



# UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

**ESTUDIO DE TERMOLUMINISCENCIA ÓPTICAMENTE  
ESTIMULADA CON RADIACIÓN UV EN PELÍCULAS DE SRO  
FABRICADAS POR EL MÉTODO LPCVD PARA EL DESARROLLO  
DE DOSÍMETROS**

**T E S I S**

Presenta

**CLAUDIO SILVESTRE CASTRO**

Como requisito para obtener el título de

**INGENIERO EN TECNOLOGÍA ELECTRÓNICA**

Director de Tesis:

Dr. Dainet Berman Mendoza

Co-director de Tesis:

Dr. Thomas Maria Piters

Hermosillo Sonora, México a 15 de Agosto del 2012

# 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***

*A mi familia, que estuvieron presentes y apoyándome durante todos mis estudios.*

*A mis amigos: Carlos, Esteban, Juan Carlos, José Ángel, con quienes conviví durante todos mis estudios en la Universidad de Sonora.*

*A mi asesor:*

***Dr. Dainet Berman Mendoza***

*A mi comité:*

***Dr. Thomas Maria Piters***

***Dra. Alicia Vera Marquina***

*Y a todos aquellos que participaron de una u otra forma en este trabajo.*

## Resumen

El dióxido de silicio rico en silicio es un material que ha generado interés en la comunidad científica debido a sus particulares características eléctricas y ópticas, ha sido utilizado para desarrollar diversos dispositivos y actualmente se estudian los procesos de termoluminiscencia en este material. En esta tesis se propone un modelo para explicar la termoluminiscencia en el SRO previamente expuesta a radiación ultravioleta (UV) y relacionar los parámetros importantes de las diferentes muestras analizadas para señalar las condiciones óptimas en que este material podría utilizarse en potenciales aplicaciones en el campo de la dosimetría. Ya que el material es capaz de almacenar energía en forma de trampas o niveles metaestables dentro de la banda prohibida, puede ser utilizado convenientemente en el desarrollo de dosímetros de radiación. Se han hecho sensores de UV en silicio que extienden el rango de respuesta del silicio hasta los 200 nm, utilizando SRO y técnicas convencionales de fabricación CMOS, por lo que este material ya ha sido estudiado y es conocido que responde a longitudes de onda del UV. Un objetivo de este trabajo es dar pie al desarrollo de dosímetros de radiación UV, ya que el SRO tiene una buena respuesta en esta zona del espectro electromagnético y es capaz de almacenar una cantidad de energía proporcional a la energía de la irradiación. Además, los resultados que se han obtenido con radiación de partículas  $\beta$  indican que el SRO también almacena o promueve el atrapamiento de cargas en niveles dentro de la banda prohibida por lo que al calentarse se obtiene una señal de termoluminiscencia (TL) proporcional a la irradiación previa. Es importante retomar el concepto de dosímetro como un dispositivo que mide dosis de radiación, esto es, mide la energía por unidad de masa recibida de radiación.

# Contenido

Resumen	i
Capítulo 1: Antecedentes y objetivos	1
1.1 Antecedentes e historia	1
1.2 Objetivo general y objetivos particulares	2
1.3 Organización del contenido	2
Capítulo 2: Radiación y procesos luminiscentes en materiales	4
2.1 Radiación ultravioleta	4
2.2 Radiación $\beta$	6
2.3 Fotoluminiscencia	7
2.4 Cátodoluminiscencia	9
2.5 Electroluminiscencia	12
2.6 Termoluminiscencia	13
Capítulo 3: SRO: Técnicas de fabricación y caracterización	19
3.1 Oxido de Silicio Rico en Silicio	18
3.2 Técnica de fabricación LPCVD.	18
3.3 Caracterización óptica	20
3.3.1 Transmitancia	20
3.3.2 Elipsometría	21
3.4 Características morfológicas (AFM, TEM)	22
3.4.1 Microscopía de transmisión electrónica (TEM)	22
3.4.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	23
3.5 Características espectroscópicas	24
3.5.1 Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	24
3.5.2 Espectroscopía de difracción de rayos X (XRD)	25
Capítulo 4: Desarrollo experimental	29
4.1 Fabricación de las películas de SRO	28
4.2 Mediciones de TL ópticamente estimulada	29
4.3 Mediciones de TL eléctricamente estimulada	30
Capítulo 5: Resultados y análisis	34
5.1: TL ópticamente estimulada con radiación UV	33

5.1.1	Resultados	33
5.1.2	Modelo	34
<b>5. 2:</b>	<b>TL estimulada con radiación de partículas <math>\beta</math></b>	<b>36</b>
5.2.1	Resultados	36
<b>5. 3:</b>	<b>TL eléctricamente estimulada</b>	<b>39</b>
Conclusiones		<b>41</b>
Trabajo a futuro		<b>43</b>
Bibliografía		<b>44</b>

# Capítulo 1: Antecedentes y objetivos

---

## 1.1 Antecedentes e historia.

El progreso que ha tenido la tecnología de los semiconductores en la última mitad del siglo XX llevó al desarrollo de dispositivos basados la gran mayoría en Silicio (Si), éstos avances llevaron al desarrollo de microprocesadores con cada vez más transistores integrados en la misma oblea, una tendencia conocida como la ley de Moore. Sin embargo el silicio debido a su característica de banda indirecta, no es adecuado para aplicaciones optoelectrónicas, por ejemplo en las áreas de sensores y dosímetros. Debido a esto actualmente existe un interés creciente en desarrollar nuevos materiales que sean compatibles con los procesos de fabricación del Silicio y que sean aptos para realizar funciones optoelectrónicas como la detección de radiación  $\beta$  y UV. El SRO, por ser una variación del dióxido de Silicio, que es actualmente muy utilizado en fabricación de circuitos integrados, es compatible con los procesos CMOS y es por eso que ha sido extensamente estudiado por sus características eléctricas y ópticas. El SRO es un compuesto formado por dióxido de silicio, óxido de silicio fuera de estequiometría y silicio. Se conocen varias maneras de preparar el SRO, incluyendo implantación iónica de silicio sobre óxido de silicio térmico (SITO) [1], depósito en fase vapor a baja presión (LPCVD), depósito en fase vapor asistido por plasma (PECVD), entre otras. El exceso de silicio que está presente en forma de defectos puntuales o aglomerados forma islas o nanocristales que controlan de manera importante el comportamiento eléctrico y óptico; estos aglomerados se forman después de tratamientos térmicos a alta temperatura ( $>1000$  °C). Se ha reportado en SRO preparado por PECVD con exceso de silicio de 4-9%, que el tamaño de los nanocristales es de 1-2 nm [2], también en LPCVD con exceso de silicio de  $\sim 13\%$  se han encontrado nanocristales del orden de 5-6 nm, pero no para un exceso menor a 6% [3], aunque también se asume que existen y no es posible distinguirlas por TEM (*Transmission Electron Microscopy*) como las que se distinguen con más de 6% de exceso, ya que se ha demostrado que el tamaño de los nanocristales aumenta con el exceso de silicio y viceversa [4].

La respuesta luminiscente del SRO también ha sido extensamente estudiada y su origen es todavía un poco controversial en el mundo científico. Experimentos realizados han demostrado en SRO-SITO la variación del máximo de emisión en función de los tratamientos térmicos, también se ha reportado este tipo de correlación en SRO-LPCVD [5]. Como se mencionó anteriormente, el exceso de silicio controla de manera importante los parámetros optoelectrónicos del SRO, para controlar el exceso de silicio en el SRO es necesario definir apropiadamente la razón de flujo de los gases que reaccionan para formar la película (silano y óxido nítrico), dicho flujo es descrito

por  $R_o = [N_2O] / [SiH_4]$ , el exceso de silicio es inversamente proporcional a la razón de flujo  $R_o$ . Es decir, entre mayor sea la razón de flujo  $R_o$ , el exceso de Silicio será menor en el depósito. Esta razón define las características de la película resultante: para  $R_o < 1$  se obtiene silicio policristalino semi-aislante (SIPOS), para  $R_o \geq 2$  se obtiene SRO [6], con  $R_o = 3$  se obtiene un exceso de silicio de aproximadamente 17% y para  $R_o > 100$  se obtiene dióxido de silicio estequiométrico ( $SiO_2$ ). Características eléctricas interesantes han llevado a la aplicación de este material para memorias eléctricas con bajos voltajes de inyección, como son la mejora de la conductividad del  $SiO_2$  y el atrapamiento de carga eléctrica [7].

