

UNIVERSIDAD DE SONORA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA

**“Obtención de energías de activación de
trampas utilizando TL en óxido de silicio rico
en silicio fabricado por LPCVD”**

Para la obtención del título de M.C. en Nanotecnología,
presenta su trabajo de tesis:

Ing. Carlos Francisco Ruiz Valdez

Teniendo como asesores a:

Director: Dr. Mariano Aceves Mijares

Co-director: Dr. Dainet Berman Mendoza

Asesor: Dr. Tom Piters

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



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

Agradecimientos

Este trabajo de investigación está dedicado a mi familia por su apoyo incondicional y por impulsar el desarrollo personal de cada uno de sus integrantes.

A todos los profesores y administrativos del Posgrado en Nanotecnología.

Con agradecimiento a todos los involucrados en el desarrollo experimental tanto en el laboratorio de Estado Sólido de la Universidad de Sonora y al Laboratorio de Microelectrónica en el Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica.

A mis profesores y asesores Dr. Dainet Berman Mendoza, Dr. Tom Piters y Dr. Mariano Aceves por sus inmensurables consejos y observaciones a lo largo del desarrollo de la investigación.

Y por último a mi amada esposa Daniela, que es el motor para mi propia superación y base de apoyo para superar cualquier dificultad que se presente en mi experiencia personal.

Tabla de contenido

Tabla de contenido.....	3
Capítulo 1 Introducción	6
1.1 - Antecedentes	6
1.2 Planteamiento del Problema	7
1.3 Justificación	7
1.4 Hipótesis.....	7
1.5 Objetivo General.....	8
1.6 Objetivos Específicos	8
1.7 Contenido.....	8
Capítulo 2 Características del Óxido de Silicio Rico en Silicio	10
2.1 Introducción.....	10
2.2 Depósito químico en fase vapor.....	11
2.3 Óxido de Silicio rico en Silicio.....	13
2.3.1 Exceso de silicio.....	13
2.3.2 Estructura nanocristalina	14
2.3.3 Microscopía de transmisión electrónica.....	15
2.3.4 Microscopía de fuerza atómica.....	16
2.3.5 Luminiscencia.....	17
2.3.6 Elipsometría.....	20
2.4 Corrimiento del pico dependiente de la dosis en las curvas de brillo	21
Capítulo 3 Termoluminiscencia.....	23
Introducción.....	23
3.1 Procesos radiativos en sólidos	23
3.1.1 Absorción.....	23
3.1.2 Emisión espontánea.....	23

3.2 Diferentes tipos de luminiscencia.....	24
3.2.1 Fotoluminiscencia	24
3.2.2 Electroluminiscencia.....	24
3.3 Termoluminiscencia	25
3.3.1 Centros de defectos en TL.....	27
3.3.2 Defectos que atrapan electrones	27
3.3.3 Defectos que atrapan huecos.....	28
3.3.4 Generación de defectos por irradiación	28
3.3.5 Niveles energéticos en fósforos sólidos	28
3.3.6 Factor de frecuencia	29
3.4 Curvas de brillo.....	29
3.5 Modelos	31
3.5.1 Una trampa y un centro de recombinación (OTOR).....	31
3.5.2 Modelo de Randall-Wilkins.....	33
3.6 Métodos de obtención de parámetros	35
3.6.1 Software “GlowFit”	35
Capítulo 4 Fase experimental.....	37
4.1 Fabricación de las películas de SRO.....	37
4.2 Grosor e índice de refracción	38
4.3 Arreglo experimental TL (TL/OSL TL-DA-15).....	40
4.3.1 Carrusel de muestras.....	41
4.3.2 Sistema de detección de luz	41
4.3.3 Primer paso – Irradiación	44
4.3.4 Segundo paso – Calentamiento.....	44
4.4 Curvas de brillo obtenidas.....	45
4.5 Arreglo experimental PL (FluoroMax-3).....	46
4.5.1 Iluminador (lámpara de arco de Xenón).....	47
4.5.2 Monocromadores.....	48

4.5.3 Compartimiento para la muestra.....	48
4.5.4 Sistema de adquisición de datos	49
Capítulo 5 Resultados	50
5.1 Respuestas termoluminiscentes	50
5.2 Comparativa entre depositadas y tratamiento térmico	57
5.3 Comparativa entre dosis	61
5.4 Parámetros encontrados	64
5.5 Desvanecimiento	72
5.6 Reproducibilidad.....	74
5.8 Fotoluminiscencia.....	76
Capítulo 6 Conclusiones.....	83
Referencias	85

Capítulo 1

Introducción

1.1 - Antecedentes

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

Diversas formas de silicio amorfo y nanocristales de silicio embebidos en una matriz de SiO_2 (óxido de silicio) han atraído la atención de investigadores e industrias dedicadas al desarrollo de dispositivos optoelectrónicos [2]. Uno de los materiales que presenta propiedades optoelectrónicas interesantes como: emisión de luz, fotoconductividad [2], y a la vez es compatible con las tecnología CMOS, es el SRO (Óxido de silicio rico en silicio o Silicon Rich Oxide). Debido a las propiedades mencionadas anteriormente, el SRO muestra potenciales aplicaciones en las áreas de diodos emisores de luz, sensores de radiación UV, incluso en el desarrollo de guías de onda coplanares [3].

El SRO es un material multifase y después de un tratamiento de densificación ocurre una separación de fases. Dependiendo del exceso de silicio la separación de fases ocurre en el SiO_2 , en Si, en compuestos de Si o defectos [4]. Esta separación de fases produce diferentes propiedades ópticas y eléctricas. Por ejemplo para exceso de silicio superior al 8%, se forman nanocristales de silicio y una alta conductividad es observada. Por otro lado, para exceso de silicio menor al 8%, se requiere un campo eléctrico alto para obtener corriente eléctrica [5]. Una gran variedad de técnicas para producir nanocristales de silicio, han sido

reportadas, tales como: Implantación de iones de silicio en películas de SiO₂ crecidas térmicamente, co-sputtering, deposición por láser pulsado, Low Pressure Chemical Vapour Deposition (LPCVD), Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD), etc. El SRO fabricado por el método de LPCVD muestra propiedades interesantes como fotoluminiscencia, electroluminiscencia, atrapamiento de carga, transporte de portadores, las cuales dependen fuertemente del exceso de silicio [6] [7] [8].

La importancia de realizar un estudio de termoluminiscencia en SRO consiste en poder determinar las energías de activación de estados metaestables dentro de la banda prohibida del material, que a la vez se podrá relacionar con características estructurales del material que nos permitan determinar las características dosimétricas de las películas para la posterior valoración de la posibilidad de realizar un prototipo de dispositivo dosimétrico.

Un dosímetro de radiación es un dispositivo que mide la exposición a radiación ionizante. Tiene dos principales usos: protección del humano y para medición de dosis en procesos industriales. Un dosímetro termoluminiscente determina la exposición a la radiación ionizante mediante la medición de la luz visible emitida por un cristal en el detector cuando es calentado. La intensidad de la luz emitida es dependiente de la exposición a la radiación. En este trabajo se han estudiado las propiedades termoluminiscentes del SRO para su potencial aplicación al desarrollo de dosímetros para radiación beta (β).

1.2 Planteamiento del Problema

Actualmente existe una controversia sobre el origen de la emisión de luz en nanocristales de silicio, se considera que las mediciones de TL aislando las curvas de brillo mediante deconvolución permitirán determinar las energías de activación de trampas que se podrán relacionar con defectos a los que se atribuyen los diferentes mecanismos de emisión.

1.3 Justificación

Sentar las bases para el diseño de un dispositivo dosimétrico compatible con la tecnología de manufactura actual CMOS.

1.4 Hipótesis

Las energías de activación se podrán obtener aislando las curvas de brillo en picos individuales.

1.5 Objetivo General

Obtención de las energías de activación de trampas, factor de frecuencia e intensidad TL máxima de películas delgadas de SRO fabricadas por LPCVD al ser depositadas y después de recibir tratamiento térmico.

1.6 Objetivos Específicos

- Analizar el efecto del tratamiento térmico y del exceso de silicio de las películas delgadas de SRO sobre la respuesta termoluminiscente promovida por radiación β .
- Estudiar la fotoluminiscencia de películas de SRO como función del exceso de silicio.
- Investigar la dependencia de la respuesta termoluminiscente en función de la dosis de radiación.
- Ajuste de la respuesta termoluminiscente al modelo Randall-Wilkins para la obtención de energías de activación de niveles de atrapamiento.
- Estudiar la reproducibilidad de la señal termoluminiscente con la finalidad de analizar posibles aplicaciones dosimétricas.

1.7 Contenido

A continuación se describe el contenido del presente trabajo de tesis, desglosado en capítulos.

En este capítulo introductorio se presentan los objetivos y justificaciones de la investigación. Se describen los materiales y métodos utilizados para la obtención de datos de análisis de termoluminiscencia en Óxido de Silicio rico en Silicio.

En el segundo capítulo se describen las características de fabricación de las películas delgadas, al igual que una descripción de las técnicas de caracterización para obtener sus propiedades ópticas, morfológicas y estructurales.

En el capítulo tercero, de termoluminiscencia, se define este fenómeno y los aspectos a considerar de esta técnica. Se presenta el modelo y software utilizado para la obtención de los parámetros termoluminiscentes, que permitirán determinar las energías de atrapamiento de carga.

La fase experimental de este trabajo se presenta en la cuarta sección. Se detallan características de la fabricación de las películas por medio de LPCVD, la obtención de parámetros morfológicos como el grosor de la capa delgada y el

índice de refracción de la misma y se describe el arreglo experimental para la obtención de las curvas de brillo, así como la información de los equipos utilizados.

En el capítulo quinto se presentan los resultados de termoluminiscencia y el análisis realizado para la obtención de energías de activación entre otros parámetros.

En el capítulo sexto se describe la conclusión del trabajo, el trabajo a futuro y finalmente se enlistan las referencias utilizadas.

Capítulo 2

Características del Óxido de Silicio Rico en Silicio

2.1 Introducción

El silicio (Si) ha sido durante años el semiconductor por excelencia utilizado en la industria de manufactura electrónica. En su forma monocristalina es usado para producir obleas para la industria electrónica y en aplicaciones fotovoltaicas. El Si intrínseco tiene una conductividad baja (alta resistividad) y resulta no muy apto para ser utilizado como elemento de circuito en la electrónica. Para solucionar esto, este semiconductor puro es contaminado con pequeñas concentraciones de otros elementos, esto es un proceso que incrementa ampliamente la conductividad y ajusta su respuesta eléctrica controlando el número y carga de los portadores. Este control es necesario para la posibilidad de fabricar transistores, celdas solares, detectores y otros dispositivos que son utilizados en la industria [9].

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

Aunque el Si sea el semiconductor más utilizado en la industria microelectrónica, debido a su banda indirecta y la ausencia de efectos electro-ópticos lineales ha sido considerado como no adecuado para aplicaciones optoelectrónicas. Una intensa investigación de materiales basados en silicio se ha realizado para buscar las propiedades de emisión de luz después del descubrimiento de éste efecto en el silicio poroso por Canham en 1990 [1].

El óxido de silicio rico en silicio, o SRO por sus siglas en inglés, es un material de fase múltiple que está compuesto de dióxido de silicio estequiométrico (SiO_2), óxido no estequiométrico (SiO_x , $0 < x < 2$) y silicio elemental [10]. Después de un tratamiento térmico a temperaturas generalmente mayores a $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ se presenta la formación de nanoaglomerados de silicio [2]. Actualmente existe controversia

sobre el origen de la luminiscencia en este material ya que algunos investigadores la atribuyen a efectos de confinamiento cuántico y algunos otros la atribuyen a defectos del material [11].

Las muestras de SRO han sido obtenidas por el método de LPCVD (Low-Pressure Chemical Vapor Deposition) o Deposición Química a Fase Vapor en Baja Presión en la cual se puede controlar el exceso de silicio mediante la variación de la razón de flujo (R_0) de los gases precursores silano y óxido nitroso:

$$R_0 = \frac{N_2O}{SiH_4}$$

Se ha determinado en experimentos previos que una razón de flujo $R_0 = 3$ produce un exceso de silicio del 17% y una razón de flujo $R_0 > 100$ es utilizado para obtener dióxido de Si estequiométrico. Nanocristales de silicio han sido observados en SRO con grandes excesos de silicio (mayores a 10%). Aunque la mayor emisión de luz se ha observado en películas con exceso de silicio en el orden de 5% en donde nanocristales no han sido observados [2].

Así, en excesos bajos de silicio, las características de emisión pueden ser relacionadas principalmente con estados de oxidación del mismo. Esto es, para SRO con exceso bajo de silicio el mecanismo dominante no es el confinamiento cuántico.

2.2 Depósito químico en fase vapor

El depósito químico en fase vapor o CVD es un proceso por el cual una película sólida es depositada en un sustrato por químicos que reaccionan en fase vapor que contienen los constituyentes de la película. Los gases reactivos son alimentados hacia una cámara de reacción en la cual estos se descomponen y reaccionan en la superficie caliente para dar forma a la película delgada, como se observa en la figura 2.1.

Una gran variedad de películas delgadas utilizadas en manufactura ULSI (Ultra large scale of integration) son formadas por CVD.

CVD envuelve muchas disciplinas científicas, que incluye química de reacción de gases, termodinámica, cinética, transferencia de calor, mecánica de fluidos, reacciones superficiales, reacciones de plasma, crecimiento de películas e ingeniería de reactores.

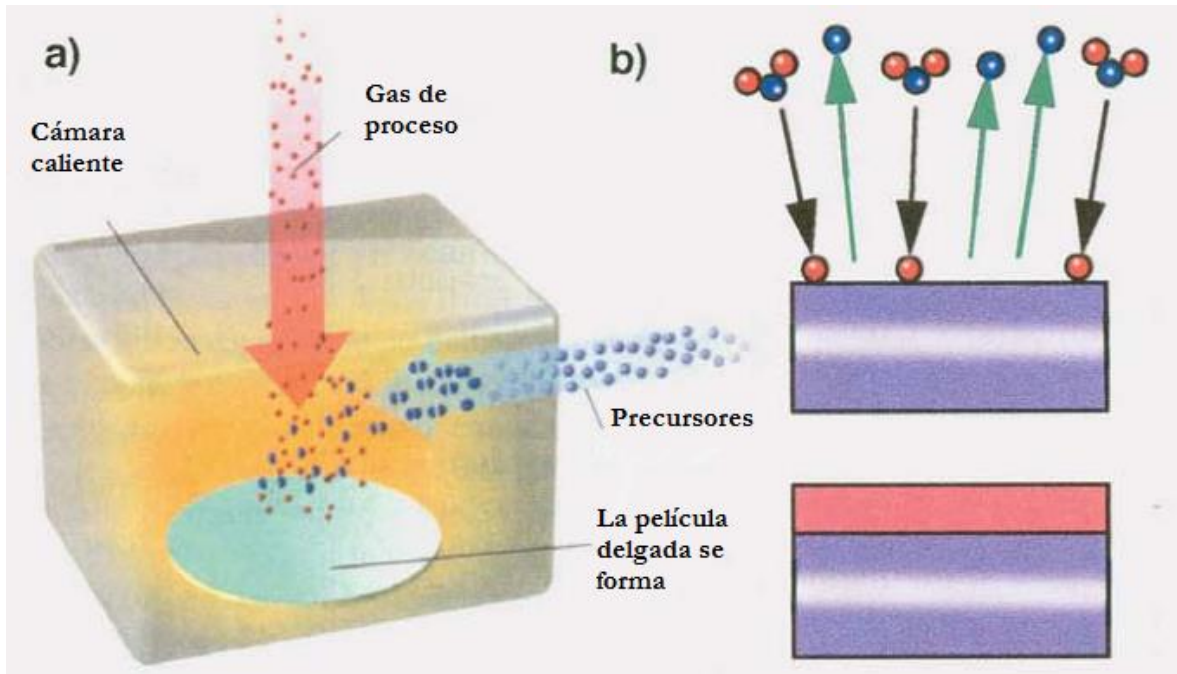


Figura 2.1 – El CVD produce una película delgada sobre un sustrato mediante las reacciones de químicos en fase vapor que contienen los constituyentes de la película. Los gases reactantes no reaccionan con el material superficial del sustrato [12].

Como se mencionó anteriormente, las películas delgadas se usan en diferentes aplicaciones dentro de la manufactura de circuitos integrados, sin importar el método por el cual se preparan el proceso debe de ser económico y las películas resultantes deben de presentar las siguientes características:

- a) Un grosor uniforme
- b) Alta pureza y densidad
- c) Estequiometría y composición controlada
- d) Alto grado de perfección estructural
- e) Buenas propiedades eléctricas
- f) Buena adhesión
- g) Baja densidad en defectos

La deposición química en fase vapor consiste en los siguientes cinco pasos [12]:

1. Los gases reactivos se introducen en la cámara de reacción. Se mueven desde la entrada hasta la salida dentro de la región de flujo de gas.
2. Los gases se transportan por medio de difusión a la superficie de la oblea mediante un sector llamado capa-límite, esto se refiere a la región que existe entre la región de flujo de gas y la superficie de la oblea.
3. Los reactivos se depositan en la superficie del sustrato.
4. Los átomos migran hacia sitios de crecimiento donde las reacciones químicas que dan lugar a la película se llevan a cabo. Estas reacciones producen la película delgada y productos excedentes gaseosos.
5. Los excedentes gaseosos de la reacción se desechan de la superficie y si difunden a través de la capa-límite hacia la región de flujo gaseoso principal, y se remueven de la cámara de reacción mientras que el flujo principal se mueve hacia la salida.

2.3 Óxido de Silicio rico en Silicio

2.3.1 Exceso de silicio

El exceso de silicio en SRO se ha medido utilizando las técnicas de XPS (Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X) y RBS (Espectroscopia de retro dispersión de Rutherford) [2]. Éstas técnicas son utilizadas para determinar la composición de las películas. Existen diferencias en la resolución de ambas técnicas, por ejemplo, con RBS el silicio puede ser detectado en un 0.001% mientras que con XPS sólo un 0.1%.

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

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

2.3.2 Estructura nanocristalina

La difracción de rayos X (XRD) se utiliza para determinar la estructura cristalina de sólidos, polvos y soluciones. En los estudios mencionados se utilizó esta técnica para determinar si en realidad existen nanocristales en la red cristalina del SRO. La figura 2.2 muestra los resultados obtenidos [13]. Se observan los picos de difracción de las películas de SRO con diferentes excesos de silicio. Para un exceso de silicio del 12% (gran exceso) los nanocristales se observan de forma evidente, para un exceso del 7% picos pequeños aún se pueden observar mientras que para un exceso bajo del 6% no hay evidencia cristalina que pueda ser observada [13].

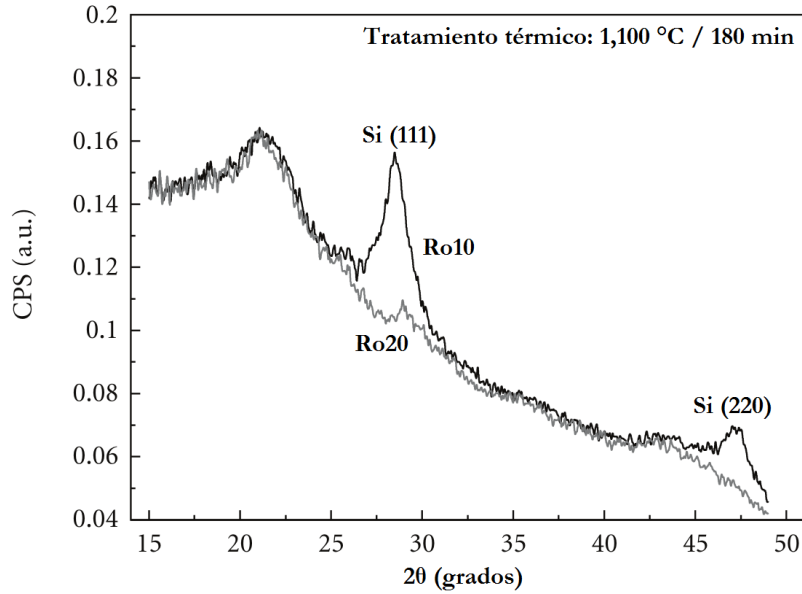


Figura 2.2 - Resultados de XRD para películas de SRO con diferentes excesos de silicio; exceso de silicio del 12% claramente muestra una fase cristalina. A medida que el exceso se disminuye, la densidad de nanocristales se reduce hasta desaparecer [13].

2.3.3 Microscopía de transmisión electrónica

Se han realizado mediciones de microscopía de transmisión electrónica (TEM) para las películas de SRO con $R_o = 10, 20$ y 30 , y las imágenes corroboraron la presencia de nanocristales en éstas mismas. Con una amplificación baja, la absorción de electrones en el material es suficiente para producir una imagen. Sin embargo, en ampliaciones mayores, se requiere contraste de fase para la microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) y partículas no cristalinas no son fácilmente observadas. En la figura 2.3 se muestra una imagen TEM de una película SRO con un exceso de silicio del 12%, nanocristales de silicio son claramente observados. El tamaño de estos están entre 2 y 10 nm, con un promedio de tamaño de aproximadamente 5 nm y con una densidad de $1.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Sin embargo, para excesos de silicio bajos, sea menor de 6%, no se observaron nanocristales incluso usando HRTEM [14].

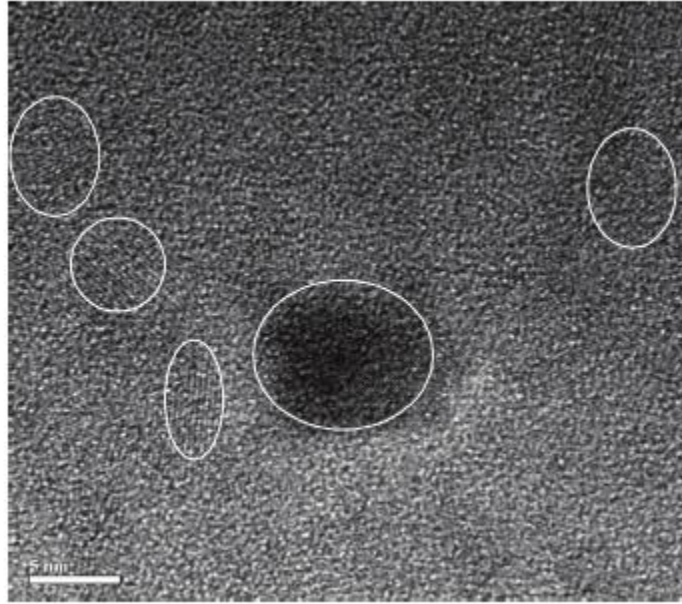
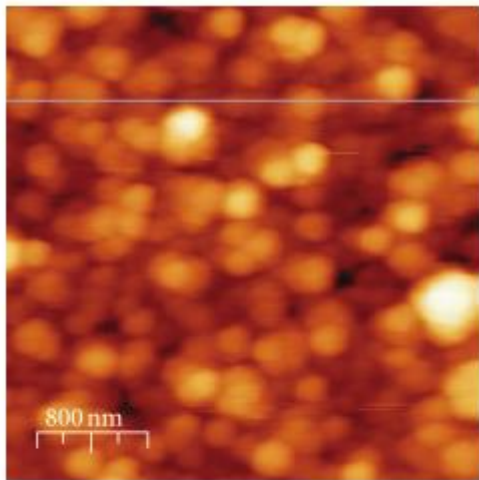


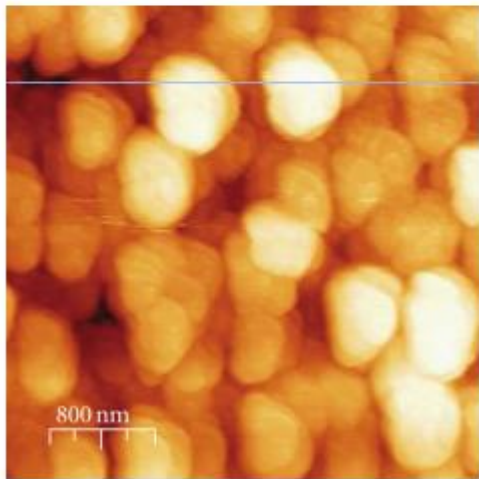
Figura 2.3 - Imagen TEM de un área seleccionada de una película de SRO con exceso de silicio del 12%. Nanocristales de silicio se observan claramente [15].

2.3.4 Microscopía de fuerza atómica

Se han obtenido imágenes de la superficie de películas de SRO, las figuras 2.4 y 2.5 muestran las imágenes AFM obtenidas para SRO10 y SRO30 respectivamente [2]. Lucen granulares y el tamaño del grano se incrementa mientras que R_a se reduce, lo cual indica que la aspereza debe de ser proporcional a la presencia de nanocristales de silicio, como se observó por XRD y TEM. La aspereza se incrementa para el exceso alto de silicio después del tratamiento térmico. Para los excesos bajos de silicio, sin embargo, la aspereza se reduce después del tratamiento [16]. Esto indica que después del tratamiento térmico, nanocristales de silicio crecen en excesos altos mientras que en excesos medios se lleva a cabo la formación de compuestos Si-O.

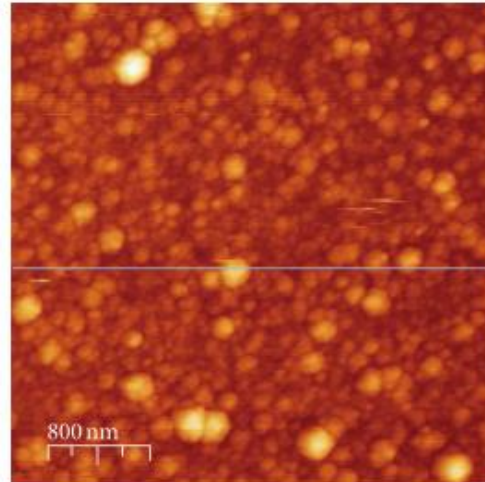


(a)

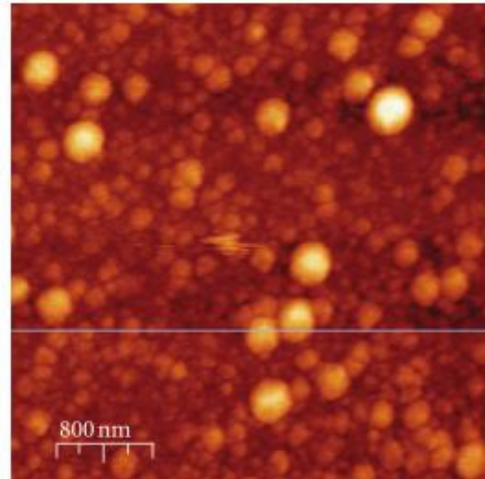


(b)

Figura 2.4 - Imágenes AFM de SRO10 (a) como se depositó y (b) después del tratamiento térmico [2].



