USA.: William Andrew Publishing, Springer-Verlag, 2005.
- [46] Z. H. Cen, T. P. Chen, L. Ding, Y. Liu, J. I. Wong, M. Yang, Z. Liu, W. P. Goh, F. R. Zhu, and S. Fung, "Evolution of electroluminescence from multiple Si-implanted silicon nitride films with thermal annealing," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 12, 2009.
- [47] R. Huang, K. Chen, P. Han, H. Dong, X. Wang, D. Chen, W. Li, J. Xu, Z. Ma, and X. Huang, "Strong green-yellow electroluminescence from oxidized amorphous silicon nitride light-emitting devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 9, pp. 2005–2008, 2007.
- [48] A. L. Efros and A. L. Efros, "Interband absorption of light in a semiconductor sphere," *Sov. Phys. Semicond.*, vol. 16, no. 7, pp. 772–775, 1982.
- [49] Y. Kayanuma, "Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape," *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 14, pp. 9797–9805, 1988.

- [50] P. F. Trwoga, A. J. Kenyon, and C. W. Pitt, "Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 7, p. 3789, 1998.
- [51] I. M. Lifshitz, "The energy spectrum of disordered systems," *Adv. Phys.*, vol. 13, no. 52, pp. 483–536, Oct. 1964.
- [52] X. Chen, J. Zhao, G. Wang, and X. Shen, "The effect of size distributions of Si nanoclusters on photoluminescence from ensembles of Si nanoclusters," *Phys. Lett. A*, vol. 212, no. 5, pp. 285–289, Apr. 1996.
- [53] M. N. Islam and S. Kumar, "Influence of surface states on the photoluminescence from silicon nanostructures," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 3, p. 1753, 2003.
- [54] N. Daldosso, M. Luppi, S. Ossicini, E. Degoli, R. Magri, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, F. Rocca, L. Pavesi, S. Boninelli, F. Priolo, C. Spinella, and F. Iacona, "Role of the interface region on the optoelectronic properties of silicon nanocrystals embedded in SiO₂," *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 8, pp. 1–8, 2003.
- [55] I. G. Austin, W. A. Jackson, T. M. Searle, P. K. Bhat, and R. A. Gibson, "Photoluminescence properties of a-SiN_x:H alloys," *Philos. Mag. Part B*, vol. 52, no. 3, pp. 271–288, Sep. 1985.
- [56] F. Giorgis, P. Mandracci, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, and L. Pavesi, "Optical absorption and luminescence properties of wide-band gap amorphous silicon based alloys," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 266–269, pp. 588–592, 2000.
- [57] R. Reitano, A. Baeri, and P. Musumeci, "Particle and light-induced luminescence degradation in a-SiC:H," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 184, no. 1–4, pp. 190–193, Dec. 2001.
- [58] H. Kato, N. Kashio, Y. Ohki, K. S. Seol, and T. Noma, "Band-tail photoluminescence in hydrogenated amorphous silicon oxynitride and silicon nitride films," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 1, p. 239, 2003.
- [59] F. Boulitrop and D. J. Dunstan, "Phonon interactions in the tail states of a-Si:H," *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 10, pp. 5923–5929, 1983.
- [60] F. Giorgis, C. Vinegoni, and L. Pavesi, "Optical absorption and photoluminescence properties of a-Si_{1-x}N_x:H films deposited by plasma-enhanced CVD," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 7, pp. 4693–4698, 2000.
- [61] A. Benami, G. Santana, A. Ortiz, A. Ponce, D. Romeu, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, and J. C. Alonso, "Strong white and blue photoluminescence from silicon nanocrystals in SiN_x grown by remote PECVD using SiCl₄/NH₃," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 15, p. 155704, 2007.
- [62] J.-F. Lelièvre, E. Fourmond, A. Kaminski, O. Palais, D. Ballutaud, and M. Lemitte, "Study of the composition of hydrogenated silicon nitride SiN_x:H for efficient surface and bulk passivation of silicon," *Sol. Energy Mater. Sol.*

Cells, vol. 93, no. 8, pp. 1281–1289, Aug. 2009.

- [63] N. Ahmed, C. B. Singh, S. Bhattacharya, S. Dhara, and P. B. Bhargav, "Optical and Structural Properties of Ammonia-Free Amorphous Silicon Nitride Thin Films for Photovoltaic Applications," *Spectrosc. Lett.*, vol. 46, no. 7, pp. 493–498, 2013.
- [64] Y. Wan, K. R. McIntosh, A. F. Thomson, and A. Cuevas, "Recombination and thin film properties of silicon nitride and amorphous silicon passivated c-Si following ammonia plasma exposure," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 4, p. 041607, 2015.
- [65] V. A. Volodin, K. O. Bugaev, A. K. Gutakovsky, L. I. Fedina, M. A. Neklyudova, A. V. Latyshev, and A. Misiuk, "Evolution of silicon nanoclusters and hydrogen in SiN_x:H films: Influence of high hydrostatic pressure under annealing," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 19, pp. 6207–6214, 2012.
- [66] J. S. Hernández, "Influencia de la variación en estequiometría sobre las propiedades ópticas de películas delgadas de SiN_x," Universidad Nacional Autónoma de México, 2014.
- [67] S. M. See, *Physics Of Semiconductor Devices*, Second Edi. New York, USA.: John Wiley & Sons, 1981.
- [68] S. Bhattacharya and K. P. Ghatak, *Fowler-Nordheim Field Emission*, vol. 170. Heidelberg, Germany: Springer Heidelberg, 2012.
- [69] D. Li, F. Wang, and D. Yang, "Evolution of electroluminescence from silicon nitride light-emitting devices via nanostructural silver," *Nanoscale*, vol. 5, no. 8, p. 3435, 2013.
- [70] O. Blázquez, J. López-Vidrier, S. Hernández, J. Montserrat, and B. Garrido, "Electro-optical Properties of Non-stoichiometric Silicon Nitride Films for Photovoltaic Applications," *Energy Procedia*, vol. 44, pp. 145–150, 2014.
- [71] S. Yokoyama, N. Kajihara, M. Hirose, Y. Osaka, T. Yoshihara, and H. Abe, "Characterization of Plasma-Deposited Silicon Nitride Films.," *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 1980, pp. 5470–5474, 1980.
- [72] S. Prezioso, A. Anopchenko, Z. Gaburro, L. Pavesi, G. Pucker, L. Vanzetti, and P. Bellutti, "Electrical conduction and electroluminescence in nanocrystalline silicon-based light emitting devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 6, p. 063103, 2008.
- [73] P. C. Arnett and D. J. DiMaria, "Contact currents in silicon nitride," *J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 5, p. 2092, 1976.