En esta tesis se propone un modelo para explicar la termoluminiscencia en el SRO y relacionar los parámetros importantes de las diferentes muestras analizadas para señalar las condiciones óptimas en que este material podría utilizarse en potenciales aplicaciones en el campo de la dosimetría.

## **1.2 Objetivo general y objetivos particulares.**

Este trabajo tiene como objetivo general estudiar la termoluminiscencia ópticamente estimulada con radiación ultravioleta en películas de óxido de silicio rico en silicio tratadas térmicamente a 1100 °C durante diferentes tiempos y con diferentes razones de flujo  $R_o$ , para aplicaciones al desarrollo de dosímetros de radiación, así como presentar otros fenómenos que no han sido reportados antes en la literatura.

Objetivos particulares:

- Estudiar la termoluminiscencia ópticamente estimulada con radiación ultravioleta de las películas de SRO.
- Estudiar la termoluminiscencia eléctricamente estimulada en SRO.
- Proponer un modelo para explicar los fenómenos presentes en la termoluminiscencia del SRO.
- Proponer las condiciones óptimas para el desarrollo de un dosímetro de radiación UV.
- Investigar el comportamiento termoluminiscente de las películas de SRO al ser estimuladas con radiación  $\beta$ .

## **1.3 Organización del contenido.**

El principal objetivo de esta tesis es investigar los efectos de diferentes tipos de radiación sobre películas de SRO, para ello, primero se presenta una descripción de los diferentes tipos de procesos luminiscentes que ocurren en los materiales, estos procesos ya han sido estudiados en el SRO y se explicarán un poco más en detalle en el

capítulo 2. La fotoluminiscencia en silicio amorfo se ha reportado desde la década de los 90's [8], mientras que estudios de cátodoluminiscencia han demostrado la dependencia del exceso de silicio y los tratamientos térmicos con la luminiscencia de este material [9]. El mecanismo básico de termoluminiscencia (TL) se explica en este mismo capítulo y actualmente se estudia sobre los fenómenos luminiscentes que ocurren durante la TL en el SRO. En el capítulo 3 se explican más a fondo las características del SRO, desde las técnicas de fabricación utilizadas hasta la determinación de los contenidos químicos. Más adelante se presentan características reportadas en [1, 5, 8, 9, 10], y muestran los parámetros ópticos y eléctricos del SRO, es decir, sus curvas características de transmitancia, reflectancia, energía de banda prohibida (band gap), entre otros, que se han determinado para diferentes excesos de silicio y tratamientos térmicos. También se presentan sus características morfológicas en el capítulo 3, imágenes de microscopía de fuerza atómica o AFM (Atomic Force Microscopy) y de microscopía de transmisión electrónica o TEM (Transmission Electron Microscopy), revelan la presencia de nanocristales embebidos en el SRO. Se explican técnicas espectroscópicas que revelan información del contenido químico de las películas. En el capítulo 4 se presenta el desarrollo experimental llevado a cabo para el estudio de la termoluminiscencia óptica y eléctricamente inducida, se explica la operación del equipo TL/OSL DA-15 de Riso National Laboratory, Dinamarca. En el capítulo 5 se discute la obtención de resultados, en donde se analizan las curvas de brillo de TL para las muestras de SRO con diferentes razones de flujo ( $R_o=10, 20$  y  $30$ ) y tratados térmicamente a 60 min.

Finalmente, se presentan las conclusiones de este trabajo de tesis y se discuten las condiciones en las que existan potenciales aplicaciones a dosímetros de radiación, así como también es discutido el trabajo a futuro.

El trabajo presentado en esta tesis tiene como intención principal dar pie al desarrollo de dispositivos optoelectrónicos en base al silicio que sean capaces de llevar a cabo detección en el rango del ultravioleta, así como señalar la obtención de resultados que indican el potencial uso de este material para detección de radiación de partículas  $\beta$ . Además de lo anterior también se presenta una novedosa forma de obtener una señal de termoluminiscencia a partir de estimulación eléctrica del material al aplicar una diferencia de potencial.

# Capítulo 2: Radiación y procesos luminiscentes en materiales

---

Este capítulo hace una breve revisión de ciertos tipos de radiación y la manera en que estas interactúan con la materia, también se explican los procesos provocados por diferentes estímulos, que llevan a la emisión de diferentes tipos de radiación. Tanto los factores que intervienen en la excitación del material como los que provocan dichas excitaciones se resumen con el fin de tener una mejor perspectiva de los posibles fenómenos que están ocurriendo en el SRO, al momento de ser irradiado o estimulado con algún tipo de radiación, la explicación de los tipos de radiación se limita a la radiación ultravioleta (UV) y la radiación  $\beta$ , ya que son las utilizadas en el desarrollo experimental de este trabajo.

Los procesos de luminiscencia en materiales han sido de los temas de mayor interés del siglo XX, esto llevó al desarrollo de dispositivos ópticos y optoelectrónicos en un amplio rango de aplicaciones. La luminiscencia se define como la emisión de fotones en exceso de un material que es irradiado con algún tipo específico de energía y depende de la fuente de excitación del material luminiscente. Existen diferentes tipos de luminiscencia, en particular, se revisarán brevemente 4 de ellos: fotoluminiscencia, cátodoluminiscencia, electroluminiscencia y la termoluminiscencia. Existen otros tipos de luminiscencia como la triboluminiscencia, bioluminiscencia, quimioluminiscencia, entre otros, pero en esta tesis se explicarán los 4 señalados. Una manera más general de clasificar la luminiscencia que no depende del tipo de energía irradiada, sino del tiempo de duración, es decir, el tiempo en que decae la luz emitida después de la relajación del electrón de un estado energético mayor a uno menor, es como fluorescencia y fosforescencia. Al proceso luminiscente cuya duración de luz emitida es del orden de  $10^{-8}$  o menos, se le denomina fluorescencia. Por otro lado, la emisión cuya duración es mayor que la anteriormente mencionada y puede ser hasta de algunos segundos (en algunos casos mucho más tiempo), se denomina fosforescencia.

## 2.1 Radiación ultravioleta

La radiación UV o luz UV es una onda electromagnética al igual que la luz visible, ésta última en el rango de 380 nm hasta 780 nm, como se muestra en la figura 2.1. Las ondas electromagnéticas están compuestas por campos eléctricos y magnéticos oscilantes y son capaces de propagarse por el espacio libre y en la materia. El rango de la radiación UV comprende desde los 100 nm hasta 380 nm, justo por debajo de las

longitudes de onda de la luz visible. La energía de un fotón es inversamente proporcional a la longitud de onda del fotón, por lo que la radiación UV es más energética que la luz. El rango del UV se subdivide en: UVA en 315-380 nm, UVB en 280-315 nm y UVC en 100-280 nm [12].