(a)



(b)

Figura 2.5 - Imágenes AFM de SRO30 (a) como se depositó y (b) después del tratamiento térmico [2].

2.3.5 Luminiscencia

La fotoluminiscencia es la emisión de luz de cualquier forma de materia después de la absorción de fotones (energía electromagnética), es uno de los métodos más importantes para conocer la estructura de energía y estados superficiales de nanopartículas [17]. Es una de las muchas formas de luminiscencia y es iniciada por foto excitación. Después de la excitación, varios procesos de relajación ocurren en los cuales otros fotones son re-irradiados. Los períodos de tiempo entre la absorción y emisión pueden variar; van desde el orden de los femtosegundos para la emisión que abarca plasma libre de portadores en

semiconductores orgánicos hasta milisegundos para procesos fosforescentes en sistemas moleculares y en ciertas ocasiones el retraso de la emisión puede ir desde minutos hasta horas [18].

En la típica curva de fotoluminiscencia la intensidad en cada longitud de onda de emisión nos indica que ocurren transiciones electrónicas en ese nivel de energía.

La fotoluminiscencia se puede caracterizar mediante varios parámetros tales como la energía del fotón excitante con respecto a la emisión. La excitación resonante describe un evento en el cual los fotones de una longitud de onda en particular son absorbidos y fotones equivalentes son rápidamente re-emitidos. Esto se refiere típicamente como resonancia fluorescente. Para materiales en forma gaseosa, este proceso involucra electrones pero no hay energías de transición internas significativas que involucren características moleculares de la sustancia química entre la absorción y emisión. En semiconductores cristalinos inorgánicos donde se forma una estructura de banda electrónica, una emisión secundaria puede ser más complicada dado a eventos que pueden contener contribuciones coherentes e incoherentes. Éste último se origina, por ejemplo, de la recombinación radiativa de excitones, pares electrón-hueco atados por fuerzas de interacción coulómbicas [19].

La luminiscencia es la energía emitida por un material en forma de luz, después de la absorción de energía desde una fuente excitante la cual provoca la transición de un electrón de su estado basal hacia otro estado con una mayor energía. La energía se libera en forma de luz cuando el electrón decae hacia su estado base de nuevo. En dependencia del tipo de excitación recibe diferente nombre, por ejemplo, si la energía de excitación se debe a fotones, el mecanismo de emisión es llamado fotoluminiscencia. Cuando la emisión se produce debido a una corriente eléctrica fluyendo a través de la muestra, se obtiene electroluminiscencia. En dependencia del tiempo característico entre la absorción y la emisión también se puede clasificar como fluorescencia cuando este tiempo es menor de 10^{-8} s y en caso de que este tiempo sea mayor de 10^{-4} s entonces recibe el nombre de fosforescencia. La termoluminiscencia se observa cuando los electrones atrapados en una muestra son liberados por medio de calentamiento y entonces se recombinan para emitir luz. El SRO obtenido por medio de LPCVD y con tratamiento térmico a 1,100 °C en ambiente de nitrógeno ha mostrado los tres tipos de luminiscencia anteriormente mencionados [2].

Con la obtención de luminiscencia en las muestras se puede obtener información acerca de la estructura del material, en el SRO, los estudios de luminiscencia han sido importantes, debido a que se considera un material emisor de luz. Este material así como algunos otros basados en silicio nanoestructurado han sido objeto de extensos estudios, a pesar de los esfuerzos, no ha habido un punto de convergencia para estar de acuerdo acerca del origen de la luminiscencia. Recientemente, ha sido generalmente aceptado que la luminiscencia se debe a la combinación de fenómenos cuánticos y emisiones relacionadas con los defectos de Si-O. En la figura 2.6 se muestra la emisión fotoluminiscente de películas de SRO con diferentes excesos de silicio. Se observa que la emisión es en el rango de 650 a 850 nm. Además se observa que la mayor emisión luminiscente es en la muestra que contienen un $R_o = 30$ tratada térmicamente a 1100°C durante 180 minutos. Es importante mencionar que la emisión de estas muestras es debido a una excitación en 250 nm.

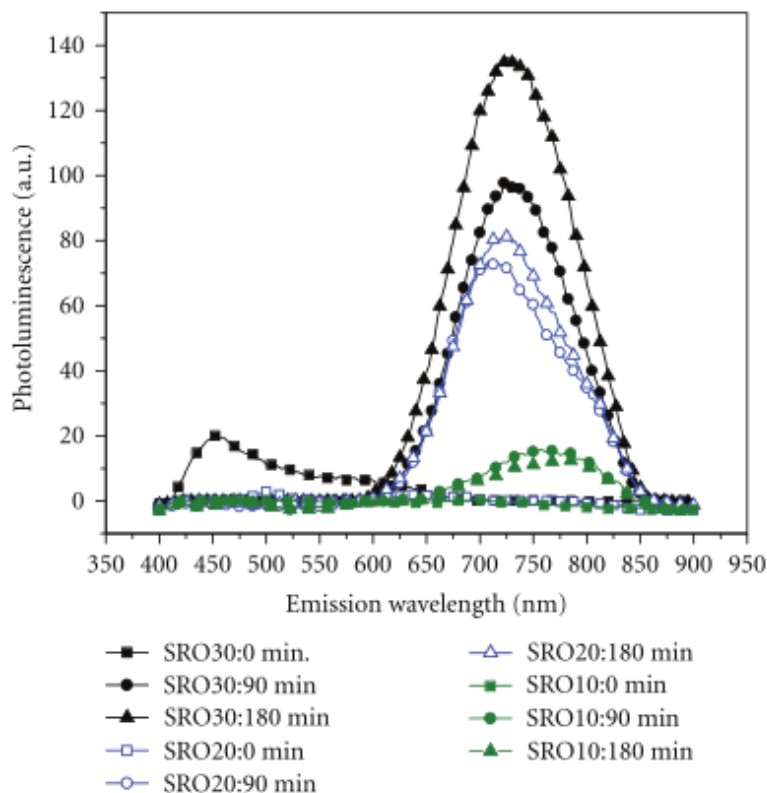


Figura 2.6 - Fotoluminiscencia para SRO10, 20 y 30 con y sin tratamiento térmico a $1,100^{\circ}\text{C}$ a distintos tiempos para una longitud de onda de excitación de 270 nm. No se muestran corrimientos de pico significativos en relación al tiempo o al exceso de silicio [4].

2.3.6 Elipsometría

La elipsometría es una técnica óptica usada para investigar acerca de propiedades dieléctricas de películas delgadas. Es comúnmente utilizada para caracterizar el grosor de las películas para capas sencillas que van desde unos pocos angstroms a varios micrómetros con gran precisión.

Cuando una onda electromagnética se refleja en un material, esta cambiará su fase y su amplitud. El cambio de fase (δ) y el cambio de amplitud ($|r|$) dependen entre otras cosas del ángulo de incidencia (φ), en índice de refracción del material (n), el coeficiente de extinción del material (k) y la polarización del haz incidente:

- El ángulo de incidencia es el ángulo entre la normal y el haz incidente.
- El índice de refracción (n) es la relación de la velocidad con la que se propaga la luz en el material ($v_{material}$) y la velocidad de la luz en el vacío ($c_{vacío}$) es 3×10^8 m/s:
 - $n = \frac{c_{vacío}}{v_{material}}$
- El coeficiente de extinción es dependiente de la profundidad de penetración, d_p , de la luz en el material:
 - $k = \frac{\lambda}{4\pi d_p}$
- La luz linealmente polarizada que incide en el plano
- La luz linealmente polarizada paralela al plano incidente recibe el nombre de luz p-polarized y la luz polarizada perpendicularmente al plano recibe el nombre de luz s-polarized.

La elipsometría nula, la cual fue utilizada en este trabajo, consiste encontrar la configuración de las componentes con las cuales la luz se extinga en el detector. Los azimuts del polarizador y el compensador, P_0 y C_0 respectivamente se ajustan de tal manera que la luz polarizada elípticamente sea reflejada después de la muestra como linealmente polarizada.

2.4 Corrimiento del pico dependiente de la dosis en las curvas de brillo

Una curva de brillo es la gráfica de la intensidad termoluminiscente, I , como función de la temperatura de la muestra durante la corrida. Cada nivel energético de atrapamiento de portadores de carga del material da lugar a la formación de un pico de brillo, con la superposición de estos, se forma una curva de brillo más compleja.

En estudios realizados [20] se investigaron las propiedades termoluminiscentes de películas de SRO irradiadas con UV, las curvas de brillo obtenidas exhiben dos picos simétricos, uno centrado cerca de 120 °C y otro centrado cerca de 240 °C. La posición del pico que se posiciona en 120 °C aparentemente sufre un corrimiento hacia temperaturas mayores cuando se incrementa la dosis de radiación UV mientras que el pico que se encuentra en 240 °C se corre hacia temperaturas menores. El corrimiento hacia una temperatura baja cuando se incrementa la dosis de radiación de este pico es característico de una curva de brillo de cinética de segundo orden. El corrimiento hacia mayor temperatura del pico de 120 °C es peculiar y se explica como un efecto de la naturaleza multifase (nanopartículas de silicio embebidas en óxido de silicio) de éstas películas [20].

Como conclusión se muestra que los corrimientos de temperatura dependientes de la dosis pueden ser un efecto del confinamiento de los sitios de creación de defectos en las nanopartículas de silicio.

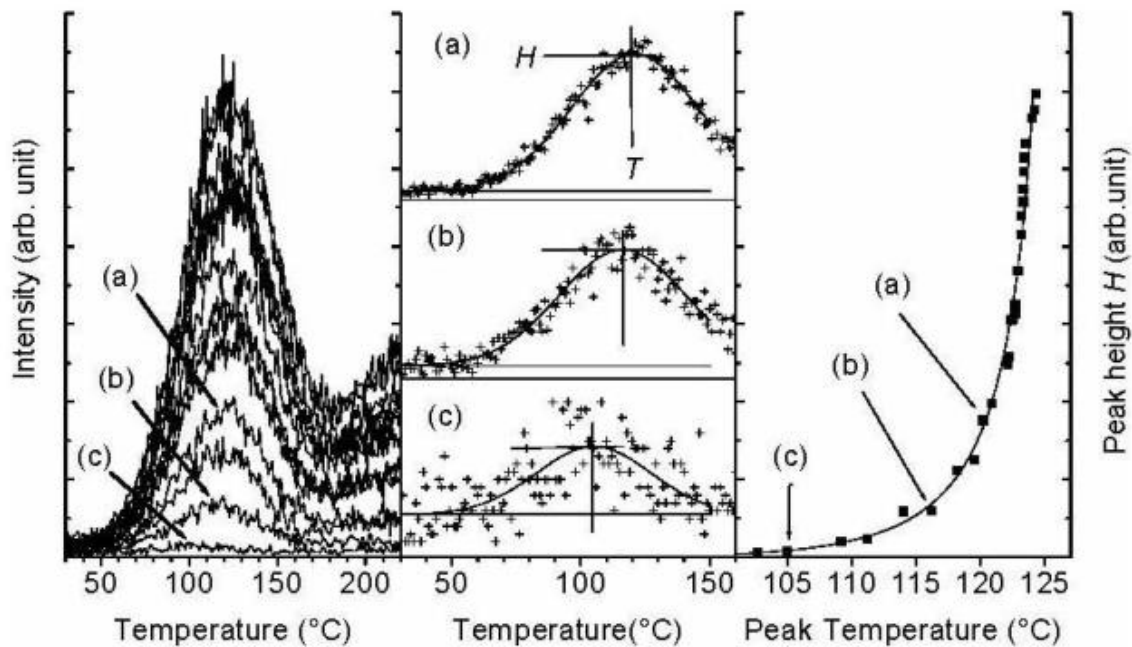


Figura 2.7 – Datos primarios para el pico de brillo de baja temperatura de una muestra de SRO irradiada con UV para la determinación de picos individuales [20].

En la figura 2.7 se presentan los datos para el pico de baja temperatura con diferentes intensidades (izquierda). Picos con forma Gaussiana se ajustaron a los datos y desde éstos ajustes las posiciones de los picos T y las intensidades H fueron determinadas. En la gráfica de en medio se muestran tres ejemplos a, b y c que corresponden a los datos a, b y c de la gráfica de la izquierda. Las intensidades determinadas y las posiciones (temperaturas) se graficaron en la gráfica de la derecha (puntos de datos dispersos), la línea sólida es un ajuste del modelo propuesto para el corrimiento hacia los datos.

Capítulo 3

Termoluminiscencia

Introducción

Desde el punto de vista microscópico, la termoluminiscencia consiste en la perturbación del sistema electrónico de materiales aislantes o semiconductores, desde un estado de equilibrio termodinámico a un estado metaestable mediante la absorción de energía externa producida por una radiación ionizante. A esto le sigue la relajación estimulada térmicamente del sistema de regreso a su condición de equilibrio. Macroscópicamente, la termoluminiscencia es la emisión de luz de un cristal estimulada con temperatura después de la eliminación de la excitación; la termoluminiscencia es un caso de fosforescencia observada durante el incremento constante de temperatura [21].

3.1 Procesos radiativos en sólidos

3.1.1 Absorción

La absorción de radiación electromagnética es la manera en la que la energía de un fotón es recibida por materia, típicamente los electrones de un átomo. De esta manera, la energía electromagnética es transformada en energía interna del material que absorbe, un ejemplo de esto es energía térmica.

3.1.2 Emisión espontánea

Se denomina emisión espontánea al proceso por el cual un átomo o una molécula, en un estado excitado, pasa a un estado de energía menor. Como se cumple el principio de conservación de la energía, el resultado es la emisión de un fotón con una energía igual a la diferencia energética de los estados.

Como se muestra en la figura 3.1, un electrón en estado base absorberá la energía de un fotón incidente (1) y este pasará a un estado de mayor energía, E_1 . Si el electrón se encuentra en un estado excitado caracterizado por la energía E_1 , puede decaer espontáneamente al estado fundamental E_0 . En este proceso se emite la diferencia de energías entre los dos estados en forma de fotón (2). El fotón tendrá una frecuencia ν y una energía $h\nu$, es decir: $E_1 - E_0 = h\nu$, donde h es

la constante de Planck. La fase del fotón, en la emisión espontánea, es aleatoria al igual que la dirección de propagación de este. En la emisión estimulada no ocurre de la misma forma.

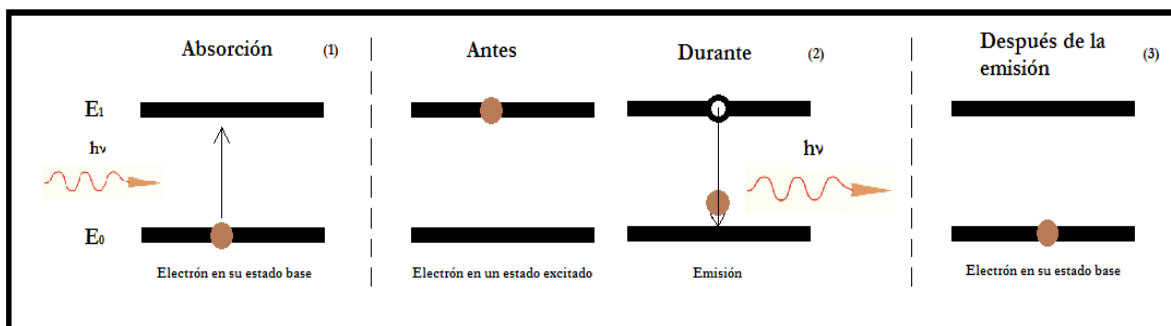


Figura 3.1 – Esquema de la emisión espontánea de un fotón.

3.2 Diferentes tipos de luminiscencia

La luminiscencia es la energía emitida por un material en forma de luz (fotones), esta sucede después de la absorción de energía desde una fuente la cual provoca la transición de electrones desde un estado base a otro de mayor energía.

La luz emitida, puede ser clasificada de acuerdo a un tiempo característico, τ , entre la absorción y la emisión. La luz es emitida con una longitud de onda mayor a la longitud de onda de la luz que fue absorbida debido a la dispersión de la energía por una molécula. Si el tiempo característico es menor a 10^{-8} s la luminiscencia recibe el nombre de fluorescencia, en el caso de que el tiempo característico sea mayor a 10^{-4} s la luminiscencia recibe el nombre de fosforescencia. El proceso de fosforescencia se explica con la presencia de niveles metaestables, entre los estados fundamental y excitado, que actúan como una trampa para el electrón [21].

3.2.1 Fotoluminiscencia

Es una de las muchas formas de luminiscencia y es iniciada por la fotoexcitación (excitación por fotones). Después de la excitación, varios procesos de relajación típicamente ocurren en los cuales otros fotones son irradiados.

3.2.2 Electroluminiscencia

La electroluminiscencia es un fenómeno óptico y eléctrico mediante el cual un material emite luz en respuesta al flujo de una corriente eléctrica o a un campo eléctrico. La electroluminiscencia es el resultado de la recombinación radiativa de

pares electrón-hueco en un material, usualmente un semiconductor. Los electrones excitados liberan su energía en forma de fotones. Antes de la recombinación, los electrones y huecos pueden ser separados ya sea por introducción de contaminantes al material para formar una unión p-n o por medio de excitación por impacto de electrones de alta energía acelerados por un campo eléctrico de gran magnitud.

Se incluye la figura 3.2 la cual muestra un panel electroluminiscente comercial utilizado para señalamientos y en textiles preventivos.

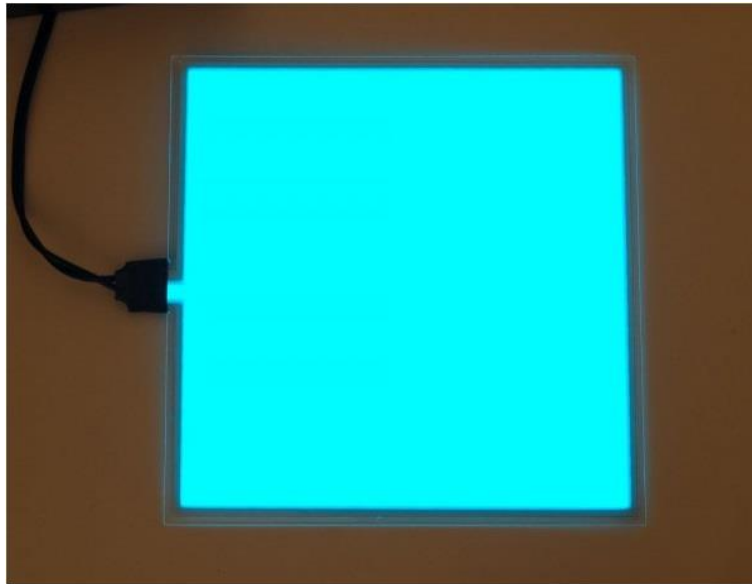


Figura 3.2 – Panel electroluminiscente comercial de 10 x 10 cm.

3.3 Termoluminiscencia

El término termoluminiscencia se conforma de dos palabras: termo que referencia al calor y luminiscencia que significa luz. Cuando el calor es la causa primaria de la emisión, recibe el nombre de incandescencia, por ejemplo, la luz que emite un filamento caliente de una lámpara o un carbón que se quema. Los agentes primarios para la inducción de TL en un material son las radiaciones ionizantes, rayos X o radiaciones de elementos radiactivos a los cuales la muestra se somete. En algunos materiales, luz UV puede excitar la TL. Cuando la muestra es calentada subsecuentemente, la luminiscencia es emitida. El acto de calentar la muestra estimula la liberación de la energía almacenada en esta a causa de una previa exposición a radiación ionizante. La liberación de esta energía almacenada produce la termoluminiscencia. Por lo tanto, algunos autores han expandido la

expresión para esta emisión llamándola “luminiscencia estimulada térmicamente inducida por radiación”. Algunos otros la han abreviado a radiotermoluminiscencia para dar el sentido que la TL es inducida por las radiaciones. Algunos autores la llaman luminiscencia estimulada térmicamente. En el presente, la mayoría de los trabajadores del campo se han acostumbrado al término TL. La incandescencia aparece en longitudes de onda visibles sólo cuando la temperatura del objeto calentado sobrepasa los 500 °C cuando un ligero brillo rojo aparece. Cuando la temperatura se aumenta aún más, el objeto se vuelve más brillante. La temperatura de un filamento de tungsteno en un bulbo puede ir hasta los 2,500 °C. En contraste, la respuesta TL puede aparecer en cualquier temperatura. Aparece en la forma de un brillo transitorio, cuando la muestra es calentada por primera vez después de la exposición a las radiaciones ionizantes. Calentamientos repetidos subsecuentes no producen ninguna emisión, a menos de que la muestra sea irradiada una vez más, esto porque los portadores de carga atrapados han sido liberados por la energía cinética adquirida al excitar térmicamente el material. La emisión del brillo puede aparecer en uno o más destellos cuando la temperatura de la muestra se aumenta lentamente. El registro de la intensidad luminiscente, que es medida con un tubo fotomultiplicador, contra la temperatura de la muestra es llamada curva de brillo. Los destellos individuales de luz en el registro de la curva de brillo son llamados picos de brillo. El color o las propiedades espectrales del pico de brillo nos dice acerca de la especie emisora TL, la cual puede estar presente como impurezas en el material en volumen.

La condición necesaria para la exhibición de TL en un material es que este debe de contener ciertos tipos de defectos en su estructura. Esto significa que materiales puros y sin defectos no muestran TL. Estos defectos deben de ser capaces de capturar electrones o huecos durante la exposición a radiación ionizante. Además, las cargas capturadas deben de ser retenidas en el mismo estado hasta que la muestra es calentada hasta una temperatura apropiada para leer la TL. Estos defectos en la estructura entonces pueden ser llamados centros TL. El término centro es utilizado para designar estas estructuras porque están presentes como entidades aisladas y no son parte de la matriz regular, la cual es una repetición continuo de la celda unitaria del material cristalino. La función de irradiar el material con radiación ionizante es producir electrones y huecos libres en abundancia por la interacción de la radiación incidente con los átomos en la

muestra. La mayoría de los electrones y huecos se someten a recombinación casi instantáneamente durante la irradiación y en el proceso uno puede observar radioluminiscencia. Algunos de estos electrones y huecos libres se difunden en la matriz y son atrapados en centros de defectos. La irradiación puede también producir defectos en adición a la ionización producida. Para que los portadores de carga atrapados sean capaces de producir emisión luminiscente durante la estimulación térmica, es necesario que el material contenga también estas especies de defectos que capturen los portadores de carga liberados de las trampas durante el calentamiento y que en el proceso se sometan a las transiciones electrónicas que conducen a la emisión de luz. Estas especies reciben el nombre de centros de recombinación o centros luminiscentes.

3.3.1 Centros de defectos en TL

Los centros de defectos pueden ser divididos en dos categorías:

- Defectos presentes inherentemente en el material.
- Defectos producidos por medios externos.

Los defectos presentes en el material de forma inherente pueden aparecer simplemente debidos a razones termodinámicas y a los que se refieren a medios externos son introducidos con el propósito de dopar al material con impurezas.

La concentración en equilibrio de los defectos a cualquier temperatura debidas a razones termodinámicas pueden ser calculadas con mecánica estadística. La concentración de estos defectos a temperatura ambiente puede ser incrementada llevando la muestra a temperaturas elevadas y luego enfriarla rápidamente.

Cuando un ion o un átomo, en su posición regular en la matriz, se desplaza hacia una posición intersticial adyacente, el defecto formado se llama defecto Frenkel. Esto es entonces, un par vacancia-intersticio. Los cationes, por tener un radio iónico menor al de los aniones, son más propensos a formar defectos Frenkel. Los pares vacancia-catión y vacancia-anión son llamados defectos Schottky. Se observa que los defectos Schottky son más numerosos en cristales iónicos.

3.3.2 Defectos que atrapan electrones

A menudo estos consisten en vacancias de ion negativos. Una vacancia iónica negativa tiene una carga neta positiva. En algunos materiales, la vacancia iónica negativa, siendo rodeada por seis cationes, el espacio vacante está en el campo

cargado positivamente. Puede capturar fácilmente un electrón. El electrón no es estacionario dentro de la vacancia. La carga positiva extra de la impureza sustitucional en la red catiónica es neutralizada por la captura del electrón en estas durante la irradiación. Esto reduce el estado de valencia o de impureza para hacerlo similar al de los iones de la matriz [22].

3.3.3 Defectos que atrapan huecos

Justo como las vacancias aniónicas que forman las trampas de electrones, las vacancias catiónicas son sitios potencialmente adecuados para atrapar huecos.

3.3.4 Generación de defectos por irradiación

La incidencia de radiación ionizante puede producir centros de defectos en dos maneras:

- Ionización de los iones de la red que da lugar a su desplazamiento hacia posiciones intersticiales.
- Colisiones elásticas de iones energéticos y partículas pesadas como alfa.

3.3.5 Niveles energéticos en fósforos sólidos

El término fósforo es utilizado para designar a todos los materiales líquidos o sólidos que presentan luminiscencia [21].

Los niveles energéticos de electrones en un sólido son derivados de la energía de espacio libre entre los niveles atómicos o iónicos de los cuales se conforma el sólido. Los niveles energéticos de átomos e iones aislados se ensanchan debido al campo de los iones o átomos vecinos en el sólido formando bandas energéticas [23]. La banda superior, la cual está llena con electrones se llama banda de valencia, BV. En haluros alcalinos, esta banda se supone que está llena con electrones. Estos electrones se pueden mover de un ion a otro en la banda sin cambiar su estado energético total. La siguiente banda energética usualmente está vacía. Esto corresponde al estado de un electrón libre de un ion. Se llama banda de conducción, BC. En adición a estas bandas, que se aplican a todo el sólido, hay estados electrónicos localizados que son producidos por átomos de impurezas, electrones o huecos en centros de defectos. Estos estados son comparativamente niveles más angostos y ocurren entre las bandas BV y BC de la muestra pura. Son estos estados energéticos los que se llenan durante la irradiación que se refiere al término de inducción de TL. La liberación de los electrones de estos estados poco profundos por medio de temperatura se llama

estimulación térmica. La recombinación de los electrones liberados en un centro luminiscente finalmente produce la luz que recibe el nombre de TL [22].