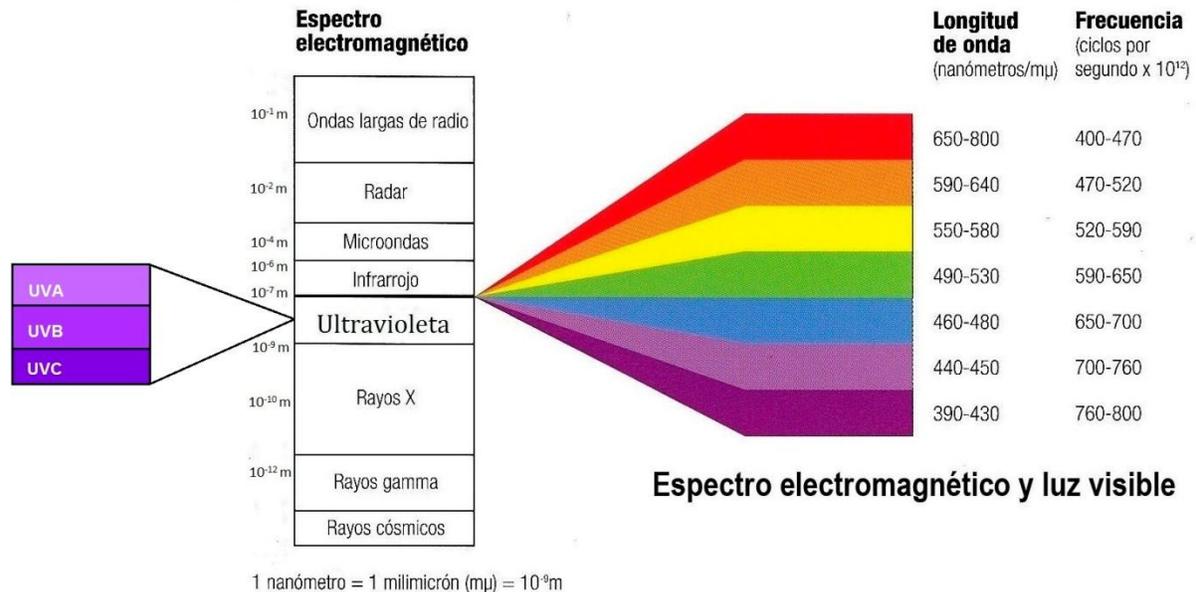


Fig. 2.1: Espectro electromagnético y acercamiento en la región de la luz visible.

La fuente natural más común de luz UV es el sol, el cual dentro de su espectro contiene longitudes de onda correspondientes a la región del ultravioleta. Distintos dispositivos emiten luz UV de forma artificial, por ejemplo lámparas de descarga de gas y bulbos de halógeno incandescentes. Aplicaciones de esta radiación han sido desarrolladas para impresoras, para desinfectar alimentos, esterilizar el aire en edificios, inspeccionar fallas en materiales, entre otras [12].

La radiación electromagnética (EM) puede ser caracterizada por diferentes parámetros como la velocidad de la onda, su frecuencia y longitud de onda, estos parámetros se relacionan mediante la siguiente expresión:

$$c = \lambda \nu \quad (\text{Ec. 2.1})$$

En donde  $c$  es la velocidad de la luz expresada en metros sobre segundo,  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz, expresada en metros y  $\nu$  es la frecuencia de la luz con unidad de Hertz (Hz)

Cuando la radiación interactúa con la materia, procesos hacen que la onda de luz pierda energía (absorción) y cuando estas pérdidas son constantes por unidad de longitud, se dice que el material es homogéneo, ya que sus propiedades se mantienen

constante en todo el material [12]. Los conceptos utilizados para describir las características energéticas de un campo de luz UV son la irradiancia ( $\text{Watts/m}^2$ ) y la exposición radiante. La irradiancia es la potencia por unidad de área ( $\text{Joules/m}^2$ ) y la exposición radiante es la energía por unidad de área. La exposición radiante también es llamada dosis y sus unidades son Joules/kg o Grays (Gy).

## 2.2 Radiación $\beta$

En la segunda mitad del siglo XIX Wilhelm Röntgen descubrió los rayos X (en 1895), al realizar experimentos para estudiar las descargas eléctricas en gases, este descubrimiento llevó al desarrollo de los modelos que describen a la radiación ionizante y un año después, en 1896, Becquerel realizando observaciones relacionadas al descubrimiento de Röntgen, hizo observaciones acerca de la particular actividad radiactiva de cristales de sales de uranio, lo que ahora es conocido como el descubrimiento de la radiactividad natural. Estas observaciones dieron lugar al estudio de este tipo de materiales y en 1913, los materiales radiactivos conocidos hasta ese entonces, ya habían sido acomodados en sus lugares en la tabla periódica y sus series de transformaciones habían sido estudiadas extensamente. Un concepto importante en la radiactividad natural es que cuando un elemento radiactivo emite una partícula, cambia a otro elemento químico. En la emisión de una partícula  $\beta$ , un neutrón es convertido a un protón y un electrón, el primero se queda en el núcleo como una carga positiva adicional y aumenta el número atómico en 1. El electrón es emitido y la masa atómica no es afectada, ya que la masa del electrón es despreciable [13].

Las partículas betas están cargadas y tienen una masa muy pequeña, pueden producir ionización y ser desviadas por campos magnéticos. Este tipo de partículas producen menos pares iónicos por centímetro que las partículas  $\alpha$  (de 10 a 50 en comparación con 30 mil). Las partículas  $\beta$  recorren más distancia que las partículas  $\alpha$  en aire, hasta unos 2 m a comparación de unos pocos centímetros. El análisis espectral de la radiación  $\beta$  muestra un espectro continuo de energía, y fue Pauli quien sugirió por primera vez una explicación de esto: Propuso que el neutrón se convierte en un protón, un electrón y una pequeña partícula sin carga llamada neutrino, cuya masa es mucho menor a la del electrón, también que la energía se repartía entre el electrón y el neutrino. Sobre esto, Pauli calculó la probabilidad de emisión de un electrón con cierta energía, lo cual comprobó indirectamente la existencia del neutrino. Otros experimentos más sofisticados que involucraban la interacción de átomos de hidrógeno en un gran recipiente con líquido centellador orgánico, también confirmaron esta explicación de Pauli.

### 2.3 Fotoluminiscencia

En los semiconductores, la fotoluminiscencia es explicada por transiciones energéticas en pares electrón-hueco, específicamente en el tipo que produce recombinación radiativa y puede ser entre las bandas de conducción y de valencia o estados dentro de la banda prohibida, que resultan de defectos en el material o impurezas. La emisión de fotones es una transición electrónica de energía inicial  $E_i$  a una final  $E_f$ . La energía de estas transiciones se relaciona con la longitud de onda mediante la ecuación 2.2:

$$E_f - E_i = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Es decir, la longitud de onda se relaciona por una constante  $hc$ , donde  $c$  es la velocidad de la luz y  $h$  la constante de Planck. Es importante señalar que los materiales con banda prohibida directa, donde el mínimo de la banda de conducción coincide con el máximo de la banda de valencia, la transición electrónica es vertical y cuando el fotón recibe energía realiza una transición desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. En el caso de los materiales con banda indirecta, la recombinación necesita la participación de otros agentes para la conservación de momento. En materiales dopados o que tienen defectos en la red, se crean estados en la banda prohibida donde los portadores pueden relajarse y por lo tanto, resultar en recombinación que podría dominar el espectro de luz emitida. El número de transiciones electrónicas depende de la densidad de estados, inicial y final, así como de la probabilidad de ocupación del estado inicial y final.

Los mecanismos que llevan a la emisión de fotones en sólidos no difieren para los diferentes tipos de excitación. Se distinguen tres procesos básicos: (1) absorción de la energía de excitación y estimulación de transiciones electrónicas, (2) la transferencia de esa energía y su transformación y (3) conversión de esa energía en fotones en la relajación de electrones a estados de más baja energía. La probabilidad de recombinación directa es poca y generalmente, los procesos de recombinación radiativa predominan en los estados en la banda prohibida. En la fotoluminiscencia en semiconductores, existen tres procesos de interacción entre un fotón y un electrón: la absorción, emisión espontánea y la emisión estimulada. La absorción se refiere al proceso de interrumpir el equilibrio de los átomos en un sólido, al ser excitado con la energía del fotón incidente y depende, como se mencionó anteriormente, de la densidad de estados y su probabilidad de ocupación. Un claro ejemplo de ello es la absorción en la parte visible del espectro, aquellos materiales que absorben todo el espectro son llamados opacos y aquellos que no absorben en el visible son llamados

transparentes. La emisión espontánea de fotones se presenta cuando el estado del electrón se vuelve inestable al estar excitado y existe una transición después de poco tiempo a un estado de menor energía. La emisión estimulada se presenta cuando un fotón incide sobre un electrón en estado excitado y posteriormente se estimula la relajación al estado de menor energía. Los fotones emitidos son de la misma energía, por lo que se crea un haz monocromático de luz con la misma orientación de fase y dirección de propagación que la onda excitadora [14].

Los procesos de recombinación se llevan a cabo una vez que el estado del electrón se encuentra excitado en la banda de conducción o en trampas. Esto lo hace posible la absorción óptica, ya que crea un exceso de portadores a comparación de los que se encontraban en reposo térmico. Esto indica que posterior a la excitación del electrón, éste se recombina y en algunos casos emite un fotón, éste proceso puede ser visto como el inverso de la absorción óptica y se describen en la figura 2.2 y 2.3.

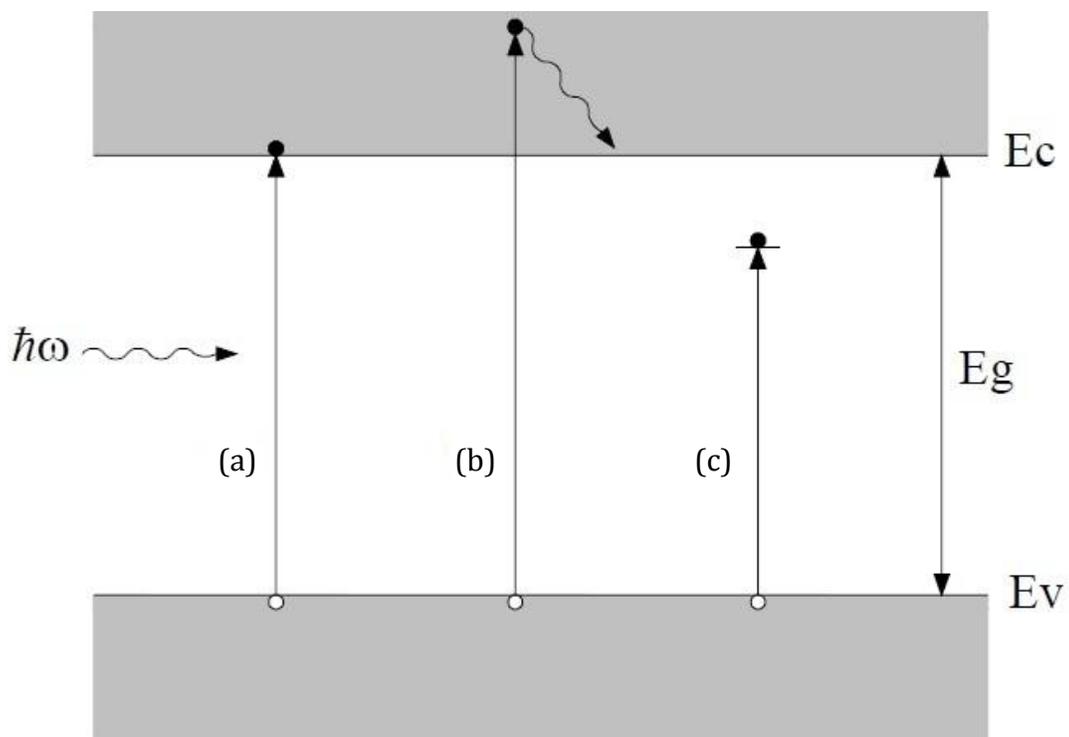


Figura 2.2: Absorción óptica. (a) Fotón con energía igual a  $E_g$ , (b) Fotón con energía mayor a  $E_g$ , (c) Fotón con energía menor a  $E_g$ .

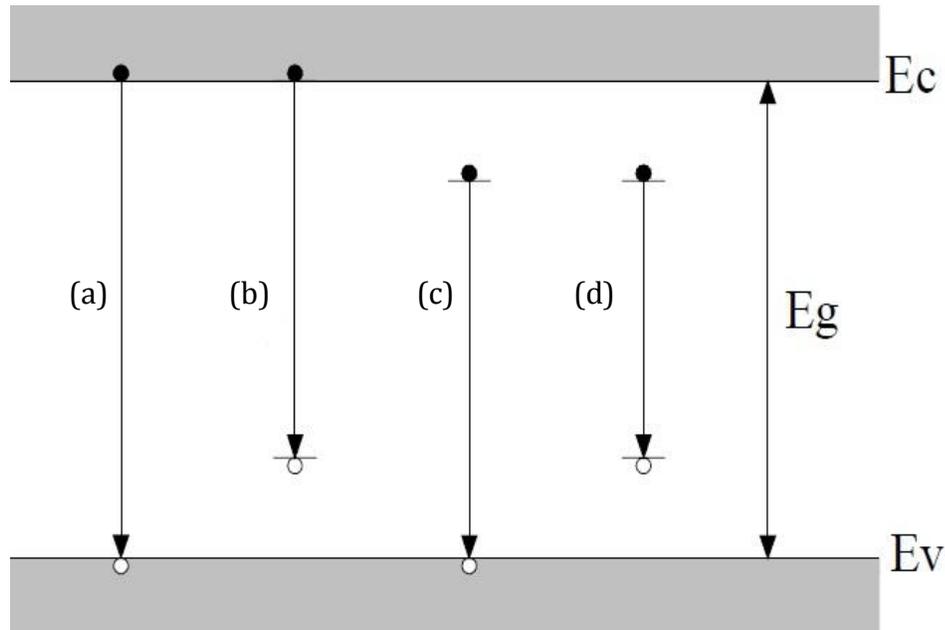


Figura 2.3: Procesos de recombinación. (a) Banda a banda, (b) Banda de conducción a aceptor, (c) Donador a banda de valencia, (d) Donador a aceptor.

## 2.4 Cátodoluminiscencia

La cátodoluminiscencia (CL) puede compararse con la fotoluminiscencia (FL) ya que los mecanismos de emisión no difieren para distintas fuentes de excitación. Aun así, existen diferencias que detallan el proceso de excitación en cada tipo de luminiscencia, una de ellas es la razón de pares electrón-hueco, otra el volumen de excitación [16]. También podemos distinguir la FL tomando en cuenta sus inconvenientes, entre ellos, la dificultad que presenta para determinar la densidad de estados de interface y por impurezas. La CL puede aportar gran cantidad de información al variar la energía del haz de electrones y generalmente este tipo de excitación permite la emisión de todos los centros luminiscentes presentes en el material. Otra diferencia de la CL con la FL, es la capacidad de generar órdenes de magnitud más altos de pares electrón-hueco con un solo electrón incidente, mientras que en la FL, un fotón sólo crea un par electrón-hueco. La luminiscencia puede ocurrir de dos maneras: la CL intrínseca a la red y se relaciona con la falta de estequiometría, imperfecciones estructurales, entre otras; mientras que la CL extrínseca resulta de impurezas que son llamadas “activadores”. También existen defectos en el material que pueden llevar a procesos no luminiscentes, ya que crean nuevos niveles en la banda prohibida y pueden crear procesos de transferencia de energía o emisión a bajas frecuencias [14]. Durante la irradiación de partículas con alta energía como los electrones, una parte de la energía puede transformarse en calor, que influye como proceso no luminiscente y por consecuencia, disminuir la señal de intensidad de la CL.