3.3.6 Factor de frecuencia

La liberación de un electrón desde una trampa de profundidad E bajo estimulación térmica consiste en dos pasos: primero, el electrón se eleva a un nivel energético E_s superior al estado base de la trampa por excitación térmica. La fracción del total de electrones atrapados que puede llegar a tener una energía casi igual a la profundidad de trampa E está dado por la función de Boltzmann $\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$. Estos electrones no son totalmente liberados de las trampas, pueden ser atrapados nuevamente o pueden transitar a estados libres (banda de conducción) en la presencia de excitación térmica continua. Cualquier razón de transición depende esencialmente de dos factores que son: las vacancias en el estado dentro del cual la transición se espera que ocurra y la sección transversal para la transición. El valor de s (factor de frecuencia) es aproximadamente igual al número de veces por segundo que un electrón atrapado puede absorber energía de las vibraciones cristalinas multiplicado por la probabilidad de la transición del mismo hacia un estado libre. Por esto, el valor de s puede ser un poco menor que la frecuencia de las vibraciones del cristal (frecuencia de Debye) [24].

3.4 Curvas de brillo

Se refiere a la gráfica de la intensidad termoluminiscente, I , como función de la temperatura de la muestra durante la lectura. Cada nivel de atrapamiento en el material da lugar al levantamiento de un pico de brillo asociado, entonces, una curva de brillo puede estar formada por distintos picos, cada uno relacionado a diferentes niveles de atrapamiento. Un ejemplo se muestra en la figura 3.3.

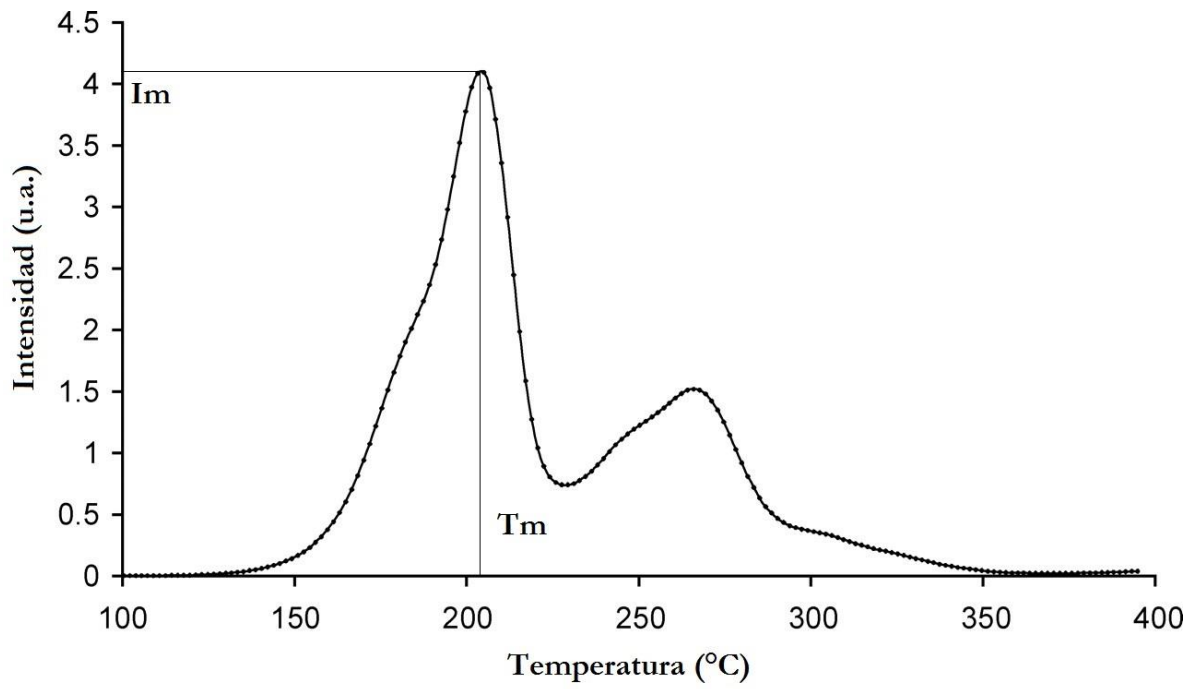


Figura 3.3 – Ejemplo de la forma de una curva de brillo típica de TL.

3.5 Modelos

3.5.1 Una trampa y un centro de recombinación (OTOR)

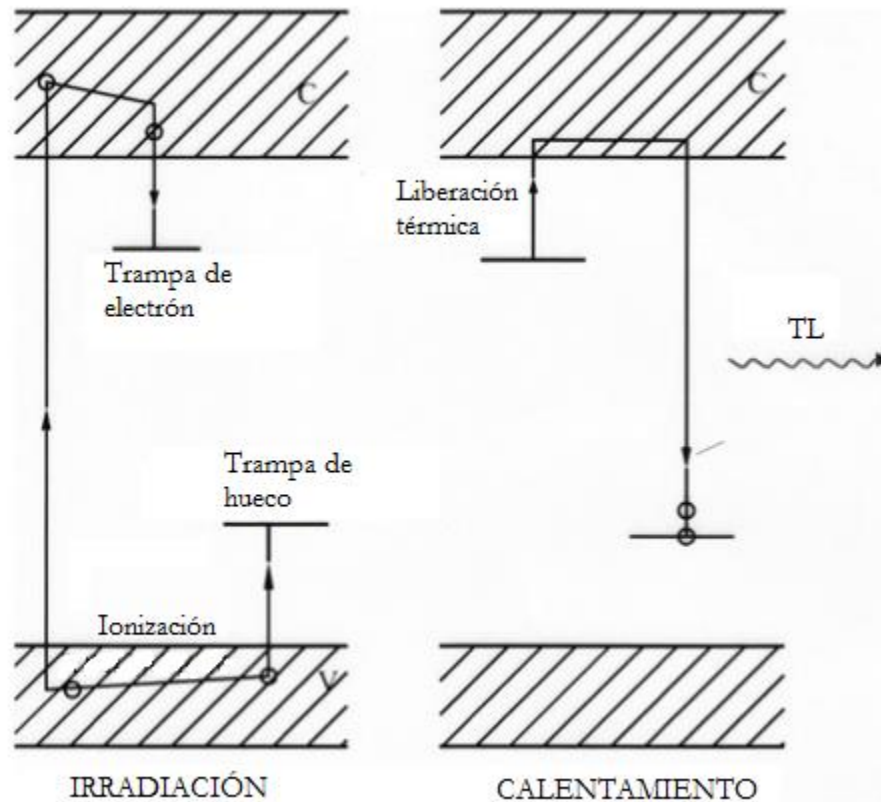


Figura 3.4 – Modelo OTOR de TL, muestra el camino del transporte electrónico durante la irradiación y el calentamiento. En la fase de calentamiento el electrón liberado se recombina con un hueco para emitir luminiscencia [22].

Un esquema simple de niveles energéticos consistiendo de un tipo de trampa y un tipo de centro de recombinación (OTOR) se muestra en la figura 3.4. Las trampas cercanas a la banda de conducción se supone que atraparán electrones y las trampas cercanas a la banda de valencia serán los centros de recombinación. Las trampas y los centros de recombinación se llenan por el tipo de portador respectivo durante la irradiación. Durante el calentamiento, los electrones son expulsados fuera de las trampas y se vuelven libres para moverse dentro de la banda de conducción. Durante el movimiento aleatorio, si el electrón se encuentra con un defecto cargado opuestamente llamado centro de recombinación, se puede recombinar con él y emitir luminiscencia. Alternativamente puede caer a una trampa vacía, esto recibe el nombre de reatrapamiento. El transporte de los electrones desde las trampas hacia los

centros de recombinación para emitir luminiscencia puede ser descrito en términos de las razones de estos tres componentes. Estas tres razones del modelo OTOR están dadas por:

$$\text{Razón de excitación } R_{ex} = (ns) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.1)$$

$$\text{Razón de reatrapamiento } R_{ret} = n_c A_n (N - n) \quad (3.2)$$

$$\text{Razón de recombinación } R_{rec} = n_c A_h h \quad (3.3)$$

Donde N y n son el número total y la concentración de trampas térmicamente activas, n_c es la concentración de los portadores de carga en estado libre, h es la concentración de centros de recombinación disponibles, s es el factor de frecuencia, E es la energía de activación de la trampa, que también recibe el nombre de profundidad de trampa, T es la temperatura de la muestra, k es la constante de Boltzmann, A_n y A_h , son los coeficientes de reatrapamiento y de recombinación respectivamente. Los valores de estos coeficientes dependen de las secciones transversales de captura electrónica σ_n y σ_h de las trampas y de los centros de recombinación, respectivamente: ($A_n = \sigma_n \nu$ y $A_h = \sigma_h \nu$ donde ν es la velocidad de electrón libre en la banda de conducción. El valor de h depende del esquema físico utilizado para la formulación del modelo en particular de TL. Para modelos que están basados en el esquema OTOR, h es igual a n . Esencialmente, el valor de h es la suma de todas las trampas ocupadas de la muestra, lo que significa que las trampas ocupadas activas n y cualquier trampa de nivel profundo que no son afectadas térmicamente, a cualquier temperatura T . La igualdad entre el valor de h y la suma de todas las trampas ocupadas asegura que la carga es neutra en toda la muestra. Se asume que todos los portadores de carga excitados se relajan desde su estado libre instantáneamente ya sea a un centro de recombinación o a trampas vacías, dejando a prácticamente ninguna carga libre. Esto recibe el nombre de condición de quasi-equilibrio (QE). Podríamos ver que las expresiones para R_{ex} y R_{ret} pueden ser las mismas para distintos modelos de TL. La expresión para R_{rec} solamente, cambiaría con el modelo utilizado. Considerando las probabilidades de relajación R_{ret} y R_{rec} , la

fracción F de los portadores excitados que producen la luminiscencia durante el calentamiento está dada por:

$$F = \frac{R_{rec}}{R_{rec} + R_{ret}} \quad (3.4)$$

Dependiendo de los valores de los parámetros en (3.1) a (3.3), el valor de F cambiará. Si existen rutas adicionales de relajación, por ejemplo, recaptura no radiativa en niveles profundos, estos se añadirían al denominador en 3.4. La expresión entonces cambiaría de acuerdo al modelo físico aplicable.

3.5.2 Modelo de Randall-Wilkins

Randall y Wilkins [25] fueron los primeros en sugerir un modelo teórico para la emisión TL. Ellos asumieron que el reatrapamiento puede ser despreciable ($R_{ret} = 0$) y por lo tanto, de acuerdo con (3.4), tendríamos $F = 1$. Esto significa que la intensidad I de la emisión TL es directamente proporcional a R_{ex} .

$$I = cR_{ex} = -c \frac{dn}{dt} = (cns) \exp^{-\frac{E}{kT}} \quad (3.5)$$

Donde $T = T_0 + \beta t$ y c es una constante que representa el factor de eficiencia óptica que relaciona la salida de termoluminiscencia a la razón de liberación electrónica y a la eficiencia del medidor para coleccionar la luz. Podríamos tomar $c = 1$, dado que no existe diferencia entre las características como la forma de la curva de brillo o el patrón de decaimiento. Sólo influye en la intensidad, reacomodando (3.5) tenemos:

$$\frac{dn}{n} = s \exp^{-\frac{E}{kT}} dt \quad (3.6)$$

Asumiendo que la muestra es calentada con una razón de calentamiento lineal, tal que $\frac{dT}{dt} = \beta K S^{-1}$. Esta ecuación se puede escribir como:

$$\frac{dn}{n} = -\left(\frac{s}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.7)$$

Integrando esta ecuación tenemos el valor de n a cualquier temperatura T durante el calentamiento

$$n = n_0 \exp\left(-\int_{T_0}^T \left(\frac{s}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right) \quad (3.8)$$

Donde n_0 es el número inicial de cargas atrapadas y T_0 es la temperatura en el inicio de la corrida de temperatura. Substituyendo esta expresión para n en (3.5) tenemos la expresión para la intensidad TL, como función de T

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\int_{T_0}^T \left(\frac{s}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right) \quad (3.9)$$

Esta es la expresión para la curva de brillo. En la figura 3.5 se muestran los perfiles de cambio de la población de trampas ocupadas n , la probabilidad de excitación térmica p y la intensidad TL I como función de la temperatura T cuando la muestra se somete al ciclo de calentamiento para leer la curva de brillo. La parte inicial de la curva de brillo se incrementa exponencialmente, en esta parte, el cambio en n no es perceptible. Por otra parte, la probabilidad de excitación térmica p que está dada por $s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ se incrementa exponencialmente. El valor de n puede ser considerado constante como n_0 en esta parte. Esta propiedad, es útil para determinar el valor de profundidad de trampa E. Cuando el número de cargas atrapadas n , disminuye apreciablemente, la curva de intensidad TL deja de crecer de manera exponencial. Va hasta un máximo antes de caer y llegar a cero finalmente cuando todas las trampas son liberadas. La intensidad I en cualquier temperatura T en la curva de brillo es igual al producto de los valores de n y p en esa temperatura.

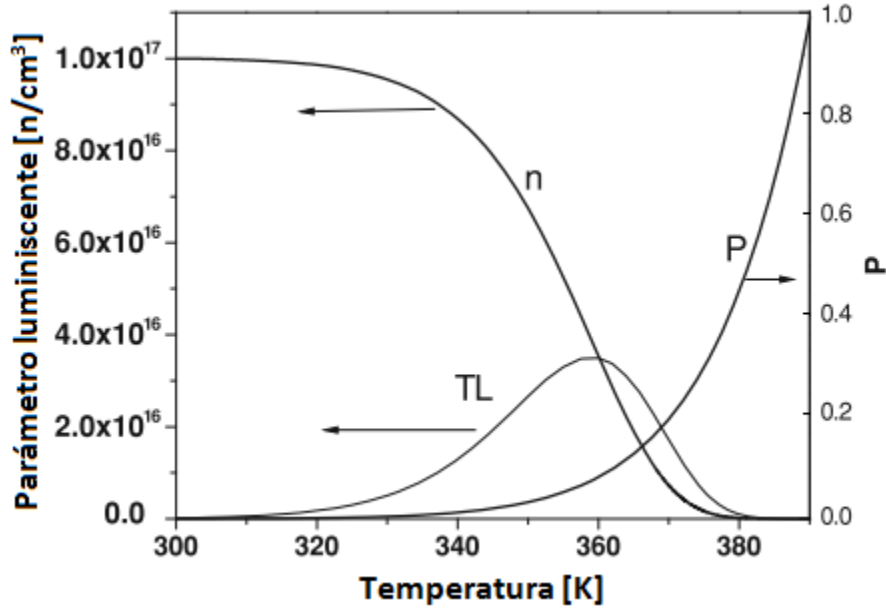


Figura 3.5 – Perfil de la población de electrones atrapados n , probabilidad de excitación p y la curva de brillo como función de T durante el calentamiento [22].

3.6 Métodos de obtención de parámetros

3.6.1 Software “GlowFit”

GlowFit es un programa de computadora escrito con el fin de realizar la deconvolución de curvas de brillo termoluminiscentes de cinética de primer orden.

El software de análisis de curvas de brillo desarrollado está basado en el modelo de cinética de primer orden de Randall y Wilkins. La intensidad TL de la curva de brillo está dada por la ecuación [26]:

$$I(T) = I_m \exp\left(\frac{E}{kT_m} - \frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT_m^2} \int_{T_m}^T \exp\left(\frac{E}{kT_m} - \frac{E}{kT'}\right) dT'\right) \quad (3.10)$$

Como la integral exponencial en la ecuación 3.10 no se puede resolver analíticamente, diferentes aproximaciones y funciones que describen un pico de brillo sencillo han sido propuestas. En el caso del software, la integral se aproxima y finalmente se llega a la expresión para describir un pico de brillo individual [27]:

$$I(T) = I_m \exp\left(\frac{E}{kT_m} - \frac{E}{kT}\right) \exp\left(\frac{E}{kT_m} \left(\alpha\left(\frac{E}{kT_m}\right) - \frac{T}{T_m} \exp\left(\frac{E}{kT_m} - \frac{E}{kT}\right) \alpha\left(\frac{E}{kT}\right)\right)\right) \quad (3.11)$$

Como se muestra en esta ecuación, la curva de brillo es una función no-lineal de los parámetros T_m y E . Para encontrar los valores mejor ajustados un proceso iterativo tiene que ser utilizado. GlowFit es capaz de deconvolucionar un máximo de 10 picos de brillo simultáneamente desde una curva de brillo. Una función se debe definir y los mejores parámetros se obtendrán a partir de la minimización de la misma, los parámetros obtenidos se muestran en la tabla 4.3. El proceso de minimización comienza con valores de prueba. En este programa el método de Levenberg-Marquardt para minimización de funciones no-lineales se utiliza. En este trabajo se presenta el análisis de energías de atrapamiento de carga utilizando el modelo Randall-Wilkins en películas de SRO a partir de mediciones de TL.

Capítulo 4

Fase experimental

4.1 Fabricación de las películas de SRO.

Con la finalidad de realizar los estudios de termoluminiscencia, se depositaron películas de ~80 nm de SRO sobre silicio tipo P con una resistividad de 3-5 Ω/cm . El SRO fue depositado por el método de LPCVD en un reactor hot wall a 736°C usando N_2O y SiH_4 al 5% en Nitrógeno como los gases reactantes. La razón del flujo de los gases $R_0 = \text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ fue usada para controlar la cantidad de exceso de silicio en las películas, obteniendo SRO con exceso de silicio entre 6 y 12 %. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico en N_2 a una temperatura de 1,100°C.

Para lograr obtener películas delgadas de SRO de ~80 nm, los parámetros del sistema durante la fabricación se calcularon y se muestran en la tabla 4.1.

$R_0 = \frac{25 P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{SiH}_4}}$	P_{SiH_4} [Torr]	P_{NO_2} [Torr]	Crecimiento $\left[\frac{\text{nm}}{\text{min}}\right]$	Tiempo de depósito [min]
10	0.81	0.324	4.07	18.5
20	0.81	0.65	3.58	21
30	0.81	0.97	4.47	17
40	0.81	1.3	5.63	14
100	0.6	2.4	7	11

Tabla 4.1 – Parámetros de fabricación utilizados para lograr obtener películas de un grosor de ~80 nm.

En la figura 4.1 se muestra el equipo utilizado para la fabricación de las muestras utilizadas en este trabajo.



Figura 4.1 – Sistema de deposición química en fase vapor, el equipo se encuentra en INAOE.

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

4.2 Grosor e índice de refracción

En la tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos con el elipsómetro para determinar el grosor y el índice de refracción de las películas obtenidas. Para realizar las mediciones del grosor en este trabajo se utilizó un elipsómetro nulo Gaertner L117 que utiliza un láser de 632.7 nm.

Podemos observar que el grosor de la película delgada obtenido fue muy cercano al propuesto de 80 nm utilizando los parámetros de fabricación de la tabla 4.1. Se determina de la tabla la relación inversa entre la razón de flujo de los gases R_0 y el

índice de refracción de la película, acercándose al índice de refracción del dióxido de silicio crecido térmicamente 1.457 cuando aumenta el R_0 [3].

Muestra	R_0	Tratamiento térmico	Grosor [nm]	Índice de refracción
1-AD	10		75.70 ± 1.573	1.777 ± 0.031
1-T1	10	x	74.87 ± 4.19	1.708 ± 0.039
2-AD	20		81.8 ± 6.54	1.670 ± 0.022
2-T1	20	x	85.30 ± 1.09	1.661 ± 0.012
3-AD	30		77.17 ± 0.922	1.530 ± 0.018
3-T1	30	x	77.22 ± 1.53	1.560 ± 0.011
4-AD	40		76.75 ± 2.33	1.459 ± 0.009
4-T1	40	x	73.30 ± 3.15	1.542 ± 0.065
5-AD	100		74.47 ± 4.88	1.459 ± 0.028
5-TT	100	x	66.77 ± 2.962	1.523 ± 0.056

Tabla 4.2 – Grosor e índice de refracción de las muestras obtenidos por medio de repetidas mediciones de elipsometría.

4.3 Arreglo experimental TL (TL/OSL TL-DA-15)



Figura 4.2 – Fotografía del lector TL/OSL TL-DA-15 de Riso National Laboratories. Esta fotografía fue otorgada por Héctor Durán.

Las mediciones fueron realizadas utilizando el lector de TL/OSL TL-DA-15 de Risø National Laboratories de Dinamarca que se encuentra en el laboratorio de Estado Sólido del Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora (véase figura 4.2).

Los componentes esenciales del lector son:

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

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

cámara con nitrógeno, la luminiscencia emitida es medida por el fotomultiplicador, el esquemático se observa en la figura 4.3.

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

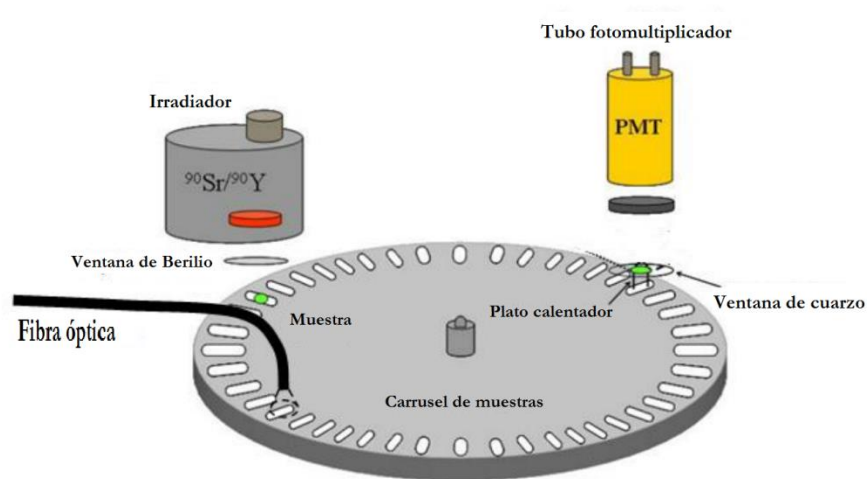


Figura 4.3 – Esquemático del lector de TL/OSL TL-DA-15.

4.3.1 Carrusel de muestras

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

4.3.2 Sistema de detección de luz

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

4.3.2.1 Tubo fotomultiplicador

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

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

4.3.2.2 Sistema de calentamiento

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

4.3.2.3 Fuentes de irradiación

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

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

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

Un irradiador beta removible está posicionado encima del carrusel de muestras. El irradiador está hecho de latón y está rodeado por 20 mm de plomo en los lados y 40 mm en la parte superior. Este irradiador acomoda una fuente beta

$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ que emite partículas beta con una energía máxima de 2.27 MeV. La fuente se monta en una rueda giratoria de acero inoxidable la cual es neumáticamente activada; a la fuente le toma 0.11 segundos para rotar desde la posición cerrada hasta la posición abierta.

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

Cuando la fuente está “apagada” está apuntando hacia arriba directamente a un amortiguador de carbón. Cuando la fuente está “encendida” está apuntando hacia abajo hacia la cámara de medición. Una ventana de berilio de 0.125 mm está localizada entre el irradiador y la cámara de medición la cual actúa como interfaz de vacío para la cámara (figura 4.4).

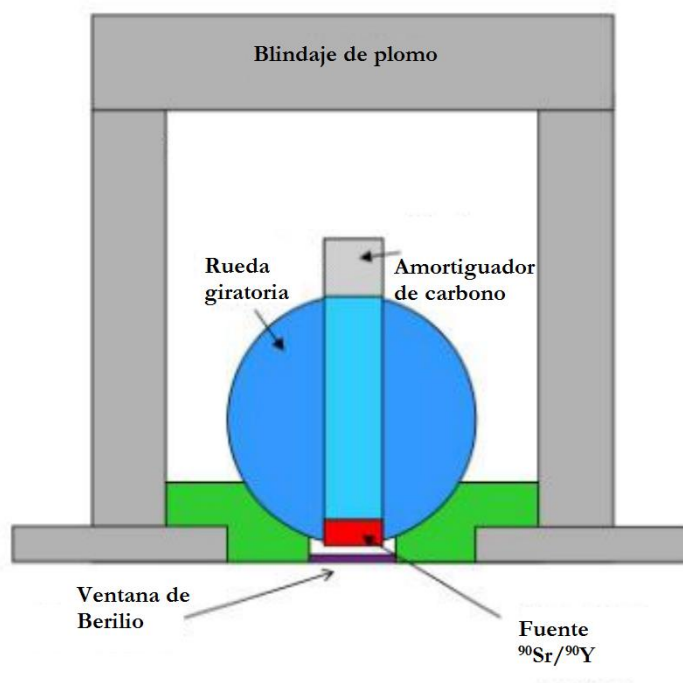


Figura 4.4 - Corte transversal del irradiador beta [28].

Toda la información proporcionada en éste trabajo acerca del medidor se obtuvo de la guía proporcionada por el fabricante [28].