Para describir el proceso de CL, es necesario saber de qué manera interactúan los electrones con los sólidos, este proceso, indica que los primeros electrones pueden ser retro dispersados mediante colisiones elásticas o inelásticas en lo muestras lo suficientemente delgadas, es decir que no pierden energía y que pierden energía, respectivamente; otros electrones se absorben en el material y crean emisión de diferente tipo de luz como rayos X, ultravioleta, luz visible e infrarroja. Otro aspecto importante es la profundidad de penetración y por consecuencia, de excitación, lo que depende de la energía de los electrones incidentes. De esta manera, puede utilizarse la información obtenida en la CL para analizar electrónica, química y estructuralmente a materiales. La figura 2.4 muestra un diagrama en donde se representa los diferentes procesos de absorción y cómo responden los electrones al interactuar con el sólido.

Es importante señalar que la eficiencia cuántica para la CL es del orden de  $10^3$  [16], mientras que para la FL, como un fotón provoca la generación de un par electrón-hueco, su valor máximo es de 1. Bajo irradiación de un haz de electrones, los centros luminiscentes en fósforos son excitados de dos maneras: excitación directa y excitación indirecta. En fósforos en forma de polvo, la penetración de los electrones irradiados es menor a  $1\mu\text{m}$ , menos que el tamaño de la muestra ( $4\mu\text{m}$ ), por lo que la generación de CL se limita a partículas en las primeras capas de la superficie del material [16]. Los electrones que penetran en el material crean un volumen de dispersión  $V_s$ , menor al volumen de la partícula  $V_p$ . Se dice que el número de iones activadores en el material es proporcional al volumen creado por la dispersión y estos iones son los que son excitados de manera directa por los electrones incidentes en el material y están contenidos en  $V_s$ . Esta proporción llega a un máximo y empieza a decrecer por efectos de auto-supresión en la concentración (del inglés: *self-quenching*). Por otra parte, la excitación indirecta se produce cuando los electrones incidentes producen pares electrón-hueco y actúan como portadores de carga móviles en el material y se recombinan en centros activadores en el volumen de la partícula. Se denomina *volumen efectivo*  $V_{eff}$  al volumen que comprende a los diferentes tipos de activadores y es diferente a  $V_s$ .

La tasa de excitación directa en  $V_s$  es del orden de  $10^{-3}$ , por lo que el proceso que domina en la CL es la recombinación de pares electrón-hueco, es decir, el mecanismo de excitación indirecta.

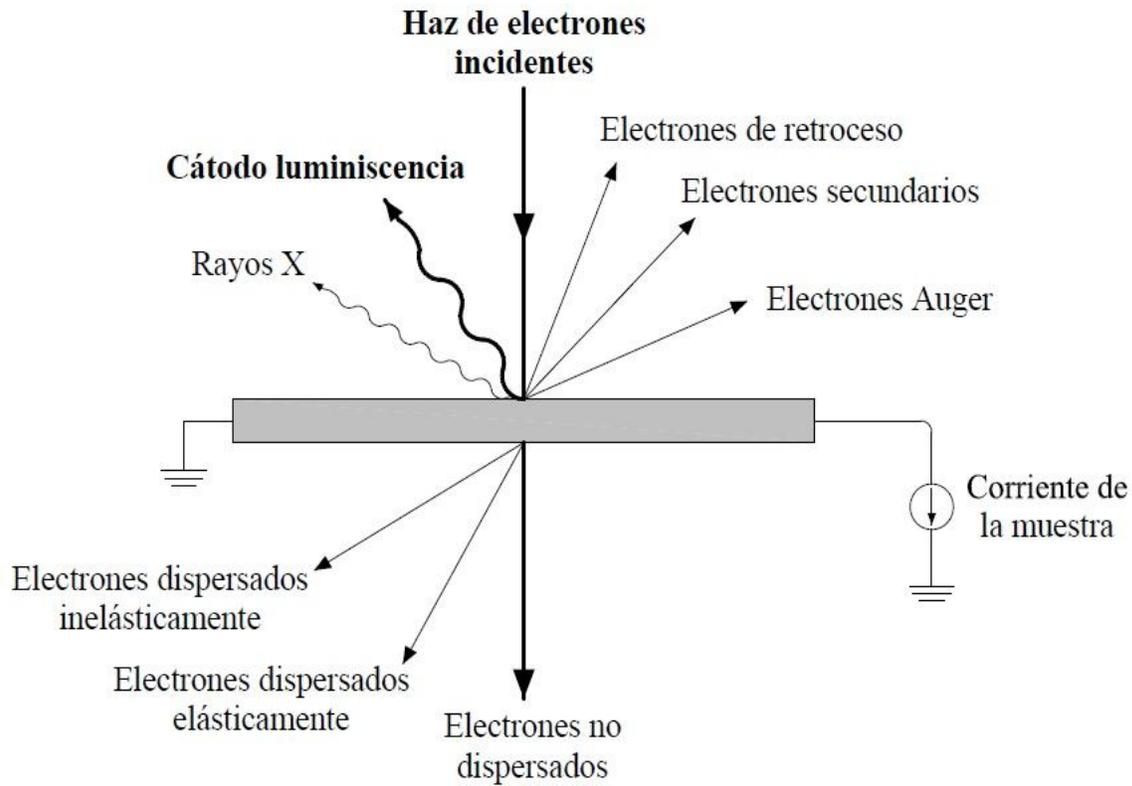


Figura 2.4: Interacción de electrones con sólidos [9].

La perfección del cristal alrededor de centros luminiscentes es un factor que afecta la probabilidad de transiciones radiativas y ha sido extensamente estudiada para ciertos fósforos, por ejemplo, el fósforo ZnS:Cu:Al.

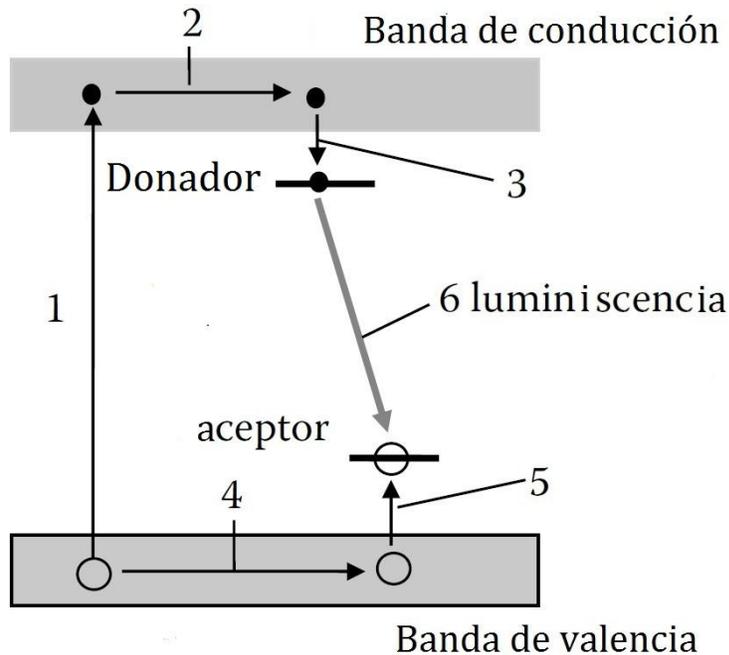


Fig. 2.5: Proceso de transporte para electrones y huecos en el fósforo ZnS:Cu:Al, así como de recombinación para donadores y aceptores [16].

La figura muestra la explicación del transporte de electrones y huecos en la banda de conducción y la banda de valencia, respectivamente. Se muestra en (1) la excitación del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, en (2) el transporte del electrón en la banda de conducción, (3) el electrón es atrapado en el nivel del aceptor ( $\text{Al}^{2+}$ ), en (4) se muestra la migración del aceptor por la banda de valencia, en (5) queda atrapado en el nivel del aceptor ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y finalmente en (6) se produce la transición radiativa de donador a aceptor. La luminiscencia de este fósforo es verde y puede ser bien explicada en base a este modelo de bandas que predice el principal pico de emisión de la luminiscencia.