4.3.3 Primer paso – Irradiación

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

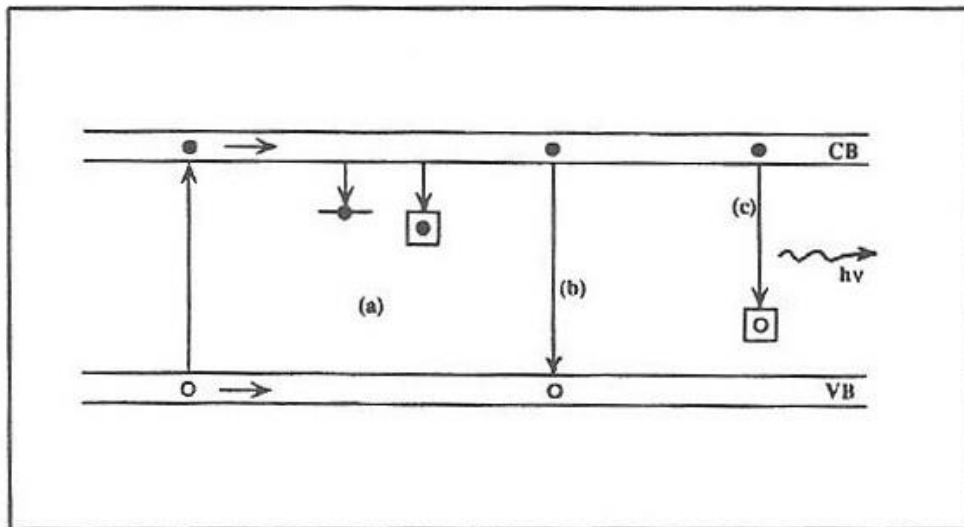


Figura 4.5 – Procesos producidos en la estructura cristalina debido a la irradiación. Los puntos sombreados representan al electrón, los puntos no sombreados representan huecos, cada flecha en posición vertical indica una transición electrónica, los cuadros son centros de recombinación [29].

4.3.4 Segundo paso – Calentamiento

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

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

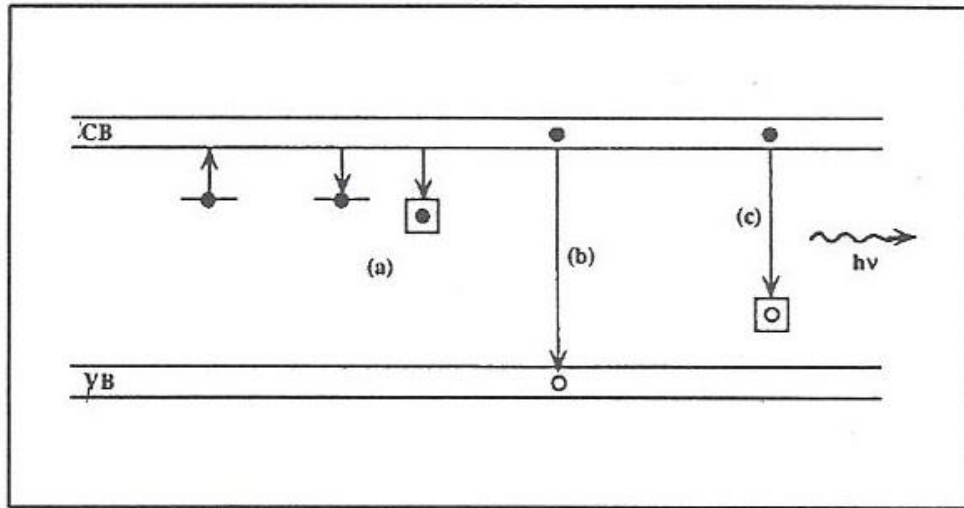


Figura 4.6 – Procesos producidos por el calentamiento de un cristal previamente irradiado. Los puntos sombreados representan al electrón, los puntos no sombreados representan huecos, cada flecha en posición vertical indica una transición electrónica, los cuadros son centros de recombinación [29].

4.4 Curvas de brillo obtenidas

Todas las curvas de brillo se obtuvieron en el medidor Riso TL-DA 15 haciendo un barrido desde la temperatura ambiente hasta 400 °C utilizando una razón de calentamiento de 2 °C/s.

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

Todas las muestras fueron irradiadas con partículas beta en el lector de Riso National Laboratories usando como fuente ⁹⁰Sr. El gray es la unidad derivada de dosis absorbida o energía específica utilizada en el sistema internacional. Estas

energías son típicamente asociadas con radiación ionizante tales como rayos X, partículas gama u otras partículas nucleares. Está definida como la absorción de un joule de tal energía por un kilogramo de materia.

Una observación general para la respuesta TL obtenida en todas las muestras es que todas presentan un incremento en la señal que es proporcional a la dosis administrada. Existen variaciones en la respuesta TL de las muestras según las características de la misma tal como el valor del parámetro R_0 y el posterior tratamiento térmico realizado.

Las dosis utilizadas en la obtención de la respuesta TL fueron 100 Gy, 200 Gy, 400 Gy y 800 Gy.

4.5 Arreglo experimental PL (FluoroMax-3)



Figura 4.7 – Equipo FluoroMax-3 utilizado para las mediciones de PL, en el laboratorio de Microelectrónica de INAOE.

Un espectrofluorómetro es un instrumento analítico utilizado para medir y registrar la fluorescencia de una muestra. Mientras se registra la fluorescencia, la excitación, emisión y ambas longitudes de onda pueden ser escaneadas. Con accesorios adicionales, la variación de la señal con respecto al tiempo,

temperatura, concentración, polarización u otras variables pueden ser monitoreadas. El equipo utilizado para las mediciones de fotoluminiscencia se muestra en la figura 4.7.

Una fuente de luz continua incide en el monocromador de excitación el cual selecciona una banda de longitudes de onda. Esta excitación de luz monocromática es dirigida hacia la muestra, la cual emite luminiscencia. La luminiscencia es dirigida hacia un segundo, monocromador de emisión, el cual selecciona una banda de longitudes de onda y las hace incidir en el detector. La señal del detector es reportada a un sistema controlador y a una computadora donde los datos pueden ser manipulados y presentados, usando un software especial.

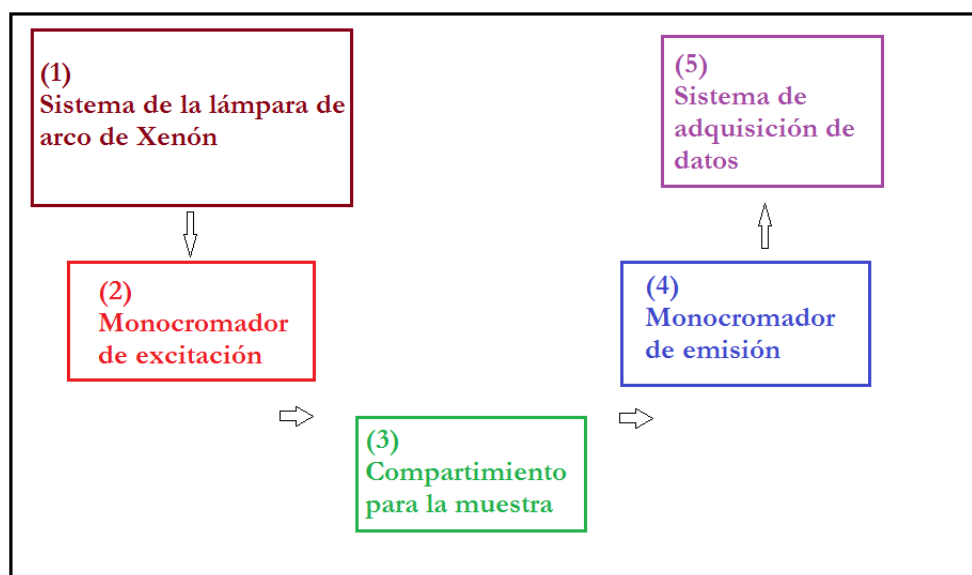


Figura 4.8 – Arreglo óptico del espectrofluorómetro.

1. Lámpara de arco de Xenón y su cubierta.
2. Monocromador de excitación.
3. Compartimiento para la muestra.
4. Monocromador de emisión.
5. Sistema de adquisición de datos

4.5.1 Iluminador (lámpara de arco de Xenón)

La fuente de luz continua es una lámpara de arco de Xenón libre de ozono de 150 W. La luz de la lámpara es recogida por un espejo elíptico y después es enfocada a la rendija de entrada del monocromador de excitación. La cubierta de

la lámpara es separada del monocromador de excitación por una ventana de cuarzo. Esto ventila el calor fuera del instrumento y lo protege contra fallas de la lámpara. Véase 1 en la figura 4.8.

4.5.2 Monocromadores

Un monocromador es un dispositivo óptico que transmite longitudes de onda de luz las cuales son seleccionables mecánicamente a partir de un espectro ancho de longitudes de onda. Véase 2 y 4 en la figura 4.8.

4.5.2.1 Renjilla

La parte esencial de un monocromador es una renjilla de reflexión. La renjilla dispersa la luz incidente por medio de sus surcos verticales, generándose el espectro de la fuente de luz. Al rotar la rejilla se elige que longitud de onda pasará por la rendija de salida.

4.5.2.2 Rendijas

Los puertos de entrada y de salida de cada monocromador tienen unas rendijas ajustables continuamente controladas por el equipo. El grosor de las rendijas en el monocromador de excitación determina el paso de banda de la luz incidente en la muestra.

Cuando se configura el ancho de la rendija, el balance está entre la intensidad de la señal contra la resolución espectral. Mientras más anchas sean las rendijas, más luz incide en la muestra y en el detector, pero la resolución se reduce. Mientras más angostas sean las rendijas, la resolución aumenta a expensas de la intensidad de la señal.

4.5.2.3 Obturador

Un obturador de excitación se localiza justo después de la rendija de salida del monocromador de excitación. El obturador protege a las muestras de blanqueamiento o degradación causada por la exposición prolongada a la luz.

4.5.3 Compartimiento para la muestra

Un espejo toroidal enfoca el haz desde el monocromador de excitación hacia la muestra. Cerca del 8% de esta luz de excitación se divide, usando un divisor de haz, y se dirige hacia un fotodiodo de referencia. La fluorescencia de la muestra se recoge y se dirige hacia el monocromador de emisión. Véase 3 en la figura 4.8.

4.5.4 Sistema de adquisición de datos

El sistema de adquisición de datos se posiciona después del detector y es la comunicación entre el equipo de PL y la computadora que sirve para interpretar los datos. 5 en la figura 4.8.

Capítulo 5

Resultados

5.1 Respuestas termoluminiscentes

A continuación se muestran los espectros de TL obtenidos al irradiar las muestras obtenidas de SRO con diferentes dosis de radiación β . De la figura 5.1 a la figura 5.10 que corresponden a las muestras SRO10, SRO20, SRO30, SRO40 y SRO100 tales como fueron depositadas y después de un tratamiento térmico, se observa un incremento de intensidad TL gradual que es proporcional al incremento de dosis aplicada. La razón de dosis aplicada fue de 1 Gy cada 18 segundos.

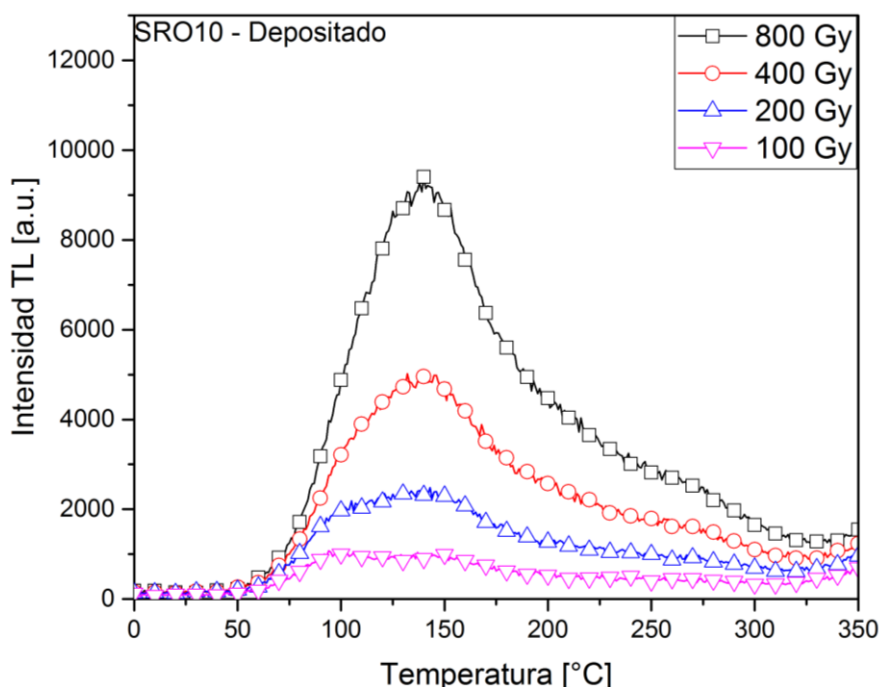


Figura 5.1 – Respuesta termoluminiscente de la muestra SRO10 justo como fue depositada.

En la respuesta TL mostrada en la figura 5.1 se observan dos picos principales en la curva de brillo, uno centrado alrededor de los 150 °C y otro que aparece a dosis mayores en ~300 °C

En la figura 5.2 se tiene la respuesta TL a distintas dosis de irradiación beta a la muestra SRO10 después de recibir un tratamiento térmico a 1,100 °C. Se puede

observar que la respuesta no cambia de manera significativa para su contraparte sin tratamiento térmico. Se puede considerar que para estas muestras el tratamiento térmico no tiene un efecto notable.

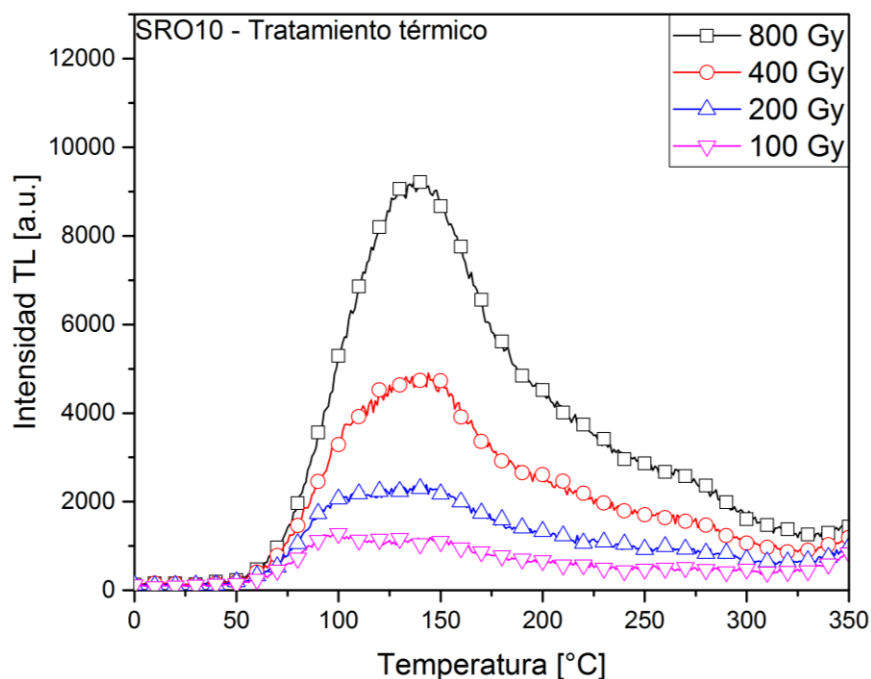


Figura 5.2 – Respuesta termoluminiscente de la muestra SRO10 después de recibir tratamiento térmico a 1,100 °C.

En la figura 5.3 correspondiente a SRO20 sin tratamiento térmico se observa la presencia de un pico en ~ 100 °C que aparece desde dosis pequeñas (100 Gy), otro pico en ~ 175 °C que se observa después de dosis de 200 Gy y un último pico que se observa en ~ 200 °C en dosis mayores a 400 Gy. Aunque comparando estas muestras con las de SRO10, la emisión TL es menor.

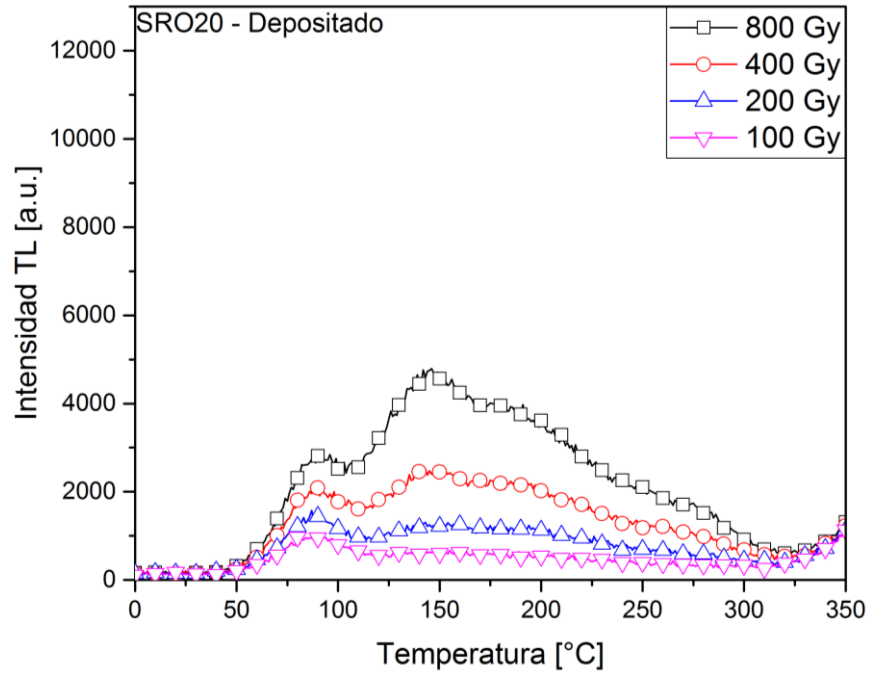


Figura 5.3 – Respuesta termoluminiscente de la muestra SRO20 justo como fue depositada.

En la figura 5.4 correspondiente a SRO20 con tratamiento térmico se observa un pico en ~ 75 °C a partir de dosis pequeñas y otro pico está presente en ~ 150 °C a partir de dosis mayores a 200 Gy. También podemos observar un incremento en la dosis a comparación de la muestra SRO20 antes de recibir el tratamiento térmico.

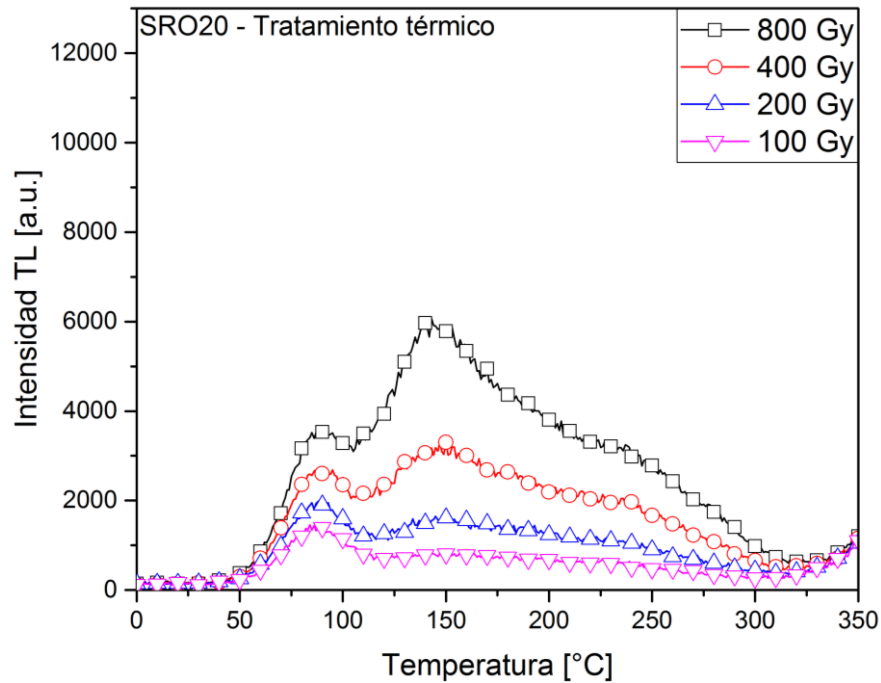


Figura 5.4 – Respuesta termoluminiscente de la muestra SRO20 después de recibir tratamiento térmico a 1,100 °C.

En la figura 5.5 que corresponde a SRO30 sin tratamiento térmico se observa un pico en ~ 90 °C que aparece en todas las dosis, un pico que está en ~ 175 °C y por último otro pico en ~ 300 °C para dosis mayores a 200 Gy.

En la figura 5.6 que corresponde a SRO30 con tratamiento térmico el pico de ~ 90 °C bien formado desde las primeras dosis, una banda ancha entre 125 y 250 °C y otro pico en ~ 275 °C. En comparación con la muestra SRO30 sin tratamiento térmico, existe un incremento de intensidad en todas las señales.

En la figura 5.7 que corresponde a SRO40 sin tratamiento térmico se observa una banda ancha que va desde ~ 75 °C hasta ~ 350 °C.

En la figura 5.8 que corresponde a SRO40 con tratamiento térmico están presentes las mismas bandas pero con mayor intensidad medida.

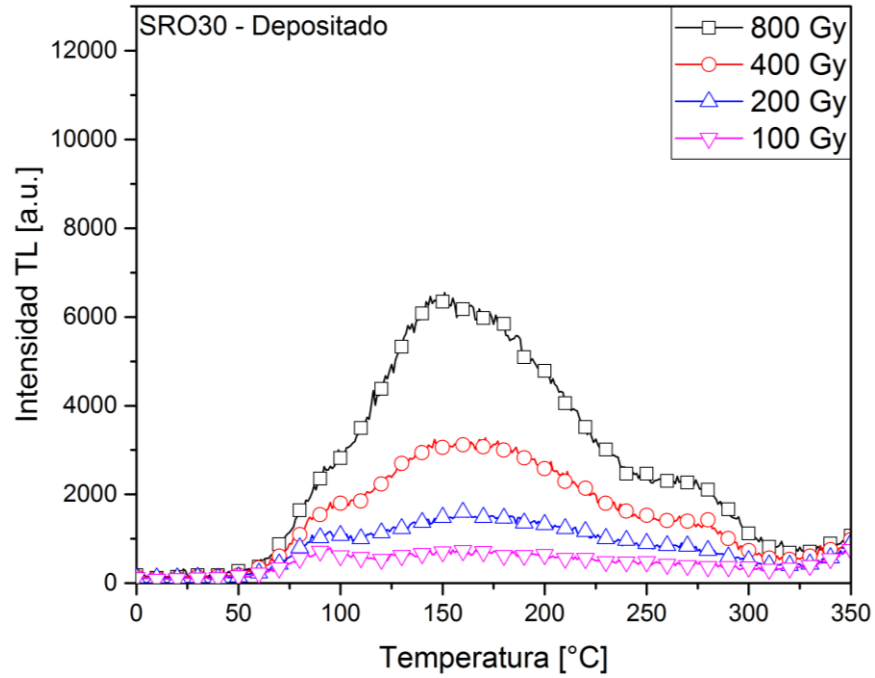


Figura 5.5 – Respuesta termoluminiscente de la muestra SRO30 justo como fue depositada.

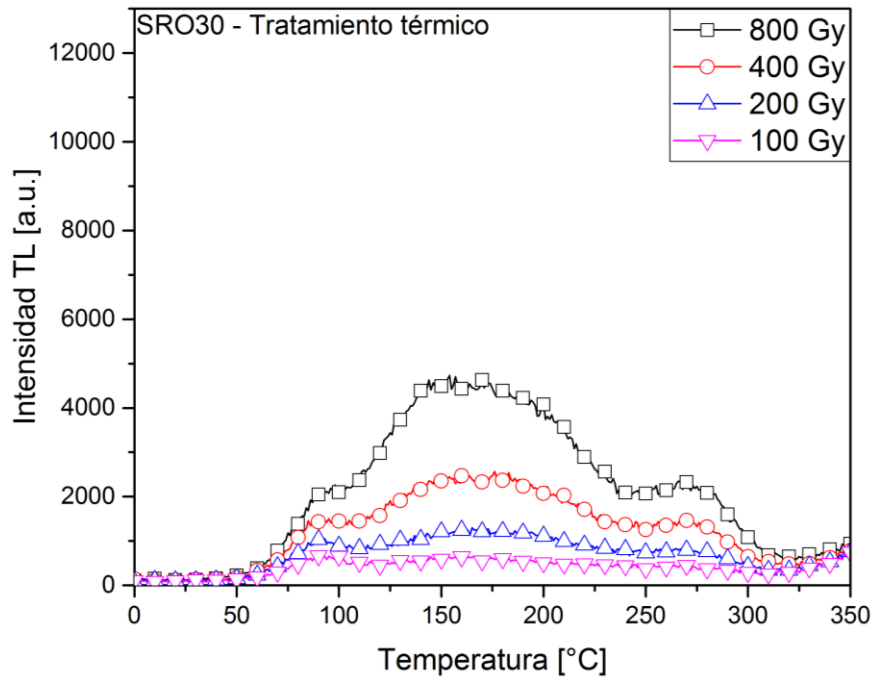


Figura 5.6 – Respuesta termoluminiscente de la muestra SRO30 después de recibir tratamiento térmico a 1,100 °C.

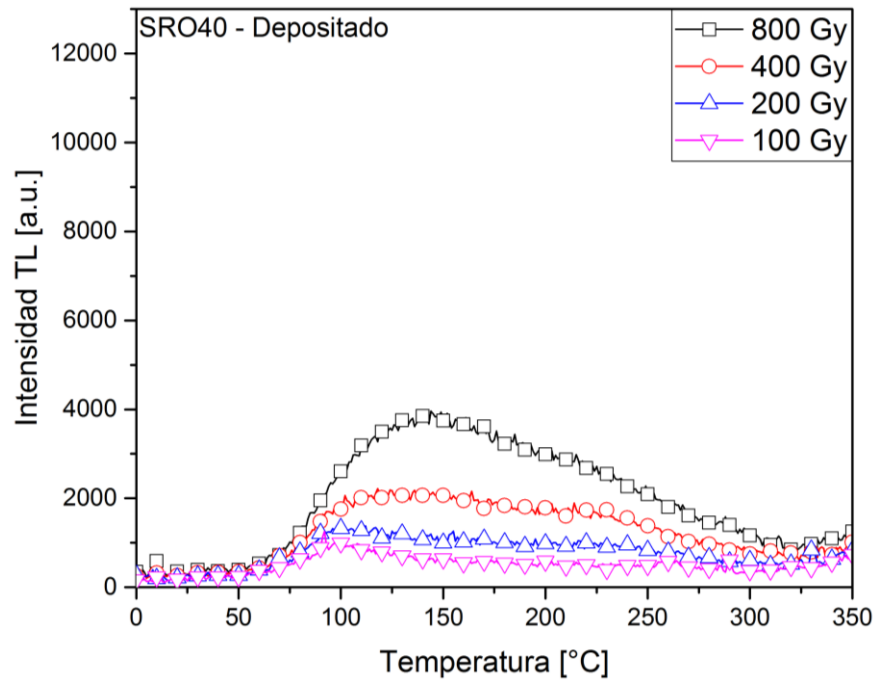


Figura 5.7 – Respuesta termoluminiscente de la muestra SRO40 justo como fue depositada.