## 2.5 Electroluminiscencia

La electroluminiscencia (EL) es la excitación luminiscente de un material cuando se le aplica una diferencia de potencial. Este tipo de luminiscencia ha sido reportada desde la primera mitad del siglo pasado, y en general, los materiales que se han encontrado como emisores de luz se les denomina con el nombre de fósforos. La definición de la EL incluye la inducción de la luminiscencia por cualquier mecanismo que inyecte electrones o huecos al fósforo, o cualquier mecanismo que genere portadores libres de carga como resultado de la energía de una diferencia de potencial eléctrico. Se excluye a la catodoluminiscencia ya que los electrones que bombardean provienen de un campo eléctrico externo.

Se sabe que en estado sólido, la luminiscencia es originada por sistemas de impurezas en el material, llamados activadores, estos centros luminiscentes o activadores tienen distancias en el orden de distancias interatómicas. Para irradiar luz en el espectro visible, el sistema de activadores debe estar 2 eV arriba del estado no excitado [17]. Si el activador se encuentra en un estado excitado, al regreso a su estado no excitado se liberará un fotón.

El primer proceso y el más directo de EL es la ionización de campo del sistema activador, mientras que también existe otro procesos en donde es posible excitar estas impurezas y hacer que colisionen inelásticamente con electrones. Estos electrones si se aceleran con suficiente fuerza como para que obtengan energía cinética considerable, tienen bastante probabilidad de excitar o ionizar a los activadores por colisiones inelásticas. De una manera totalmente análoga, huecos pueden ser inyectados en la banda de valencia y provocar el mismo tipo de colisiones. Un tercer método se conoce que no implica un campo muy alto para la emisión EL, consta de la inserción de ambos tipos de portadores en una región particular del cristal. Puede realizarse mediante la inyección de los portadores por la superficie del cristal o con uniones **p-n** polarizadas directamente. Para el caso de un material tipo **n** el nivel de Fermi estaría por encima del nivel los centros activadores, por lo que éstos mantendrían dicho nivel ocupado. Si se inyectara un hueco en la banda de valencia y

quedara atrapado por uno de estos activadores, ionizaría el centro activador. El centro entonces atraparía electrostáticamente a un electrón de la banda de conducción y después de la relajación de dicho electrón, liberaría un fotón. Para el caso de un material tipo  $p$ , la energía de los centros activadores se encuentra por arriba de la banda de valencia y cuando un electrón sea atrapado por dicho centro, resultará en luminiscencia [17].

Para una unión  $p-n$  sin potencial aplicado, excitación térmica puede resultar en inyección de portadores, por lo que puede generarse alguna corriente de fuga que resultará en emisión luminiscente, lo que indica que para uso de potencial eléctrico pequeño, la emisión sería fuertemente dependiente de la temperatura, la EL dependerá también del tiempo de vida de los portadores de carga inyectados. Otro factor que puede influir es la absorción de fotones como modulación del mecanismo de inyección de portadores. Sumando a estos factores que los fotones puedan crear portadores de carga que queden atrapados en centros activadores, creando carga espacial que facilite la conducción de la corriente, es posible realizar amplificación de luz. Un ejemplo de este tipo de mecanismo de EL se le atribuye al SiC.

Resumiendo los 3 mecanismos, se puede afirmar que estos difieren por el umbral de campo eléctrico necesario para la excitación EL, para la ionización directa de campo y excitación por impacto son necesarios campos del orden de  $10^7$  y  $10^5$  V/cm, respectivamente. Para la excitación por inyección de portadores no existe umbral de campo para la ionización y utilizado a baja energía el proceso es muy propenso a ser muy dependiente de la temperatura.

## **2.6 Termoluminiscencia**

La teoría de la termoluminiscencia (TL) viene de hace más de 3 siglos, cuando Sir Robert Boyle reportó un trabajo llamado *“Experiments and considerations upon colours with observations on diamond that shines in the dark”* y describía cómo brillaba un diamante en la oscuridad cuando lo calentaba con su propio cuerpo. No sólo al diamante se le encontró esa propiedad, ejemplos conocidos son el cuarzo, los feldespatos, calcitas, entre otros. Una de las primeras aplicaciones de la termoluminiscencia fue fechar minerales, por lo que se estudiaron y establecieron los mecanismos de TL. Tres siglos después, en 1989, se estableció la primera ley de la termoluminiscencia, que establece que la TL del mineral es aproximadamente proporcional a la dosis a la que ha estado expuesto. Una observación importante en la TL es que si el material es calentado de nuevo, no se emitirá luz de nuevo, ya que habría que exponer al material a radiación para obtener una señal de TL.

El mecanismo básico de la TL es la estimulación térmica de luz en un semiconductor o un aislante previamente irradiado con energía ionizante, y es posible entenderlo mediante la estructura de bandas energéticas de un material aislante. Es bien conocido que en un aislante existen dos bandas de energías, la banda de valencia y la banda de conducción, se diferencian en que la banda de valencia se encuentra casi llena de portadores y la banda de conducción está casi vacía, estas bandas están separadas por una banda “prohibida” o band gap, lo que significa que no existen estados de energía permitidos entre la banda de valencia y la banda de conducción. La diferencia de energía entre bandas o el band gap tiene una energía  $E_g$ , la figura a continuación muestra el mecanismo básico de la TL en la estructura de bandas de un aislante.

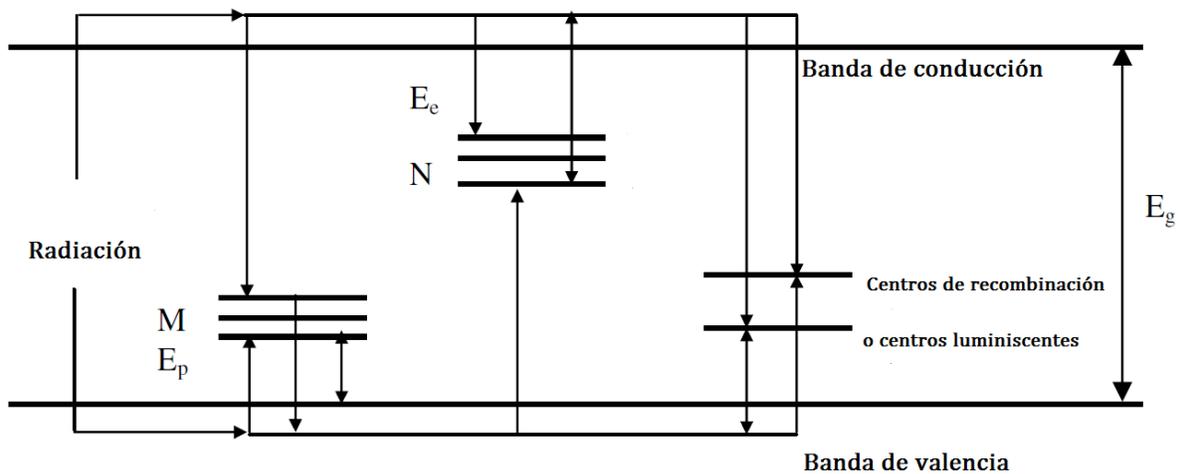


Fig. 2.6: Representación en niveles de energía para el proceso de luminiscencia térmicamente activada o termoluminiscencia. N es la concentración de trampas de electrones con energía  $E_e$ , y M la concentración total de huecos con energía  $E_p$  [18].