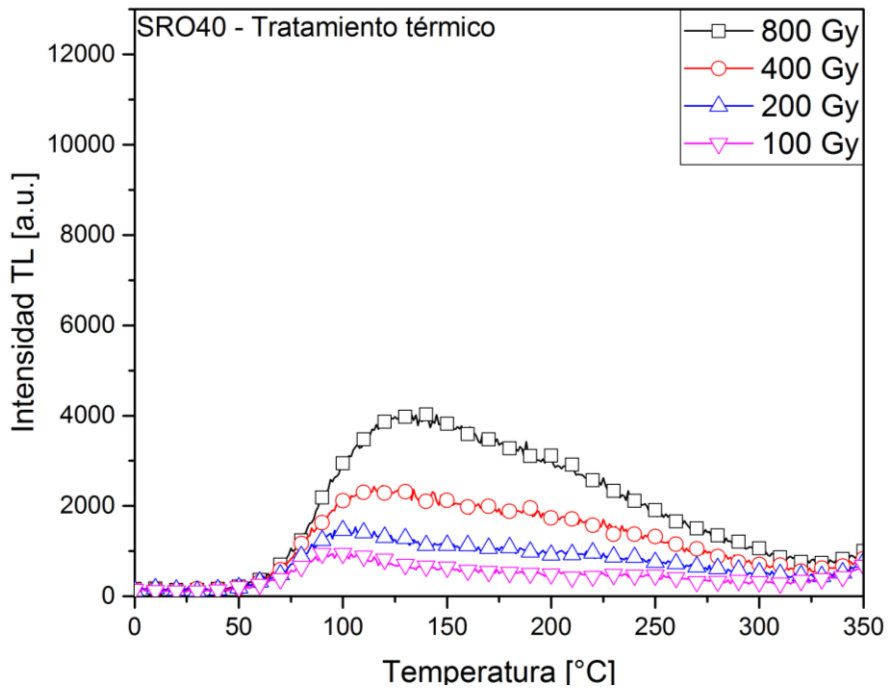


Figura 5.8 – Respuesta termoluminiscente de la muestra SRO40 después de recibir tratamiento térmico a 1,100 °C.

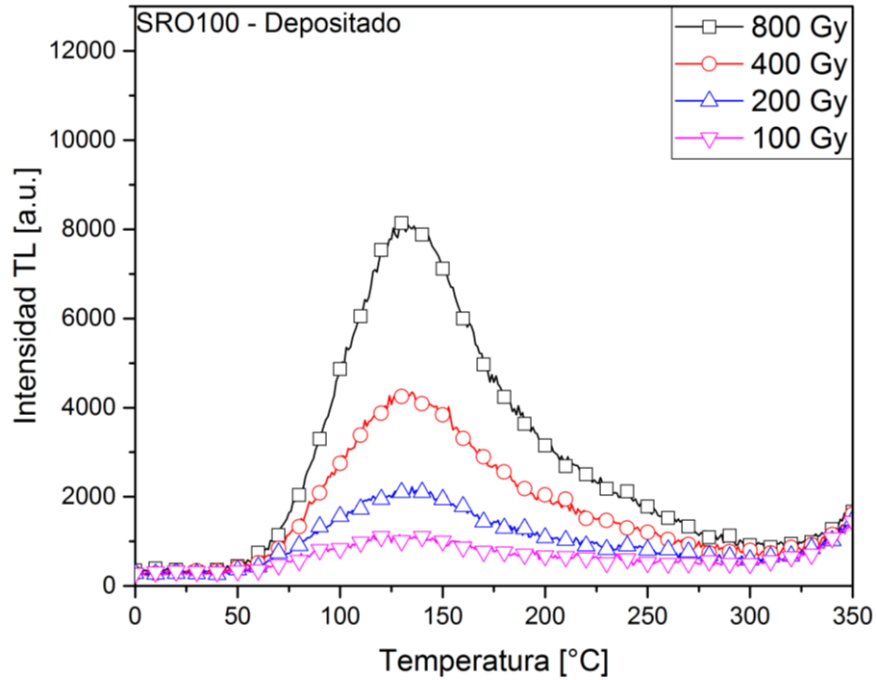


Figura 5.9 – Respuesta termoluminiscente de la muestra SRO100 justo como fue depositada.

En la figura 5.9 que corresponde a SRO100 sin tratamiento térmico se observa un pico situado en ~ 125 °C que se presenta en todas las dosis.

En la figura 5.10 que corresponde a SRO100 con tratamiento térmico se presentan los mismos picos pero de mayor intensidad, debido al tratamiento térmico dado.

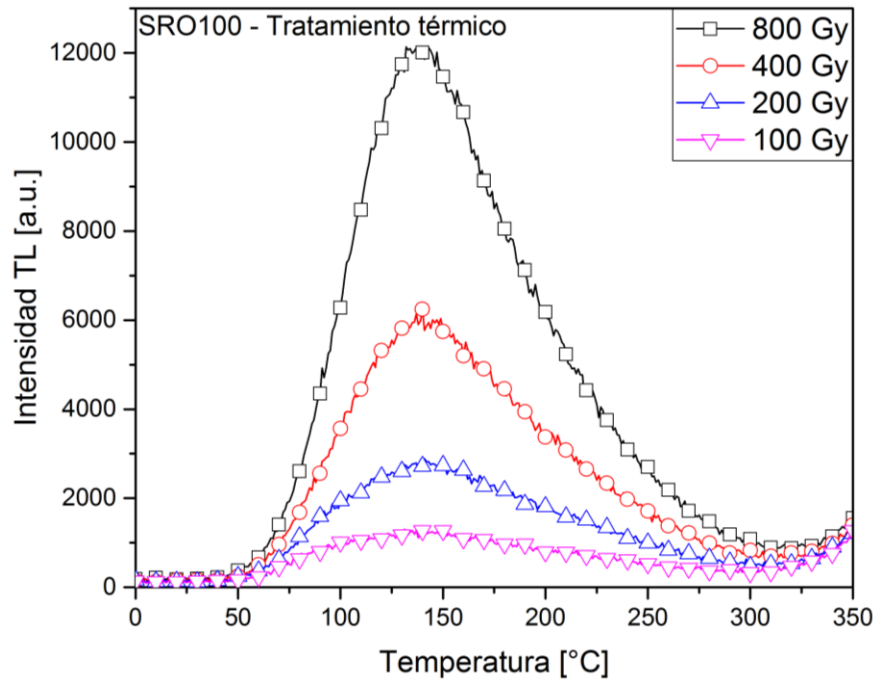


Figura 5.10 – Respuesta termoluminiscente de la muestra SRO100 después de recibir tratamiento térmico a 1,100 °C.

5.2 Comparativa entre depositadas y tratamiento térmico

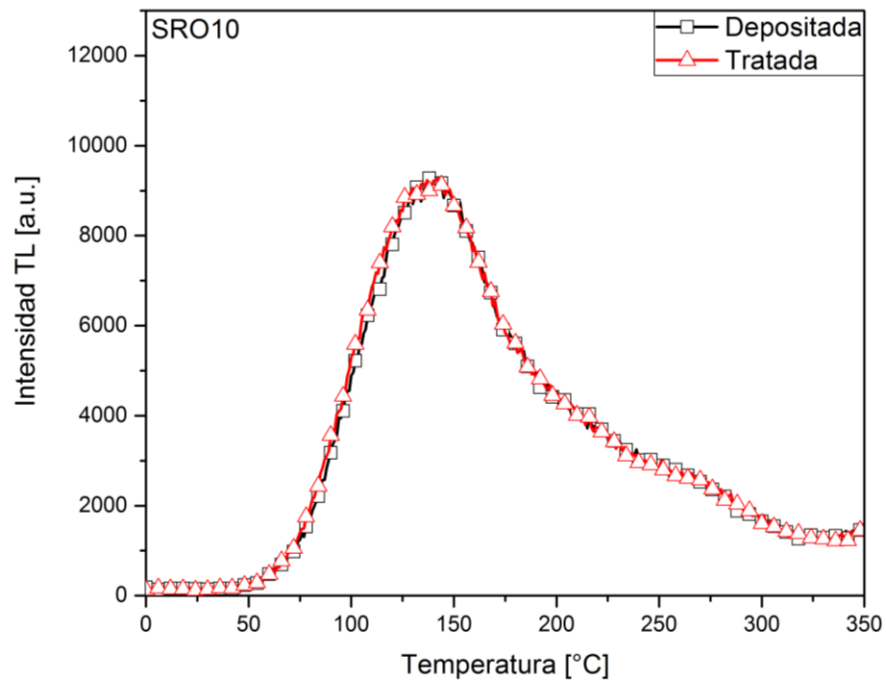


Figura 5.11 – Comparación de respuesta termoluminiscente de la muestra SRO10 entre después del depósito y después del tratamiento térmico.

En la figura 5.11 se puede observar que la respuesta TL de la muestra SRO10 antes y después del tratamiento térmico no presenta diferencias significativas, sugiriendo que el tratamiento no promueve un cambio en la respuesta.

En la figura 5.12 se observa un cambio significativo en la intensidad de la respuesta TL cuando se comparan las muestras SRO20 antes y después del tratamiento térmico a 1,100 °C. La forma e intensidad de la respuesta cambia en los picos en posiciones mayores a 175 °C. En la muestra cómo se depositó aparece un pico en ~190 °C el cual se apaga después del tratamiento, de manera contraria el pico que se observa 250 °C muestra mayor intensidad después de recibir el tratamiento térmico. Esto podría sugerir un desplazamiento de trampas ocupadas hacia una mayor temperatura después de recibir el tratamiento térmico.

En la figura 5.13 se observa un apagamiento de la intensidad después del tratamiento térmico y se conserva la misma forma, no hay desplazamiento en las temperaturas como en la muestra anterior, figura 5.12.

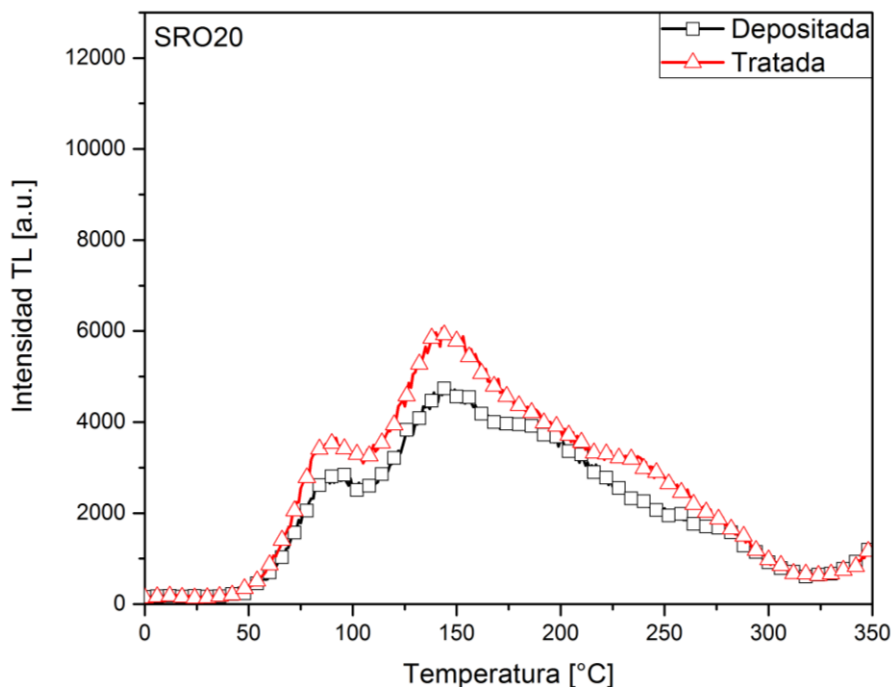


Figura 5.12 – Comparación de respuesta termoluminiscente de la muestra SRO20 antes y después del tratamiento térmico.

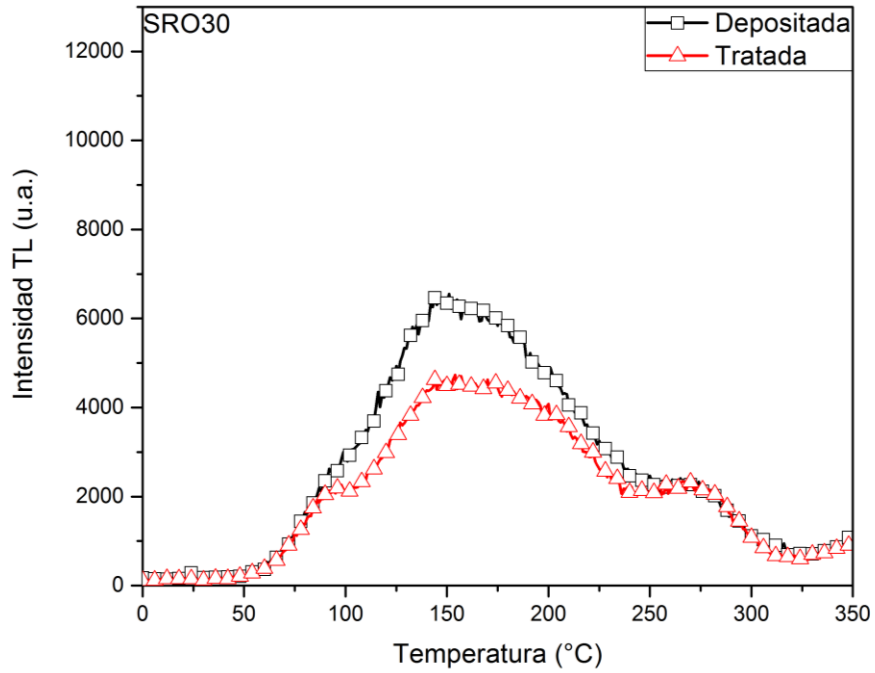


Figura 5.13 – Comparación de respuesta termoluminiscente de la muestra SRO30 antes y después del tratamiento térmico.

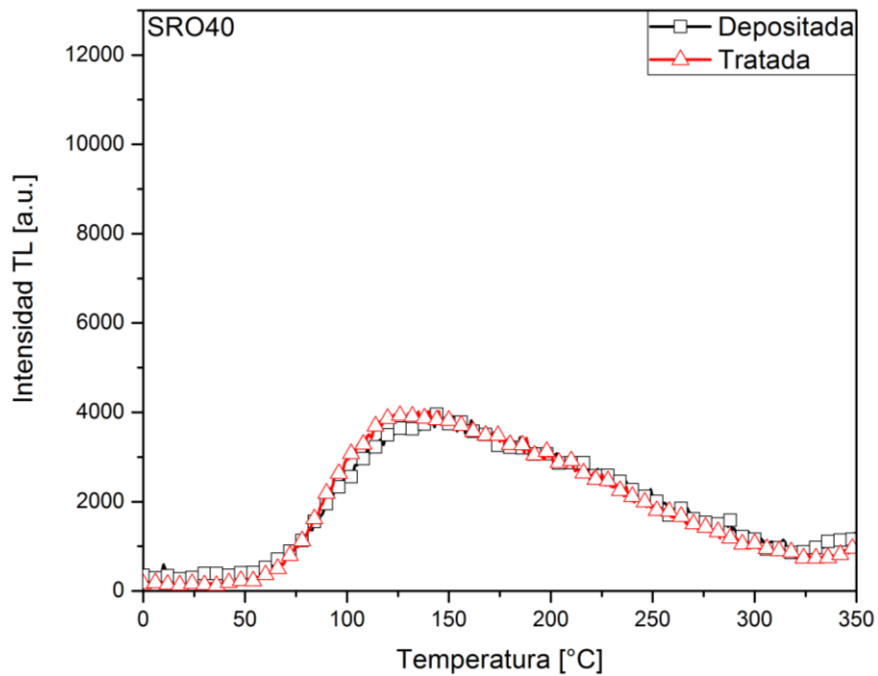


Figura 5.14 – Comparación de respuesta termoluminiscente de la muestra SRO40 antes y después del tratamiento térmico.

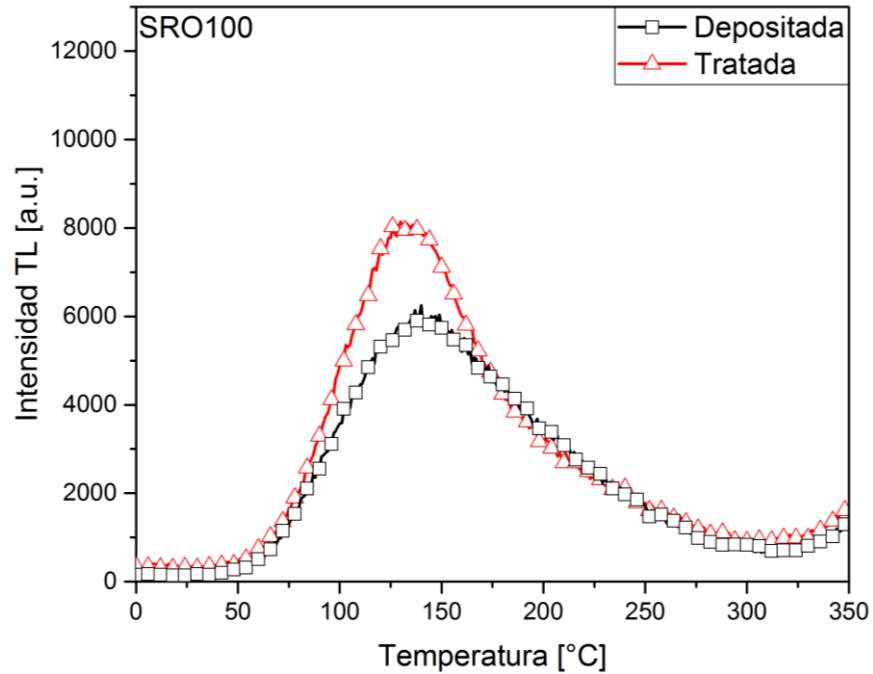


Figura 5.15 – Comparación de respuesta termoluminiscente de la muestra SRO100 antes y después del tratamiento térmico.

En la figura 5.14 se puede observar un pequeño cambio en intensidad. En el rango de ~ 90 a ~ 150 °C en la muestra que recibió tratamiento térmico presenta una mayor población de trampas ocupadas y en el rango de ~ 325 a ~ 375 °C la muestra con tratamiento presenta menor intensidad. Se observa un comportamiento similar en las muestras de SRO40 depositada y tratada.

En la figura 5.15 se observa un crecimiento de la intensidad en el rango de ~ 50 a ~ 175 °C cuando la muestra fue sometida a un tratamiento térmico de $1,100$ °C.

5.3 Comparativa entre dosis

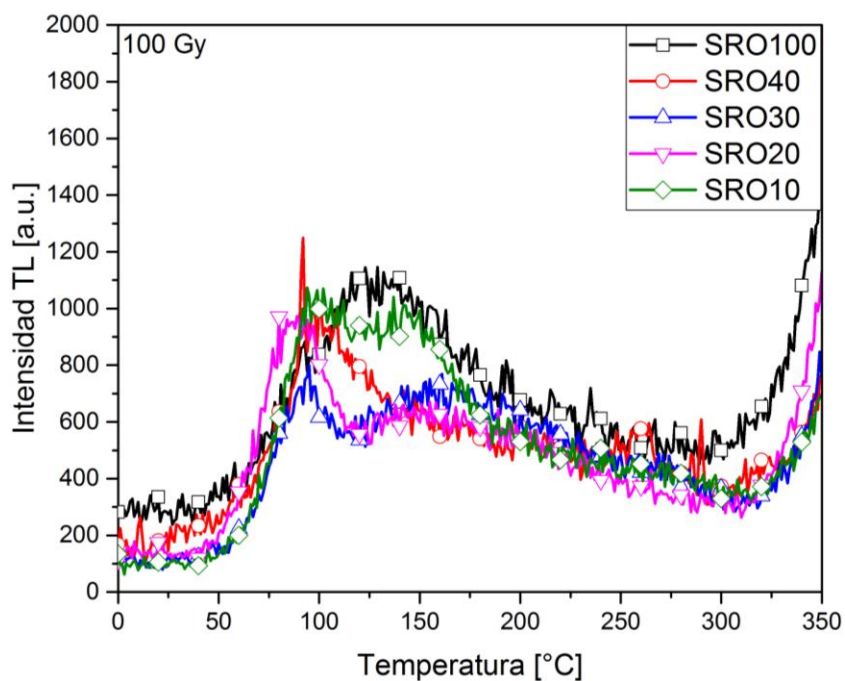


Figura 5.16 – Comparación de respuesta termoluminiscente de la muestras a una dosis aplicada de 100 Gy.

De la figura 5.16 podemos observar que la intensidad para esta dosis de 100 Gy en todas las muestras es pequeña comparada con las siguientes mediciones.

De las figuras 5.17 a la figura 5.19 se puede comenzar a apreciar distintos cambios en la intensidad con respecto a la razón de flujo utilizada durante la fabricación; la intensidad de las muestras tienen un comportamiento intercalado, siendo las muestras SRO10, SRO30 y SRO100 las que tienen mayor respuesta y las muestras SRO20 y SRO40 presentan una intensidad menor, sugiriendo que existe un óptimo de respuesta TL.

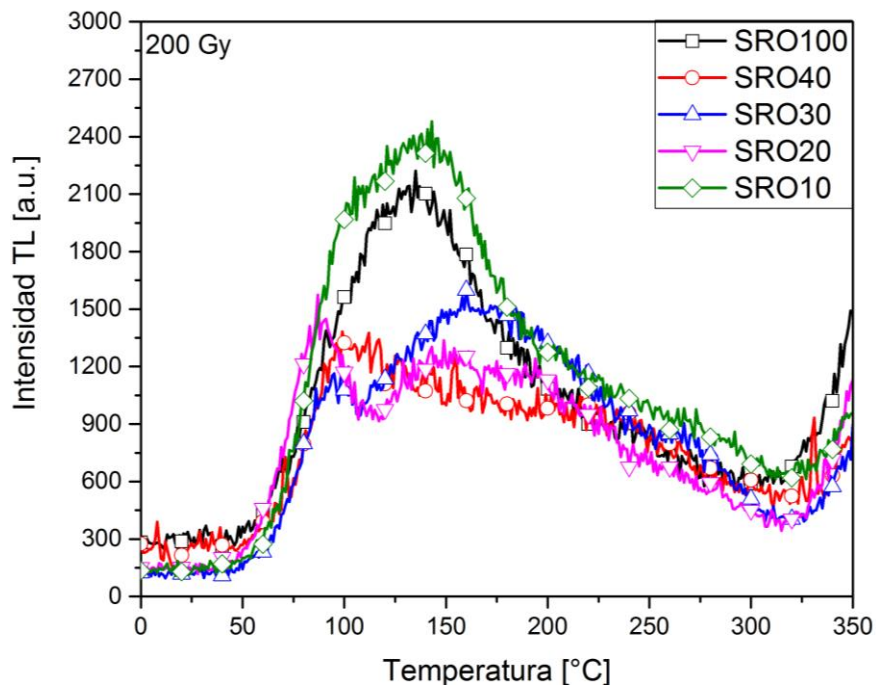


Figura 5.17 – Comparación de respuesta termoluminiscente de la muestras a una dosis aplicada de 200 Gy.

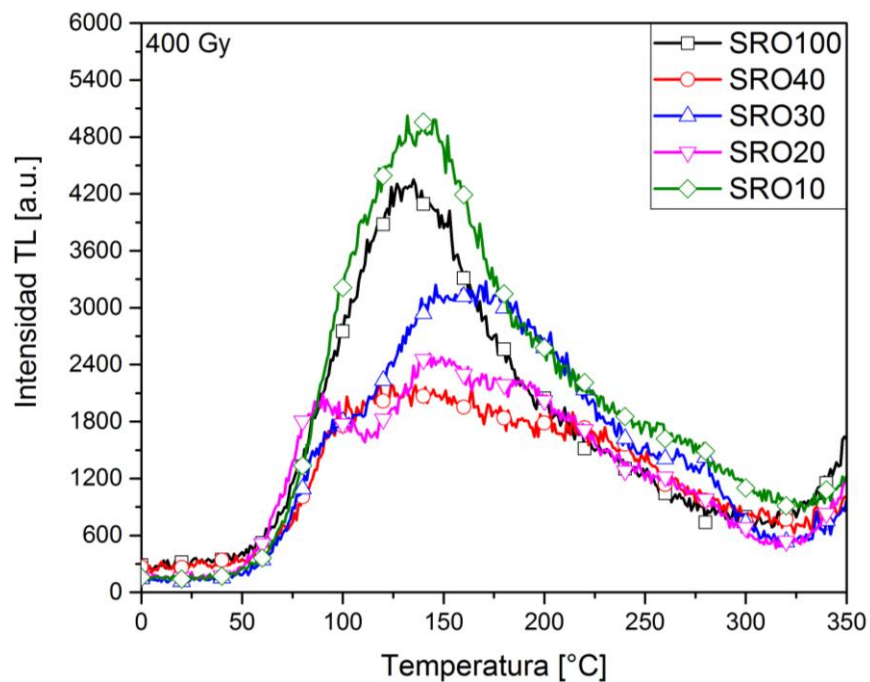


Figura 5.18 – Comparación de respuesta termoluminiscente de la muestras a una dosis aplicada de 400 Gy.