Es posible que existan defectos o impurezas en el material que causen estados energéticos localizados dentro de la banda prohibida, sus posiciones en los niveles energéticos dependen de la naturaleza de los defectos en la red del cristal. Estas impurezas o defectos pueden atrapar a un electrón o a un hueco y son llamados centro de electrón atrapado o centro de hueco atrapado, respectivamente. Uno de los centros de electrones atrapados más conocidos es el centro-F. Cuando el número de centros-F es suficiente, el cristal absorbe luz en un rango limitado del espectro, por lo que adquiere color. Otro tipo de imperfecciones pueden ser impurezas como iones de transición, que muchas veces explica el color particular de ciertos minerales. El color se debe a transiciones energéticas dentro de la banda prohibida.

El proceso por el cual la TL se lleva a cabo se divide en dos etapas:

**Irradiación:** Al momento de exponer un sólido a radiación, se producen pares de electrones y huecos libres, estos electrones viajan a través del sólido en la banda de

conducción por un periodo corto de tiempo y pueden quedar atrapados en defectos o “caer” a la banda de valencia recombinándose de forma radiativa o no radiativa con huecos o podría ser capturado también por centros luminiscentes (trampas muy profundas) que ya han sido previamente excitados con huecos. El proceso anterior es análogo para el caso de los huecos.

Calentamiento: Los electrones atrapados durante la irradiación obtienen la suficiente energía para escapar de las trampas hacia la banda de conducción, en donde pueden ser (a) re-atrapados en trampas, (b) volver a la banda de valencia y recombinarse radiativa o no radiativamente o (c) recombinarse de manera radiativa con los centros luminiscentes activados por huecos. Este último proceso corresponde a la TL [19].

Transiciones ópticas entre niveles de energía localizados dentro de la banda prohibida pueden realizarse sólo si se cumplen ciertas condiciones que dependen de la simetría del estado excitado y no excitado, además puede existir transiciones de niveles energéticos dentro de la banda prohibida hacia estados libres en la banda de conducción, lo que resultaría en una trampa vacía en el band gap. Estos electrones en la banda de conducción podrían entonces volver a caer en estas “trampas” fenómeno conocido en inglés como “*re-trapping*” (re atrapamiento). Las trampas electrónicas pueden ser definidas como defectos del material localizados en donde los electrones, ya sean de la banda de conducción o algún otro centro, pueden ser atrapados. Estos centros pueden estar llenos o vacíos.

La misma descripción se da para los centros de huecos, ya se mencionó que la banda de valencia está casi llena de electrones, sin embargo, aún existen algunos huecos, el atrapamiento y re-atrapamiento de huecos es análoga a la descrita anteriormente para los centros-F. Una gran cantidad de defectos diferentes de los dos tipos presentados anteriormente se pueden producir durante la exposición a radiación ionizante. Ejemplo de ello son los centros-F, junto con centros-V. Los centros-V se caracterizan por que absorben la parte de energía en el espectro óptico que corresponde al color violeta, razón por la cual su nombre es centro-V.

Debido a la radiación ionizante electrones de transfieren a la banda de conducción en concentraciones significantes, en este proceso se producen excitaciones a estados ligeramente más pequeños que la energía de banda prohibida, éstos son llamados *excitones*, en el proceso de de-excitación se llevan a cabo procesos donde pueden quedar desplazados iones o defectos en la red cristalina, lo que se denomina defectos inducidos por radiación. Cuando el número de defectos inducidos por radiación es pequeño, es posible aumentar éste número con mayor dosis de radiación. Para altas dosis se esperaría que la red se saturara y llegara a un valor máximo. La continua producción de electrones y huecos como resultado a la radiación ionizante es

necesaria para la creación de defectos suficientemente estables como para producir la TL.

Una trampa se caracteriza por su energía  $E$  que atrapa a un electrón que adquiere dicha energía por vibraciones de la red para pasar a la banda de conducción (y a la banda de valencia para el caso de los huecos). Existe una temperatura característica a la cual los electrones son liberados debido a las vibraciones de la red cristalina. Algunos electrones llegan a centros luminiscentes, que están ocupados por huecos, por lo que al proceso de recombinación se emite luz.

La energía de activación o profundidad de trampa  $E$  (eV) se refiere a la energía de un nivel meta estable dentro de la banda prohibida, también es llamada profundidad de trampa. Si la energía  $E$  es lo suficientemente grande como para que  $E \gg kT$  donde  $k$  es la constante de Boltzmann, la carga atrapada puede durar bastante tiempo en la trampa [18]. Las ecuaciones utilizadas para describir el proceso de TL se basan principalmente en dos casos: el primero es llamado *Cinética de primer orden* y se propuso en los trabajos de Randall y Wilkins; asume que el proceso de TL tiene una fuerte tendencia a la recombinación, por lo que al calentar el material los electrones son excitados hacia la banda de conducción, en donde rápidamente se recombinan con huecos atrapados, esto conlleva que el re-atrapamiento de electrones es despreciable. El segundo se denomina *Cinética de segundo orden*. Fue propuesta por Garlick y Gibson en 1948 y toma en cuenta que el proceso dominante de TL es el re-atrapamiento de electrones en centros de recombinación, y al contrario del anterior, existe mayor probabilidad de que un electrón se re-atrape en una trampa electrónica en vez de recombinarse con un hueco en un centro luminiscente.

La expresión obtenida en el modelo general de Randall y Wilkins para la intensidad de la luz emitida en la TL es:

$$I = A_m n_c m = A_m \nu(T) \frac{nm}{A_N(N-n) + A_m m} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Donde:  $I$ : Intensidad de la luz emitida.

$N$ : Número de trampas electrónicas disponibles con profundidad de trampa  $E_e$ .

$n$ : Número de trampas ocupadas por electrones.

$m$ : Número de trampas ocupadas por huecos.

$A_m$ : Probabilidad de que un electrón se recombine con una trampa ocupada con un hueco.

$A_N$ : Probabilidad de que un electrón sea re-atrapado.

$\nu(T) = \frac{-1}{n} \frac{dn}{dt} = s \exp(-E_e/k_B T)$  : Factor de frecuencia para electrones atrapados (s).

Al considerar un comportamiento de *Cinética de primer orden*, es decir, que el proceso que domina la emisión de TL es la recombinación de electrones excitados en la banda de conducción con huecos en centros luminiscentes, podemos expresar que:

$$A_m m \gg A_N(N - n) \quad (\text{Ec. 2.4})$$

En este caso, para la intensidad de luz de TL se describe como:

$$I \approx \frac{A_m \nu(T) n m}{A_m m} = n \nu(T) = s \exp\left(\frac{-E_e}{k_B T}\right) n \quad (\text{Ec. 2.5})$$

Ahora, para el caso de la *Cinética de segundo orden*:

$$A_N(N - n) \gg A_m m \quad (\text{Ec. 2.6}) \quad A_N N \gg A_N n, A_m m \quad (\text{Ec. 2.7})$$

Estas condiciones se definen para que la probabilidad de recombinación de un electrón al ser excitado hacia la banda de conducción, tenga una probabilidad mucho más alta de ser re-atrapado por una trampa electrónica que por un centro de recombinación con un hueco. Es importante tomar en cuenta que  $n \gg n_c$ , donde  $n_c$  es la concentración de electrones excitados, ya que los electrones excitados se atrapan muy rápidamente [18].

La expresión que describe la intensidad de TL para una *Cinética de segundo orden* es:

$$I = \frac{A_N}{A_m} \nu(T) \frac{nn}{N-n} = \frac{A_N s}{A_m n} \exp\left(\frac{-E_e}{k_B T}\right) n^2 \quad (\text{Ec. 2.8})$$

Hasta el momento no existen reportes acerca de la termoluminiscencia en el dióxido de silicio rico en silicio, este trabajo presentan los primeros resultados obtenidos de termoluminiscencia en este material con la intención de dar inicio a una línea de investigación relacionada a la termoluminiscencia estimulada de diferentes formas. Los resultados presentados son para tres diferentes maneras de excitación previa: (1) ópticamente estimulada con radiación ultravioleta (UV), (2) radiación de partículas  $\beta$  y (3) eléctricamente estimulada. Esta última forma de excitación es un fenómeno que no ha sido documentado anteriormente, en el cual se obtiene una señal luminosa al calentar el material después de haber sido puesto a una diferencia de potencial durante un tiempo determinado.