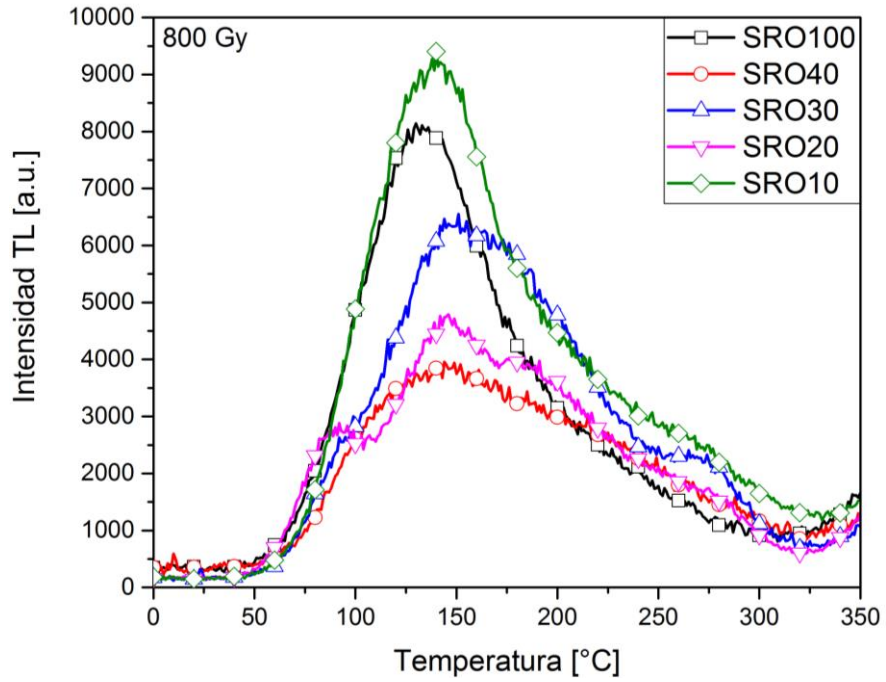


Figura 5.19 – Comparación de respuesta termoluminiscente de la muestras a una dosis aplicada de 800 Gy.

5.4 Parámetros encontrados

El método experimental de T_{stop} [30] [31] fue utilizado para realizar el análisis de deconvolución y ajuste de las curvas de brillo, esto nos permitió encontrar los parámetros termoluminiscentes característicos de las muestras analizadas.

El método que se realizó para las muestras SRO30, 40 y 100, todas antes y después del tratamiento térmico, consiste en una serie de pasos que se describen en la figura 5.20.

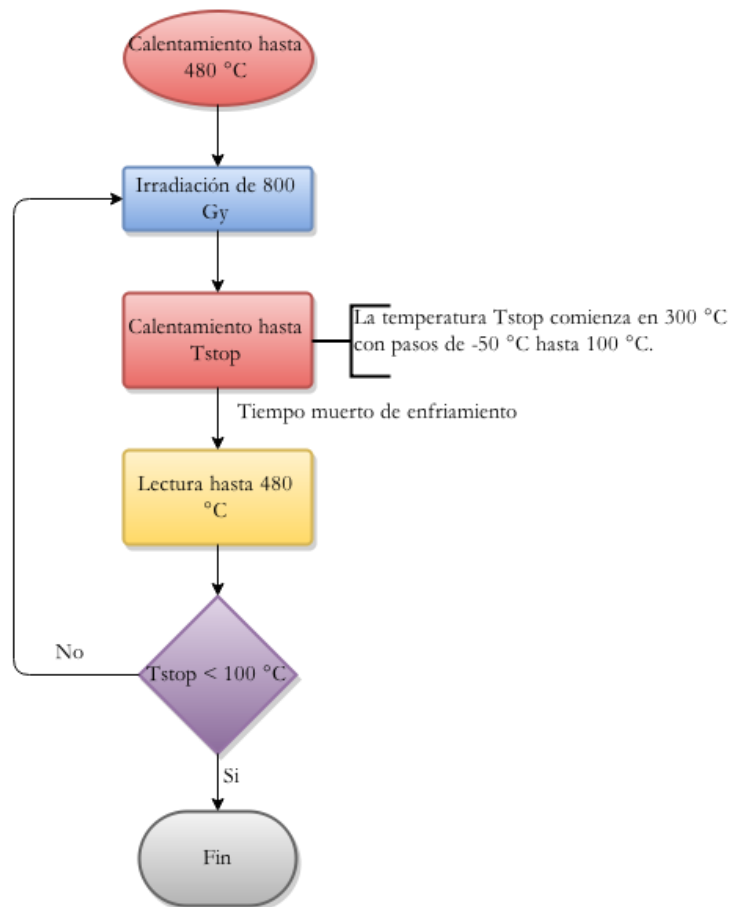


Figura 5.20 – Diagrama de flujo del experimento T_{stop} realizado.

La muestra, sin irradiación previa, se calienta hasta 480 °C para obtener la curva de brillo de la cual se obtuvo el fondo que se sustrajo en cada etapa del ajuste. Esta curva corresponde a la incandescencia producida por la muestra a temperaturas mayores.

La muestra se irradió con 800 Gy de radiación beta, para después calentarse hasta una temperatura T_{stop} . Este calentamiento asegura la reducción de la concentración de portadores de carga atrapados en todas las $T < T_{stop}$.

Se procede a realizar una lectura de la respuesta TL hasta 480 °C, de la cual se obtendrá la curva de brillo que corresponde a los portadores de carga atrapados en estados metaestables en $T > T_{stop}$. Después se vuelve a irradiar, se reduce la temperatura T_{stop} en 50 °C y se repite el proceso hasta llegar a una temperatura $T_{stop} = 100$ °C.

Tendremos entonces varias curvas de brillo parciales, figura 5.22, de las cuales se comienza a ajustar desde la curva que nos muestra la respuesta TL en temperaturas mayores hasta la curva de respuesta TL desde temperaturas menores. Esto nos permite tener bases sólidas para las características de los picos individuales propuestos.

En la figura 5.21 se observan las curvas parciales del método. Comenzando de la curva parcial de la respuesta TL en temperaturas mayores, se proponen dos picos individuales con cierta T_M (la temperatura en el máximo del pico), I_M (la intensidad correspondiente a T_M), y E (la energía de activación), que ajusta la curva TL parcial.

Fijamos los valores de T_M y E de estos picos individuales obtenidos dejando variar I_M para hacer el ajuste en la curva parcial subsecuente ($T_{stop} - 50$ °C) agregando los picos individuales que sean necesarios.

Al final del método tendremos la curva de brillo original descompuesta en varios picos individuales cada uno con sus características termoluminiscentes. Estos picos obtenidos se pueden relacionar con distintos tipos de defectos o centros luminiscentes dentro de la muestra, los cuales tendrán los valores de energía de activación encontrados.

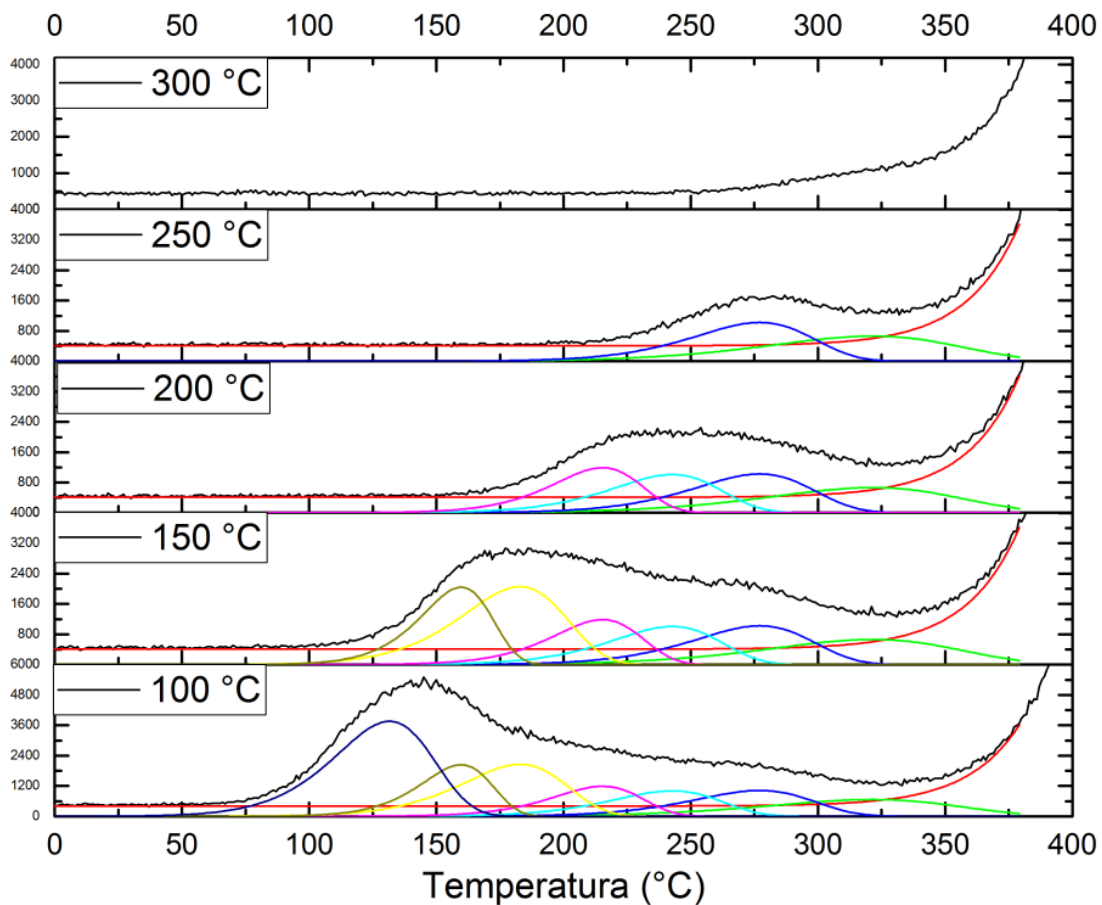


Figura 5.21 – Paso a paso del ajuste deconvolutivo.

De la figura 5.23 a la 5.28 se observan en la curva experimental, la curva de ajuste, la exponencial de fondo utilizada y todos los picos individuales propuestos.

Cada pico tiene sus parámetros termoluminiscentes específicos T_M , I_M , E y s , los cuales se presentan en la tabla 4.3. En esta tabla se resumen los defectos propuestos que fueron encontrados con esta técnica.

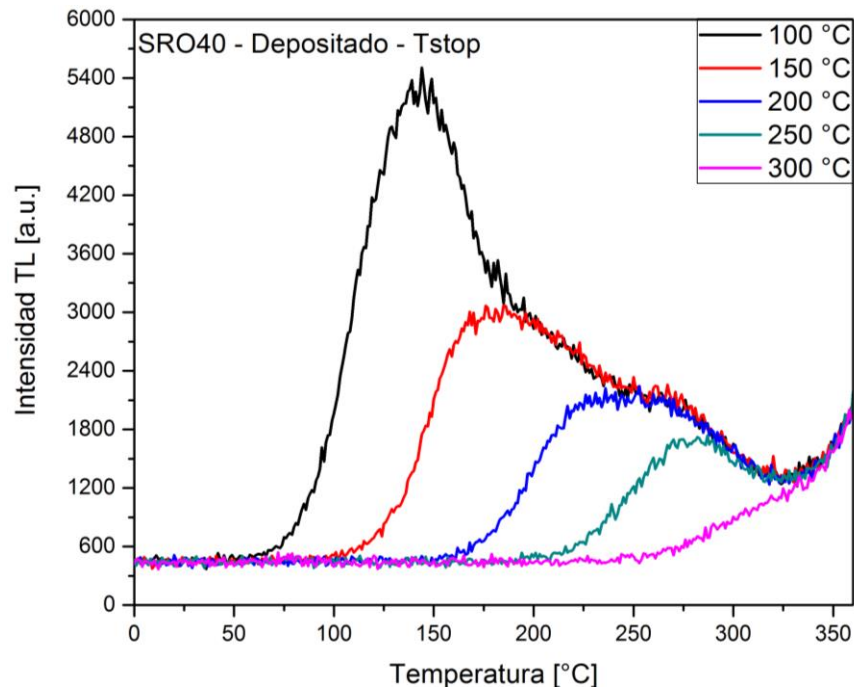


Figura 5.22 – Curvas parciales de la respuesta TL obtenidas con el método Tstop, estas curvas fueron utilizadas para el ajuste de los picos individuales.

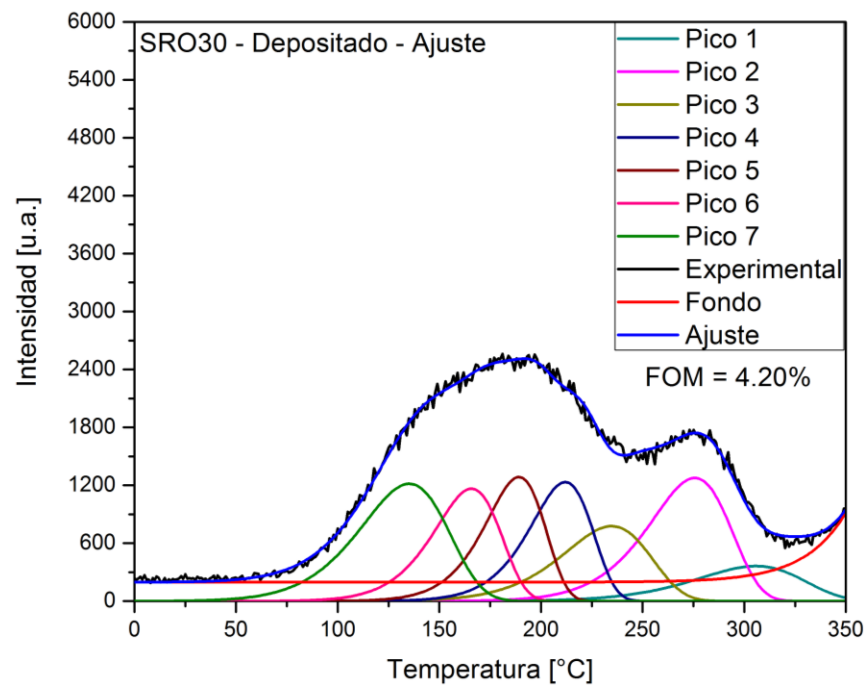


Figura 5.23 – Deconvolución y ajuste realizado para la respuesta TL de SRO30 como se depositó irradiada con 800 Gy.

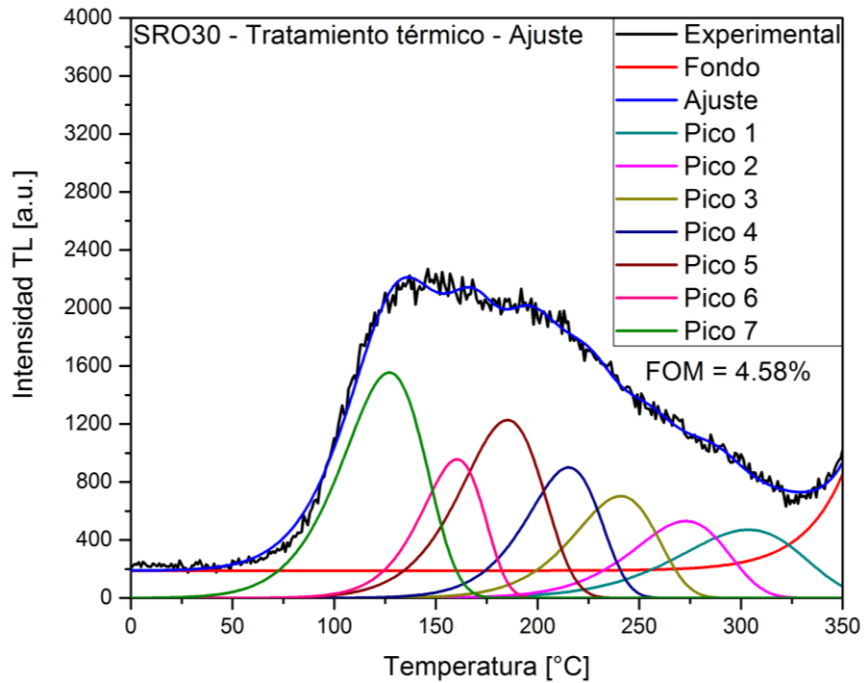


Figura 5.24 – Deconvolución y ajuste realizado para la respuesta TL de SRO30 tratada térmicamente irradiada con 800 Gy.

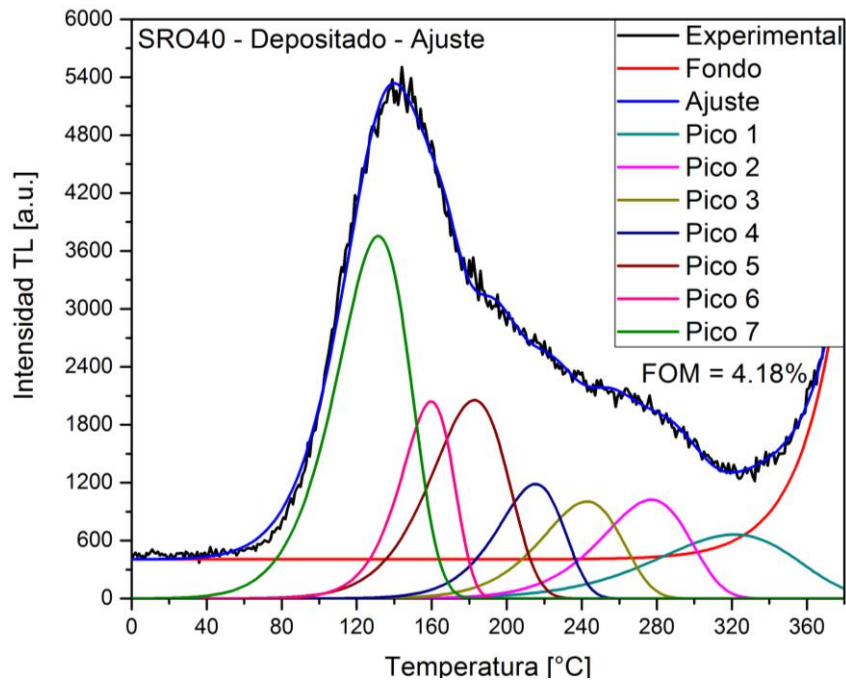


Figura 5.25 – Deconvolución y ajuste realizado para la respuesta TL de SRO40 como se depositó irradiada con 800 Gy.

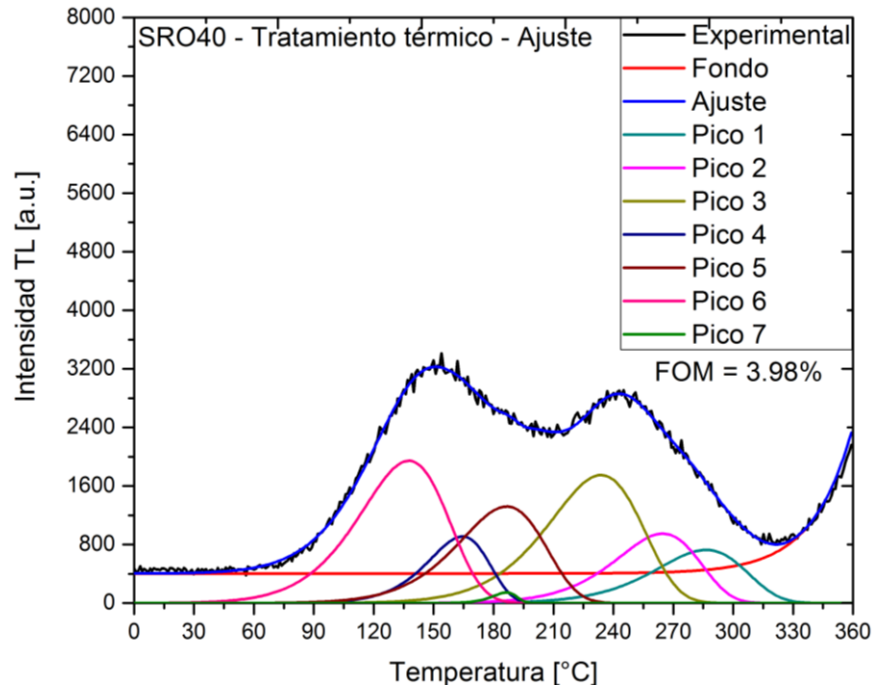


Figura 5.26 – Deconvolución y ajuste realizado para la respuesta TL de SRO40 tratada térmicamente irradiada con 800 Gy.

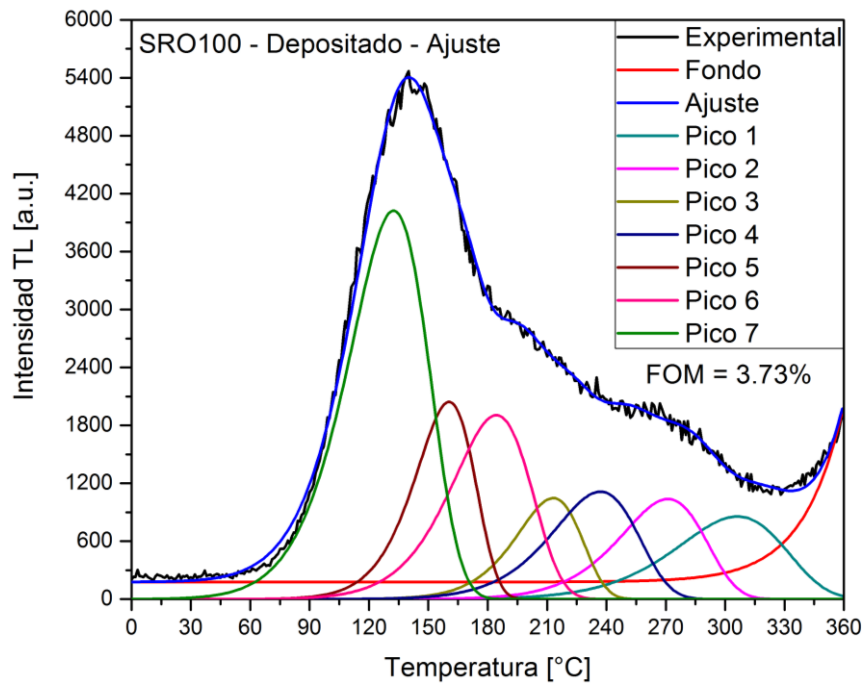


Figura 5.27 – Deconvolución y ajuste realizado para la respuesta TL de SRO100 como se depositó irradiada con 800 Gy.

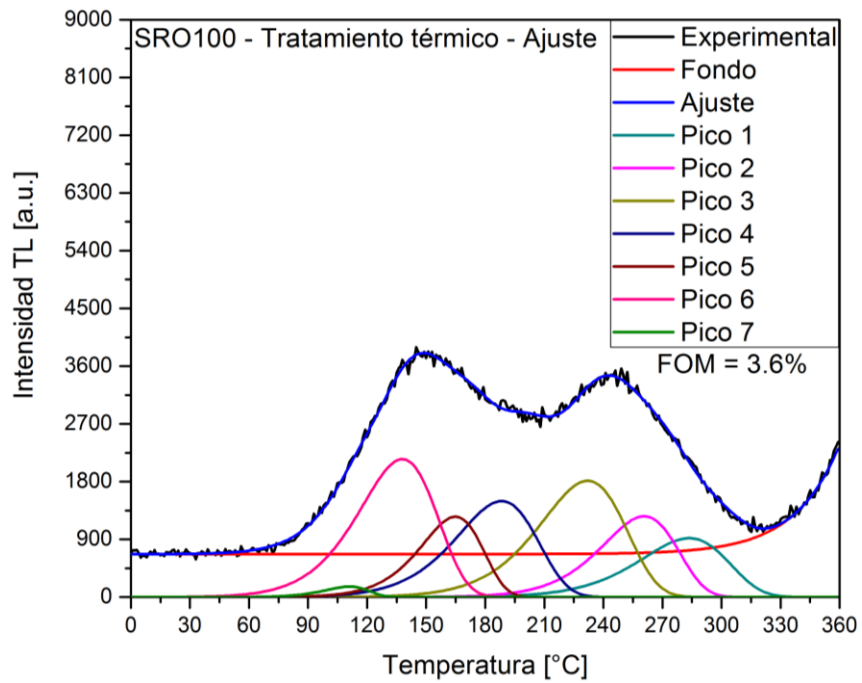


Figura 5.28 – Deconvolución y ajuste realizado para la respuesta TL de SRO100 tratada térmicamente irradiada con 800 Gy.

		Im [u.a.]	Tm [K]	E [eV]	s [s ⁻¹]
Defecto 1	SRO30_AD	363.28	578.60	1.057	1.17E+08
	SRO30_TT	470.72	576.60	0.898	4.45E+06
	SRO40_AD	-	-	-	-
	SRO40_TT	-	-	-	-
	SRO100_AD	856.16	579.10	1.007	2.04E+08
	SRO100_TT	-	-	-	-
Defecto 2	SRO30_AD	1276.67	548.60	1.266	4.18E+10
	SRO30_TT	530.52	545.80	1.071	6.41E+08
	SRO40_AD	1023.00	550.00	1.077	3.05E+09
	SRO40_TT	-	-	-	-
	SRO100_AD	1036.92	544.00	1.151	2.06E+10
	SRO100_TT	-	-	-	-
Defecto 3	SRO30_AD	776.70	507.80	1.001	7.68E+08
	SRO30_TT	-	-	-	-
	SRO40_AD	-	-	-	-
	SRO40_TT	1748.17	506.80	0.909	8.91E+07
	SRO100_AD	1113.17	509.90	1.005	3.83E+09
	SRO100_TT	1813.65	505.00	0.977	2.50E+09
Defecto 4	SRO30_AD	1233.53	485.00	1.297	3.85E+12
	SRO30_TT	900.11	488.30	1.110	3.07E+10
	SRO40_AD	1186.00	488.30	1.138	3.11E+11
	SRO40_TT	-	-	-	-
	SRO100_AD	1046.39	486.10	1.197	1.52E+12
	SRO100_TT	-	-	-	-
Defecto 5	SRO30_AD	1285.25	462.20	1.230	3.49E+12
	SRO30_TT	1227.19	458.20	0.865	3.16E+08
	SRO40_AD	2055.00	455.80	0.841	9.33E+08
	SRO40_TT	1319.20	459.60	0.809	6.52E+07
	SRO100_AD	1905.61	457.40	0.866	1.66E+09
	SRO100_TT	1496.53	461.30	0.862	1.22E+09
Defecto 6	SRO30_AD	1165.29	438.90	0.985	2.45E+10
	SRO30_TT	956.12	433.40	1.026	1.07E+11
	SRO40_AD	2041.00	432.70	1.127	9.43E+12
	SRO40_TT	909.69	437.40	1.050	1.59E+11
	SRO100_AD	2043.19	433.50	1.041	8.17E+11
	SRO100_TT	1253.68	437.90	1.019	3.30E+11
Defecto 7	SRO30_AD	1215.71	408.25	0.633	5.74E+06
	SRO30_TT	-	-	-	-
	SRO40_AD	-	-	-	-
	SRO40_TT	1944.13	410.58	0.627	4.28E+06
	SRO100_AD	-	-	-	-
	SRO100_TT	2150.27	410.89	0.707	2.29E+08

Tabla 4.3 – Parámetros termoluminiscentes encontrados después del análisis de deconvolución y ajuste. Los datos se obtuvieron de las características de los picos individuales obtenidos por deconvolución de la curva TL general.

5.5 Desvanecimiento

Se realizaron estudios de desvanecimiento, este fenómeno es la luminiscencia emitida de un material después de una irradiación debido a la relajación térmica durante una espera de tiempo antes de realizar la lectura. Las muestras fueron irradiadas con una dosis de 100 Gy y se esperó 8 h antes de realizar la lectura.

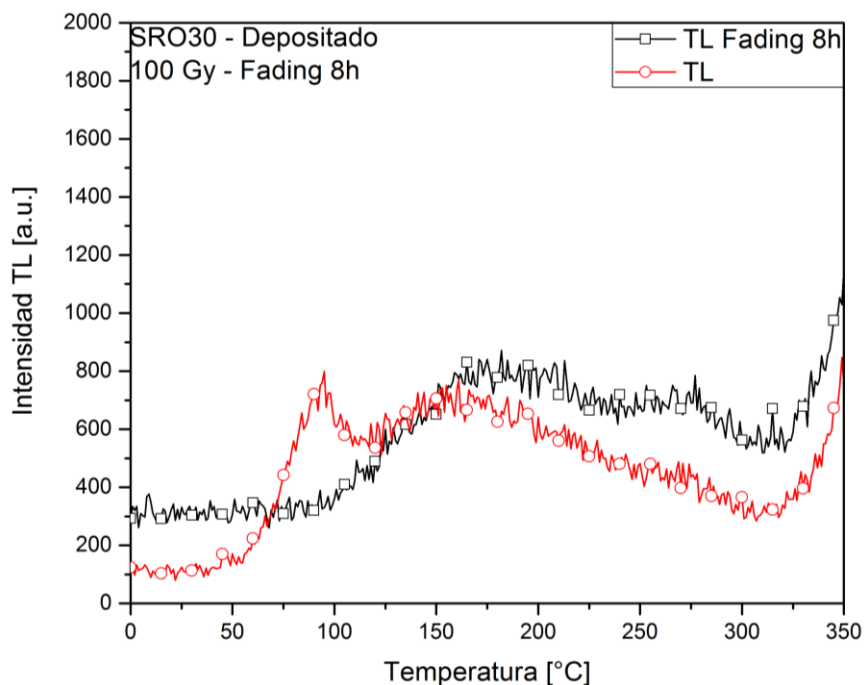


Figura 5.29 – Respuesta TL después de la irradiación de 100 Gy y después de 8 horas después de la irradiación de la muestra SRO30 como se depositó.

En la figura 5.29, correspondiente a la muestra SRO30 recién depositada, se observa un decaimiento de la señal en el pico centrado en ~ 90 °C y un incremento en temperaturas mayores a 200 °C sugiriendo una relajación térmica natural hacia temperaturas mayores, cuando se dejó relajar la muestra durante 8 horas.

Así mismo, en la figura 5.30, correspondiente a la muestra SRO30 después del tratamiento térmico se observa el mismo corrimiento hacia temperaturas mayores debido a la relajación térmica natural, sugiriendo que el tratamiento térmico aplicado a la muestra no genera cambio significativo en este fenómeno.

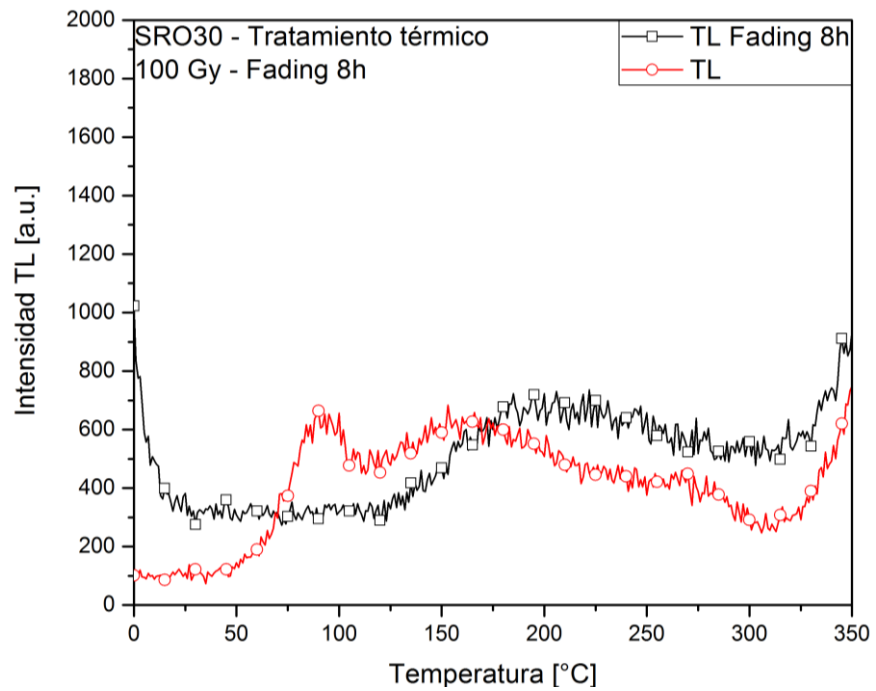


Figura 5.30 – Respuesta TL después de la irradiación de 100 Gy y después de 8 horas de la irradiación de la muestra SRO30 tratada térmicamente.

5.6 Reproducibilidad

Se realizaron mediciones de reproducibilidad de la respuesta TL para las muestras SRO20 y SRO30 tanto como fueron depositadas así como después de recibir un tratamiento térmico. Las mediciones consistieron en cinco ciclos consecutivos de lectura TL después de haber sido irradiadas con una dosis de 100 Gy.

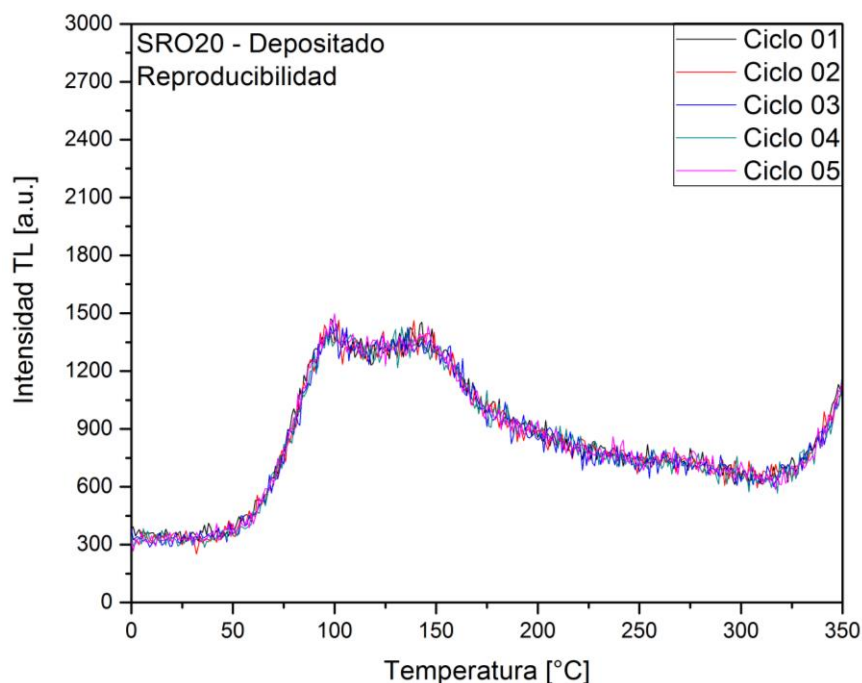


Figura 5.31 – Reproducibilidad de la señal TL de la muestra SRO20 como fue depositada irradiada con una dosis de 100 Gy.

De la figura 5.31 a la figura 5.34 se presentan las curvas de reproducibilidad para cuatro diferentes muestras, todos los ciclos repetitivos fueron después de una dosis de 100 Gy. Se puede observar que no hay cambios en la respuesta TL entre los distintos ciclos, demostrando que la reproducibilidad entre las lecturas es de alto grado de confiabilidad.

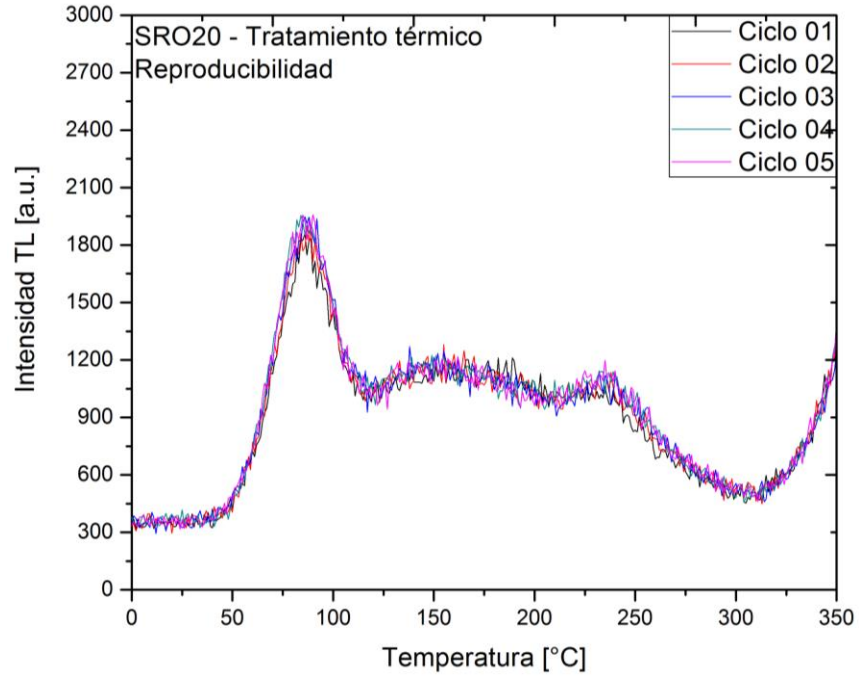


Figura 5.32 – Reproducibilidad de la señal TL de la muestra SRO20 con tratamiento térmico irradiada con una dosis de 100 Gy.

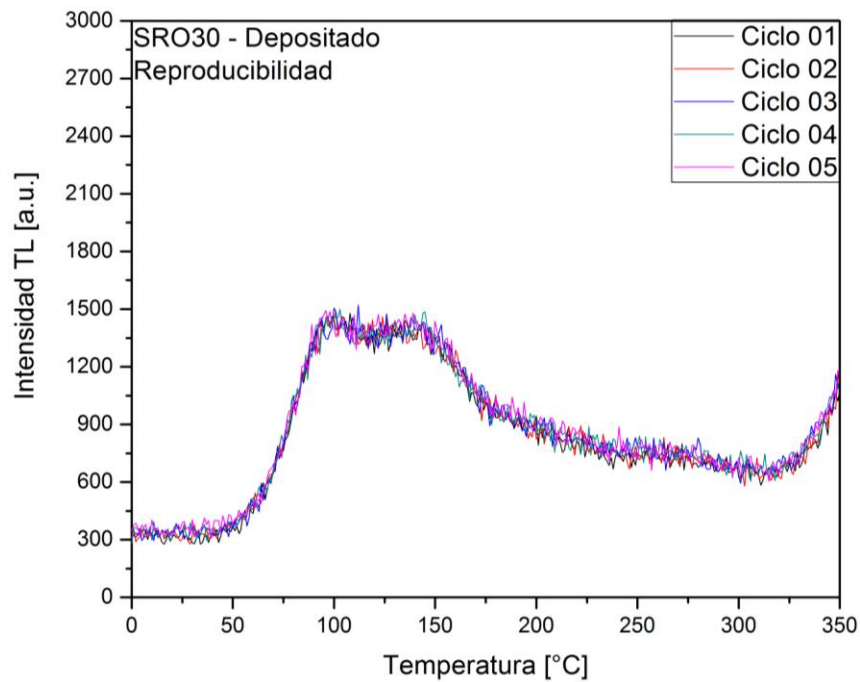


Figura 5.33 – Reproducibilidad de la señal TL de la muestra SRO30 como fue depositada irradiada con una dosis de 100 Gy.

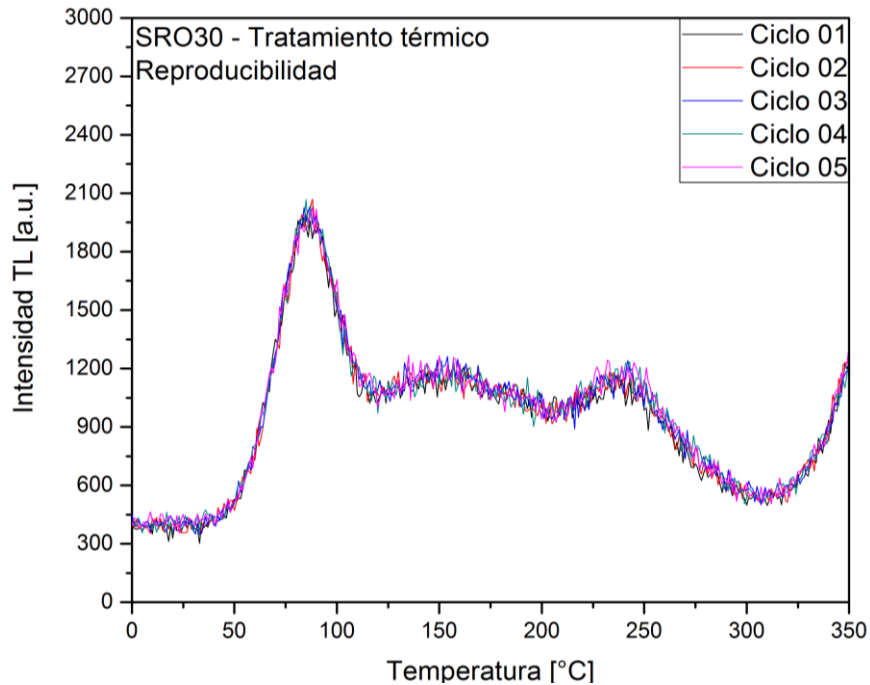


Figura 5.34 – Reproducibilidad de la señal TL de la muestra SRO30 como fue depositada irradiada con una dosis de 100 Gy.

5.8 Fotoluminiscencia

Para obtener el espectro de emisión fotoluminiscente las muestras se irradiaron a 300 nm, haciendo un barrido del monocromador del detector (PMT) de 370 a 1000 nm. Se utilizó un filtro óptico pasa banda centrado en 300 nm en la salida de la fuente y un filtro óptico pasa altas $\lambda_c = 370$ nm en la entrada del detector.

Para obtener el espectro de excitación, utilizando el espectro de emisión, se seleccionaron picos para obtener espectros de excitación fijando el detector en esa λ , haciendo un barrido de la fuente de 200 a 400 nm. Se utilizó un filtro óptico UV en la salida de la fuente y un filtro óptico pasa altas con $\lambda_c < \lambda$ en la entrada del detector.

En las figuras 5.35 y 5.36 se aprecia como la banda de emisión de la PL se desplaza hacia longitudes de onda mayores cuando las muestras reciben un tratamiento térmico. Este fenómeno se observa también en todas las muestras menos en SRO100.

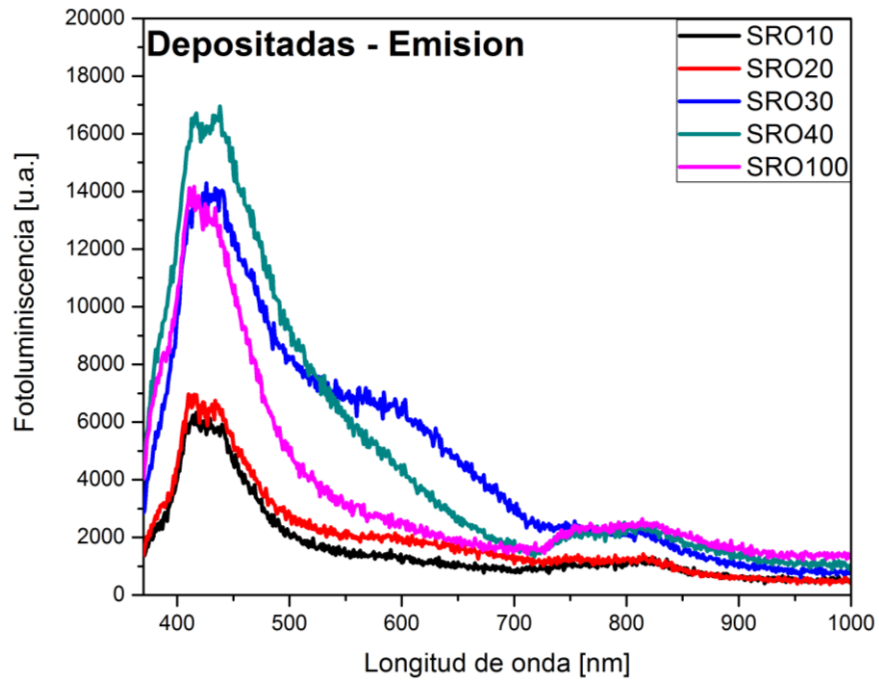


Figura 5.35 – Respuesta PL de todas las muestras como fueron depositadas por LPCVD.

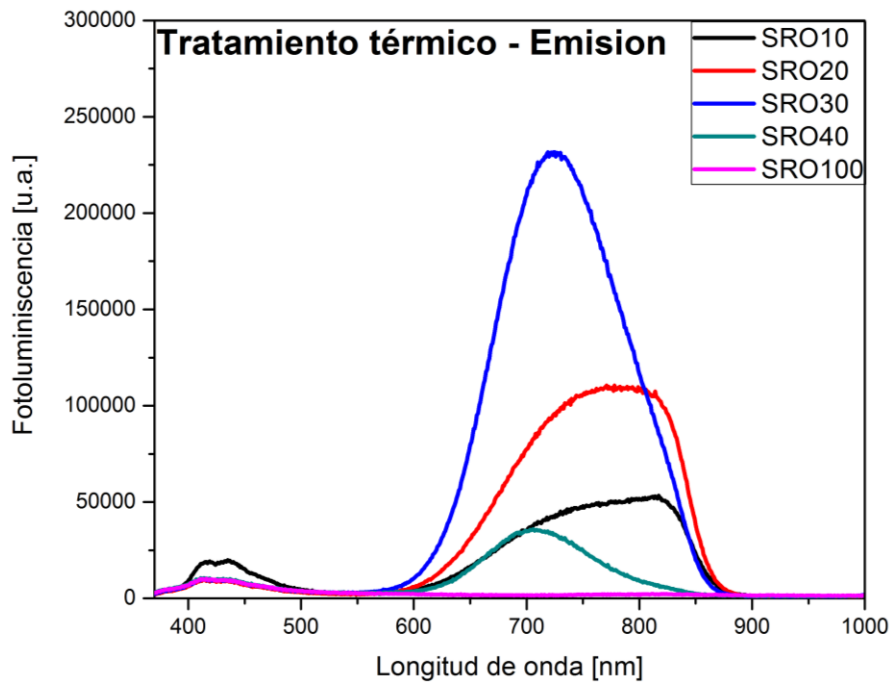


Figura 5.36 – Respuesta PL de todas las muestras depositadas por LPCVD después del tratamiento térmico a 1,100 °C durante tres horas en ambiente de nitrógeno.

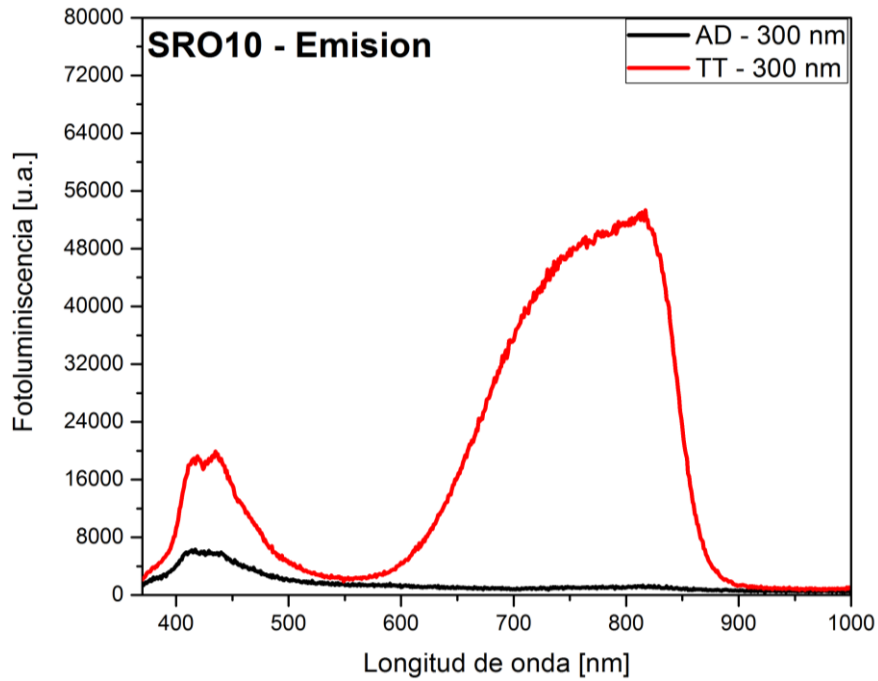


Figura 5.37 – Respuesta PL de la muestra SRO10 antes y después del tratamiento térmico a 1,100 °C durante 3 horas en ambiente de nitrógeno, excitadas con 300 nm.

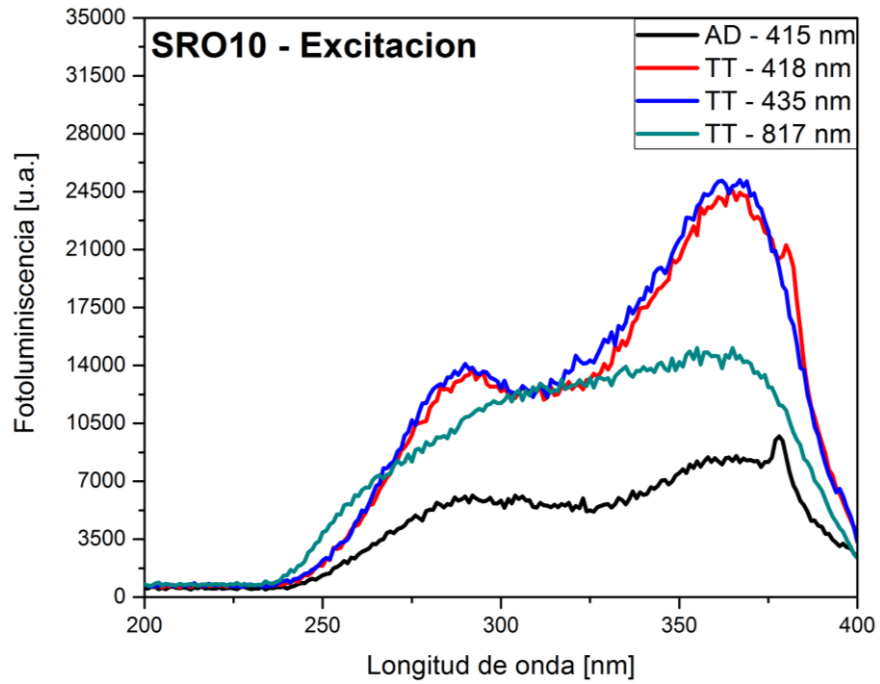


Figura 5.38 – Curvas de excitación de las muestras SRO10 antes y después de ser tratadas a 1,100 °C durante tres horas en ambiente de nitrógeno. El detector se centró en 415, 418, 435 y 817 nm, y la radiación de excitación se barrió desde 200 hasta 400 nm.

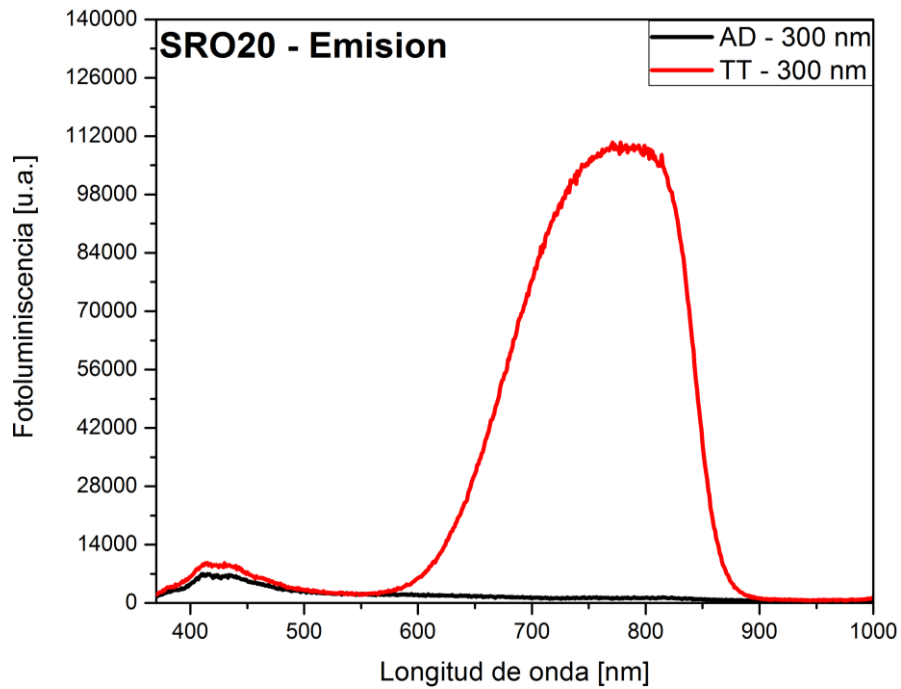


Figura 5.39 – Respuesta PL de la muestra SRO20 tanto como fue depositada y después de un tratamiento térmico, excitadas con 300 nm.

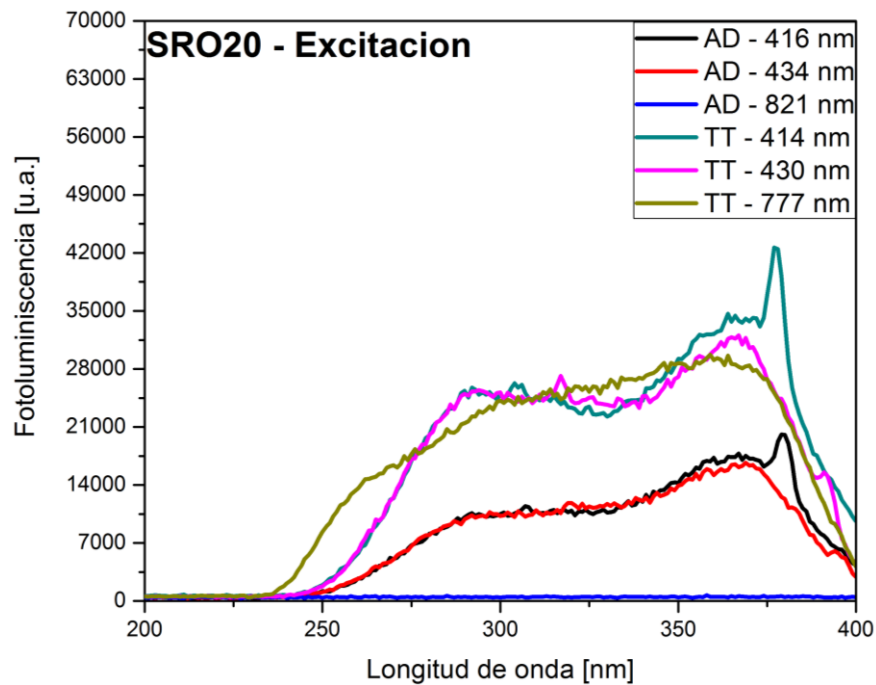


Figura 5.40 – Curvas de excitación de las muestras SRO20 antes y después de ser tratadas a 1,100 °C durante 3 horas en ambiente de nitrógeno. El detector se centró en 416, 434, 821, 414, 430 y 777 nm, y la radiación de excitación se barrió desde 200 hasta 400 nm.

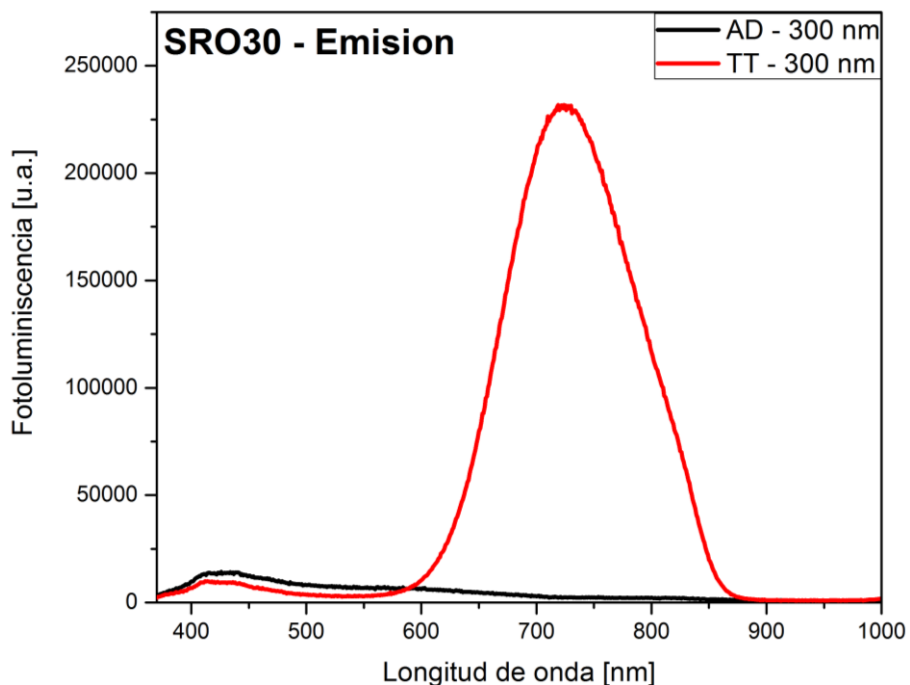


Figura 5.41 – Respuesta PL de la muestra SRO30 tanto como fue depositada y después de un tratamiento térmico, excitadas con 300 nm.

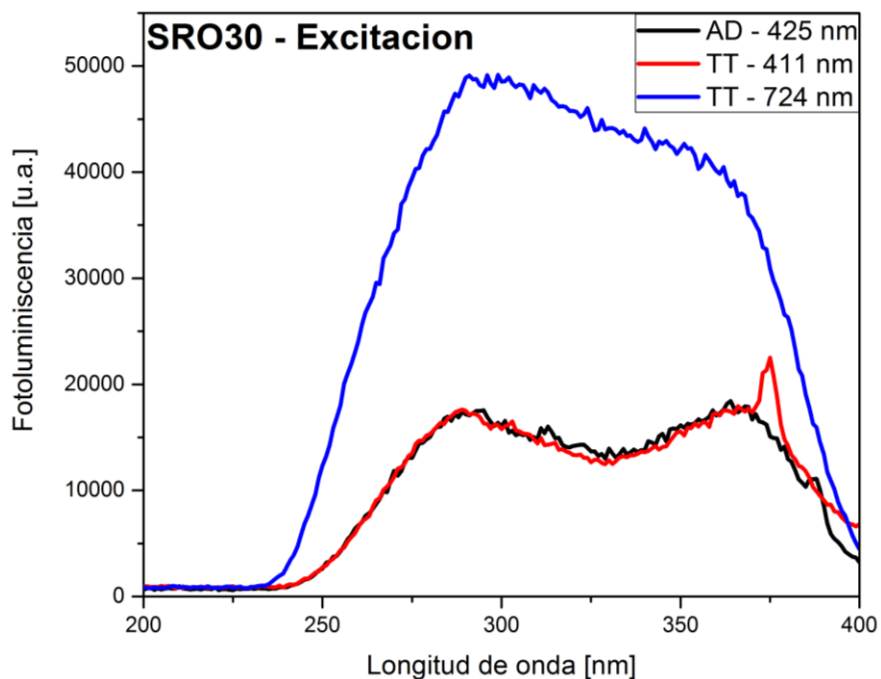


Figura 5.42 – Curvas de excitación de las muestras SRO30 antes y después de ser tratadas a 1,100 °C durante 3 horas en ambiente de nitrógeno. El detector se centró en 425, 411 y 724 nm, y la radiación de excitación se barrió desde 200 hasta 400 nm.

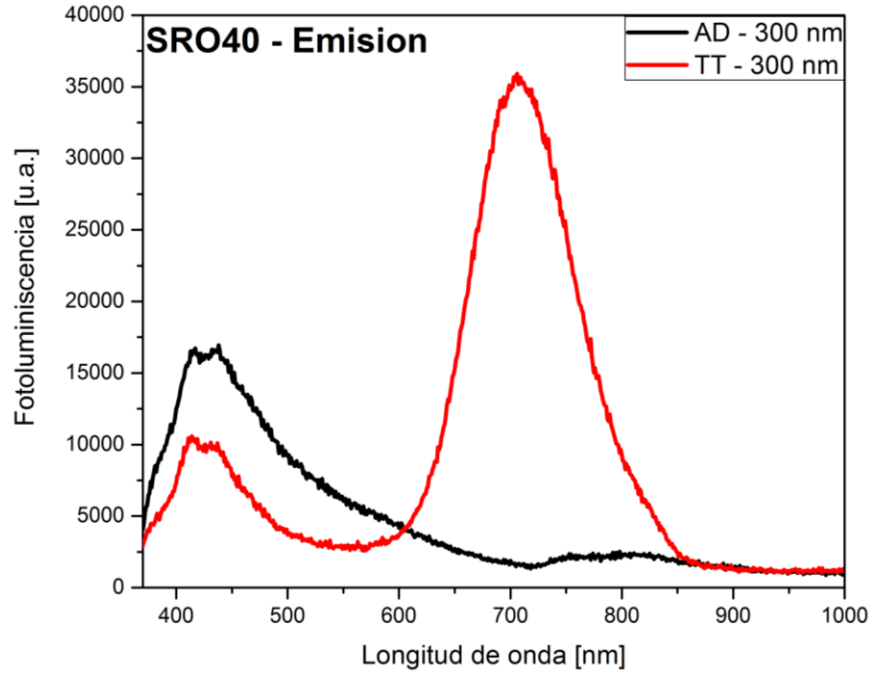


Figura 5.43 – Respuesta PL de la muestra SRO40 tanto como fue depositada y después de un tratamiento térmico, excitadas con 300 nm.

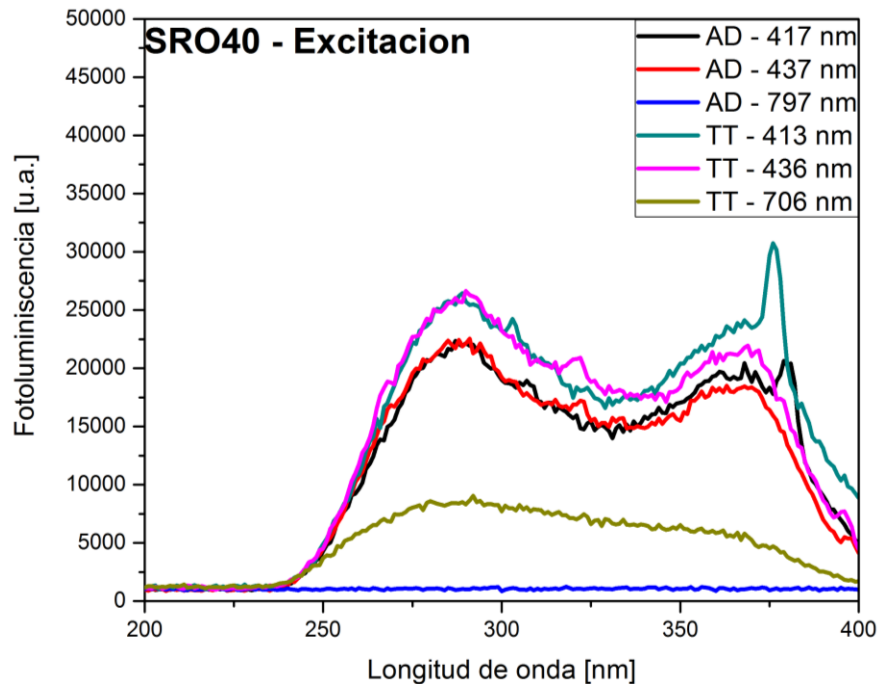


Figura 5.44 – Curvas de excitación de las muestras SRO40 antes y después de ser tratadas a 1,100 °C durante 3 horas en ambiente de nitrógeno. El detector se centró en 417, 437, 797, 413, 436 y 706 nm, y la radiación de excitación se barrió desde 200 hasta 400 nm.

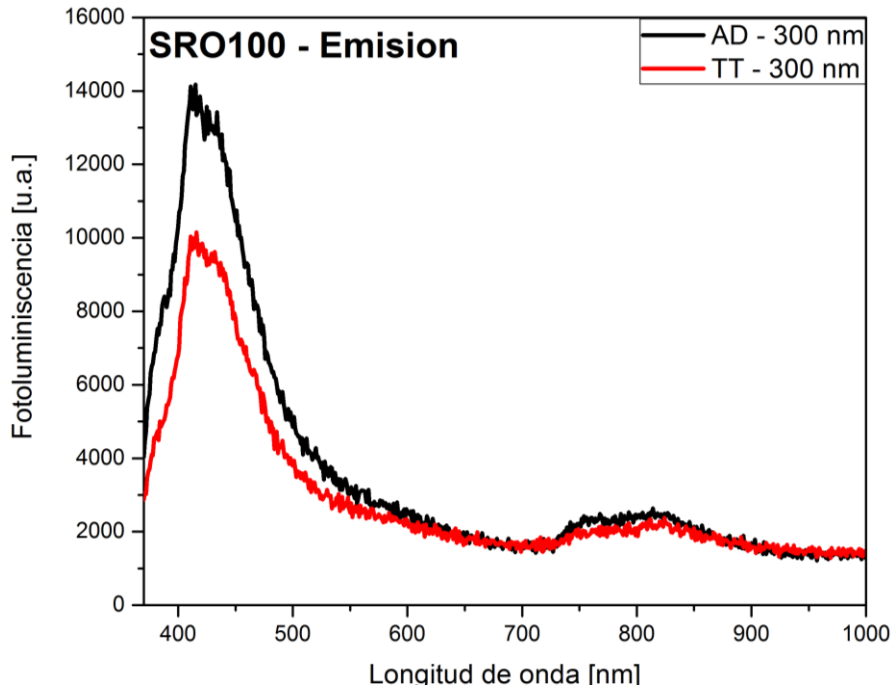


Figura 5.45 – Respuesta PL de la muestra SRO100 tanto como fue depositada y después de un tratamiento térmico, excitadas con 300 nm.

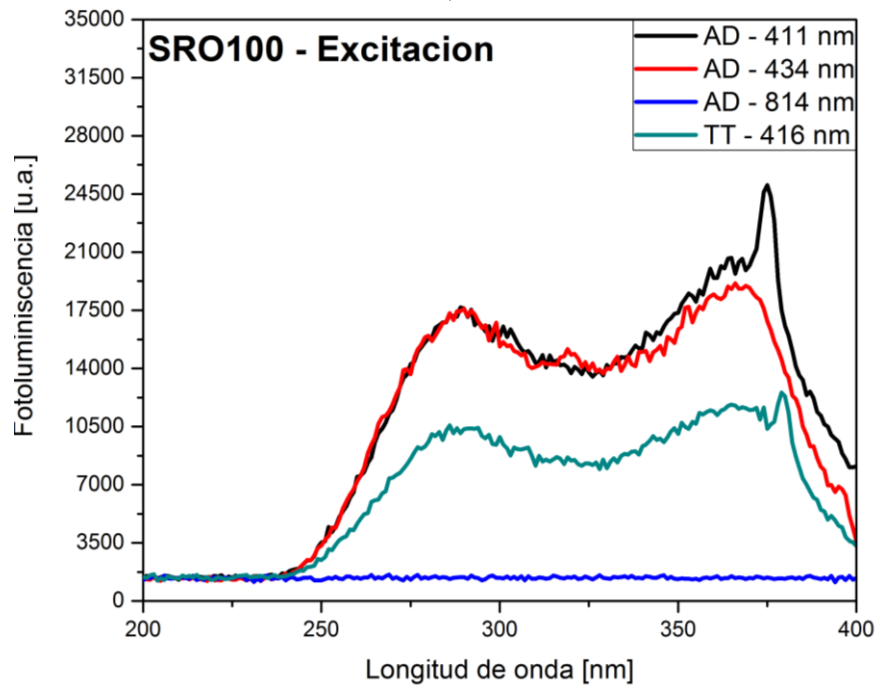


Figura 5.46 – Curvas de excitación de las muestras SRO100 antes y después de ser tratadas a 1,100 °C durante 3 horas en ambiente de nitrógeno. El detector se centró en 411, 434, 814 y 416 nm, y la radiación de excitación se barrió desde 200 hasta 400 nm..

Capítulo 6

Conclusiones

- Se fabricaron muestras de SRO por el método de LPCVD. Las muestras fabricadas tuvieron valores de $R_0 = 10, 20, 30, 40$ y 100 .
- Se determinó el grosor de las películas mediante elipsometría, también la respuesta PL y por último la respuesta TL.
- Existe un incremento lineal con respecto a la dosis aplicada para todas las muestras, ya sean como fueron depositadas o después de recibir el tratamiento térmico a $1,100\text{ °C}$ en ambiente de N_2 . Esto sugiere que la concentración de estados metaestables ocupados dentro de la banda prohibida tienen un comportamiento lineal con respecto a la dosis aplicada.
- Las muestras SRO10 y SRO40 no presentan ningún cambio en la forma e intensidad de la respuesta TL, a pesar de haber recibido tratamiento térmico.
- Las muestras SRO30 y SRO100 presentan una disminución de la respuesta TL después de recibir el tratamiento térmico, la población de trampas ocupadas dentro de la banda prohibida se reduce después del tratamiento térmico, sugiriendo que el incremento en tamaño de las partículas de exceso de silicio provoca que existan menos estados metaestables disponibles o que existe una mayor razón de recombinación durante la irradiación.
- De la comparación entre dosis recibidas de las muestras se puede concluir que la curva de brillo con mejor respuesta se empieza a observar desde dosis mayores a 400 Gy y que la mayor intensidad las obtenemos de las muestras de SRO10, SRO30 y SRO100.
- Se proponen siete defectos con base en los picos utilizados durante el ajuste deconvolutivo. En la tabla 4.3 se aglomeran los picos individuales según su temperatura al máximo T_M . Así se observa fácilmente que

defectos aparecen en cada una de las muestras analizadas. Los defectos 5 y 6 son los que aparecen de manera constante en las muestras, teniendo un promedio de posición del pico en $T_M = 459.083$ con $\sigma = 2.42$ y $T_M = 435.63$ con $\sigma = 2.72$ respectivamente.

- Tal parece que estos defectos con una energía de activación promedio de 0.912 y 1.041 eV respectivamente, son los que tienen mayor probabilidad de existir en las muestras.
- El defecto con mayor energía de activación es el defecto 2, con promedio de 1.141 eV.
- Utilizando las mediciones de desvanecimiento observamos el apagamiento de un pico que se encuentra en ~ 90 °C y el incremento de la intensidad cerca de la región de ~ 200 °C. Esto sugiere que existe un relajamiento de los portadores de carga atrapados hacia trampas de una mayor energía.
- Los cinco ciclos realizados para medir la reproducibilidad no muestran diferencia notable, así que se puede afirmar que las mediciones repetidas de TL en estas muestras son altamente reproducibles sin tratamientos térmicos intermedios, lo cual es una propiedad buscada en el diseño dosimétrico.

Referencias

- [1] L. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," *Applied Physics Letters*, 1990.
- [2] M. Aceves-Mijares, A. González-Fernández, R. López-Estopier, A. Luna-López, D. Berman-Mendoza, A. Morales, C. Falcony, C. Domínguez y R. Murphy-Arteaga, «On the Origin of Light Emission in Silicon Rich Oxide Obtained by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition,» *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, n° 890701, p. 11, 2012.
- [3] A. Luna-López, M. Aceves-Mijares y O. Malik, «Optical and Electrical Properties of Silicon Rich Oxide films for Optical Sensors,» *Sensors and Actuators*, 2003.
- [4] A. Morales, J. Barreto, C. Dominguez, M. Riera, M. Aceves y J. Carrillo, «Comparative study between Silicon Rich Oxide films obtained by LPCVD and PECVD,» *Physica*, 2007.
- [5] Z. Yu, M. Aceves, A. Luna, E. Quiroga y R. Lopez, «Photoluminescence and single Electron Effect of Nanosized Silicon materials,» *Focus on Nanomaterials Research*, 2006.
- [6] W. Calleja, M. Aceves y C. Falcony, «EEPROM transistor fabricated with stacked SiO_x LPCVD films,» 1998.
- [7] D. J. DiMaria, D. W. Dong y F. L. Pesavento, «Enhanced conduction and minimized charge trapping in electrically alterable read-only memories using off-stoichiometric silicon dioxide films,» *Journal of Applied Physics*, 1984.
- [8] M. Aceves-Mirajes, J. Carrillo, J. Carranza, W. Calleja, C. Falcony y P. Rosales, «Duality metal oxide semiconductor P-N Junction in the Al/Silicon rich oxide/Si structure as a radiation sensor,» *Thin Solid Films*, 2000.
- [9] M. Castagna, S. Coffa, M. Monaco, L. Caristia, A. Messina, R. Mangano and C. Bongiorno, "Si-based materials and devices for light emission in silicon," *Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures*, vol. 16, no. 3-4, pp. 547-

553, 2003.

- [10] D. DiMaria, D. Dong y C. Falcony, «Charge transport and trapping phenomena in off-stoichiometric silicon dioxide films,» *Journal of Applied Physics*, 1983.
- [11] X. Wang, J. Zhang y L. Ding, «Origin and evolution of photoluminescence from Si nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix,» *Physical Review B*, 2005.
- [12] S. Wolf, *Microchip Manufacturing*, 2003.
- [13] Z. Yu, M. Aceves-Mijares y M. Cabrera, «Single electron charging and transport in silicon rich oxide,» *Nanotechnology*, 2006.
- [14] A. Morales-Sánchez, J. Barreto, C. Domínguez-Horna, M. Aceves-Mijares y J. Luna-López, «Optical characterization of silicon rich oxide films,» *Sensors and Actuators*, 2008.
- [15] Z. Yu, M. Aceves-Mijares, J. Carrillo y R. López-Estopier, «Charge trapping and carrier transport mechanism in silicon-rich silicon oxynitride,» *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 4, pp. 2366-2372, 2006.
- [16] J. Luna-López, M. Aceves-Mijares y O. Malik, «Compositional and structural characterization of silicon nanoparticles embedded in silicon rich oxide,» *Revista Mexicana de Física*, 2007.
- [17] W. Chen, W. Zhanguo, L. Zhaojun y L. Lanying, «Absorption and luminescence of the surface states in ZnS nanoparticles,» *Journal of Applied Physics*, vol. 82, n° 6, p. 3111, 1997.
- [18] G. R. Hayes and B. Deveaud, "Is Luminescence from Quantum Wells Due to Excitons?," *Physica Status Solidi (A)*, vol. 190, no. 3, pp. 637-640, 2002.
- [19] M. Kira, F. Jahnke and S. W. Koch, "Quantum theory of secondary emission in optically excited semiconductor quantum wells," *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 3544, 1999.
- [20] T. Pitors, M. Aceves-Mijares, D. Berman-Mendoza, L. Berriel-Valdos y J.

- Luna-López, «Dose dependent shift of the TL glow peak in a silicon rich oxide (SRO) film,» *Revista Mexicana de Física*, 2011.
- [21] C. Furetta, Handbook of Thermoluminescence, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2003.
- [22] C. M. Sunta, Unraveling thermoluminescence, New Delhi: Springer, 2014.
- [23] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, New York: Wiley, 1996.
- [24] R. H. Bube, Photoconductivity of Solids, New York: Wiley, 1960.
- [25] J. T. Randall y M. H. F. Wilkins, «Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distributions,» de *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1945.
- [26] Y. S. Horowitz and D. Yossian, "Computerised glow curve deconvolution: application to thermoluminescence dosimetry," *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 60, 1995.
- [27] A. J. J. Bos, T. M. Piters, J. M. Gomez Ros and A. Delgado, "An intercomparison of glow curve analysis computer programs: I. Synthetic glow curves," *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 47, pp. 473-477, 1993.
- [28] T. U. o. Denmark, *Guide to "The Risø TL/OSL Reader"*, 2010.
- [29] C. Furetta and P.-S. Weng, Operational Thermoluminescence Dosimetry, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1998.
- [30] K. Nicholas and J. Woods, "The evaluation of electron trapping parameters from conductivity glow curves in cadmium sulphide," *British Journal of Applied Physics*, vol. 15, pp. 783-795, 1964.
- [31] S. W. S. McKeever, "On the Analysis of Complex Thermoluminescence Glow-Curves: Resolution into Individual Peaks," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 62, no. 1, pp. 331-340, 1980.
- [32] M. Puchalska and P. Bilski, "GlowFit — a new tool for thermoluminescence

glow-curve deconvolution," vol. 41, 2006.

- [33] D. DiMaria, J. Kirtley y E. Pakulis, «Electroluminescence studies in silicon dioxide films containing tiny silicon islands,» *Journal of Applied Physics*, 1984.
- [34] C. Furetta, Questions and Answers on Thermoluminescence (TL) and Optically Stimulated Luminescence (OSL), World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2008.
- [35] A. Kitai, Solid State Luminescence: Theory, materials and devices, Chapman & Hall, 1993.
- [36] L. Canham, «Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers,» *Applied Physics Letters*, 1990.
- [37] J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Mineola, NY: Dover Publications, 1971.
- [38] D. DiMaria, D. Dong y C. Falcony, «Charge transport and trapping phenomena in off-stoichiometric silicon dioxide films,» *Journal of Applied Physics*, 1983.
- [39] X. Wang, J. Zhang y L. Ding, «Origin and evolution of photoluminescence from Si nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix,» *Physical Review B*, 2005.
- [40] H. Philipp, «Optical and bonding model for non-crystalline SiO_x and SiO_xN_y materials,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1972.
- [41] R. Alfonsetti, L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi y S. Santucci, «XPS studies on SiO_x thin films,» *Applied Surface Science*, 1993.
- [42] E. Dehan, P. Temple-Boyer, R. Henda, J. Pedroviejo y E. Sheid, «Optical and structural properties of SiO_x and SiN_x materials,» *Thin Solid Films*, 1995.
- [43] R. López-Estopier, M. Aceves-Mijares y C. Falcony, «Cathodo- and photoluminescence of silicon rich oxide films obtained by LPCVD,» *Cathodoluminescence*, 2012.

- [44] F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, S. Bonielli y F. Priolo, «Formation and evolution of luminescent Si nanoclusters produced by thermal annealing of SiO_x films,» *Journal of Applied Physics*, 2004.
- [45] N. Daldosso, G. Das y S. Larcheri, «Silicon nanocrystal formation in annealed silicon-rich silicon oxide films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition,» *Journal of Applied Physics*, 2007.
- [46] F. Iacona, G. Franzo y C. Spinella, «Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals,» *Journal of Applied Physics*, 2000.
- [47] M. Kira and S. W. Koch, *Semiconductor Quantum Optics*, Cambridge University Press, 2011.
- [48] H. Wang, K. Ferrio, D. G. Steel, Y. Z. Hu, R. Binder and S. W. Koch, "Transient nonlinear optical response from excitation induced dephasing in GaAs," *Physical Review Letters*, vol. 71, no. 1261, 1993.
- [49] H. Haug and S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*, World Scientific, 2009, p. 216.