# Capítulo 3: SRO: Técnicas de Fabricación y Caracterización.

---

## 3.1 Oxido de Silicio Rico en Silicio

El óxido de silicio rico en silicio (Silicon Rich Oxide o SRO) es un material compuesto por una mezcla de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), dióxido de silicio fuera de estequiometría ( $\text{SiO}_x$  donde  $x < 2$ ) y silicio. Diferentes técnicas se han utilizado para preparar SRO, algunas de ellas son la implantación de silicio sobre dióxido de silicio térmico (SITO)[1], depósito químico en fase vapor a baja presión (LPCVD)[20], así como asistido por plasma (PECVD)[21] y a presión atmosférica (APCVD), Sputtering [22], entre otras. La técnica CVD y sus variantes permiten el control del exceso de silicio mediante la variación de dos flujos de gases reactantes, cuya razón es  $R_o = \text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$  y de ella depende el exceso de silicio en la película [1, 5, 6, 7, 8]. Está bien documentado que para  $R_o < 1$  se obtiene la deposición de silicio policristalino semi-aislante (SIPOS), para  $R_o \geq 2$  se obtiene SRO, mientras que para  $R_o = 3$ , el exceso de silicio es de aproximadamente 17% y para  $R_o > 100$  se obtiene dióxido de silicio estequiométrico ( $\text{SiO}_2$ ) [1, 8, 20]. Después de tratamientos térmicos a altas temperaturas ( $> 1000$  °C) se forman aglomerados de silicio de orden nanométrico, también llamados granos o islas de silicio. Características como el atrapamiento de carga [7], la variación de la conductividad del  $\text{SiO}_2$ , han llevado al SRO a aplicaciones como memorias de bajos voltajes de inyección [23]. Se ha propuesto que el SRO conduce por tuneo entre islas y que su resistividad disminuye conforme aumenta el exceso de silicio por lo que sus características corriente-voltaje no son óhmicas. El estudio de la TL en SRO se empezó en el grupo de investigación de diseño de dispositivos y de estado sólido de la Universidad de Sonora hace apenas tres años y los resultados encontrados han sido muy interesantes, por lo que en este trabajo se ponen a consideración resultados inéditos de TL estimulada con radiación UV y radiación  $\beta$ .

## 3.2 Técnica de fabricación LPCVD.

Existen diversas maneras de preparar el SRO, como ya se mencionó anteriormente, una de las técnicas más empleadas para ello es el **Depósito químico en fase vapor (CVD)** donde una mezcla de gases en una cámara reacciona entre ellos y da lugar a la formación de un material en forma de capa delgada. Se extraen mediante un sistema de bombeo los subproductos de dicha reacción. Se utiliza para depositar materiales amorfos, policristalinos y cristalinos. Las diferentes técnicas CVD difieren en la manera en que activan las reacciones durante la deposición, las más usadas son la CVD asistida por plasma (PECVD), CVD a baja presión (LPCVD) y CVD a presión atmosférica (APCVD). El depósito químico en fase vapor a baja presión o LPCVD es una técnica que permite mejor uniformidad y topografía así como integridad estructural, esto se debe a la trayectoria libre media de las moléculas de los gases reactivos. Los residuos de los

depósitos tienen fuerte adherencia sobre las paredes del tubo y no se precipitan sobre la oblea, lo que evita que esta se contamine. El reactor utilizado para fabricar las películas presentadas en este trabajo se denomina de *pared caliente (Hot Wall)*, ya que el sustrato y las paredes se calientan en la deposición. La temperatura de la reacción en la cámara es un parámetro muy importante que se debe controlar para lograr un crecimiento óptimo para la película. Mientras que a temperaturas bajas existe la posibilidad de que no se alcance la energía de activación de la reacción química, lo que provocaría el crecimiento de una película con muchos grumos y poros (además de crecer de manera muy lenta), a altas temperaturas se presentan depósitos excesivos en las paredes del horno y el crecimiento de las películas se da mucho más rápido [24]. Una de las ventajas de este método de deposición es que su composición química es controlable en un rango bastante amplio y con bastante precisión [24], lo que se traduce en un buen control de las características ópticas y eléctricas de las películas. Las características principales de esta técnica son la buena uniformidad, baja densidad de defectos, así como buena cobertura topográfica [24]. El siguiente diagrama muestra el sistema LPCVD.

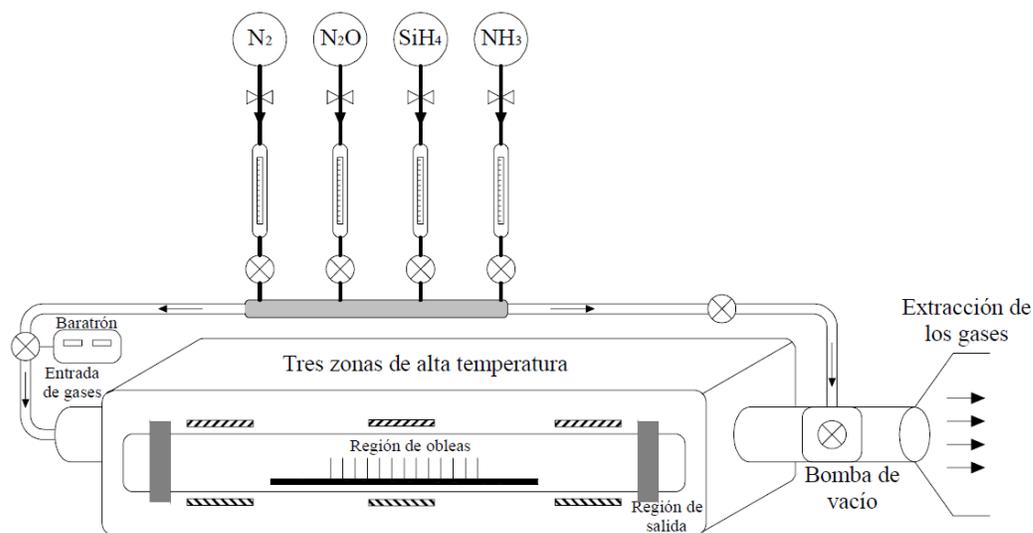


Fig. 3.1: Sistema LPCVD (Low pressure chemical vapor deposition) [17].

Las obleas utilizadas fueron obleas de silicio tipo *n* con una resistividad de entre 3-5  $\Omega$  cm y se prepararon a 700 °C mediante LPCVD. La razón de flujo  $R_o$  se utilizó para controlar el exceso de silicio y se obtuvo SRO con exceso de silicio entre 6 y 12% y posteriormente se le dio tratamiento térmico de 1100 °C por 60 minutos. Para hacer el depósito deben de calcularse las presiones parciales para cada gas, lo que da un valor  $R_o$  y una presión total. Se establece el flujo de cada uno de los gases por separado, una vez estabilizados se dejan fluir juntos.

### 3.3 Caracterización óptica

Existen diferentes técnicas de caracterización óptica que proporcionan información muy importante acerca de las propiedades ópticas del material, así como el índice de refracción y el coeficiente de extinción. Se presentan en este trabajo algunas técnicas de las más utilizadas y se describen los resultados para el caso del SRO.

#### 3.3.1 Transmitancia

La técnica espectroscópica UV-Visible es muy utilizada para medir la transmitancia, reflectancia y absorbancia en materiales, estos deben tener un sustrato con mayor espesor que la película depositada. Parámetros como el coeficiente de absorción y la energía de la banda prohibida son derivados de expresiones de transmisión. Diferentes regiones se asignan para la absorción: fuerte, media, débil y transparente. Se utilizan dichas regiones para determinar el coeficiente de absorción óptico y la energía de la banda prohibida. Se mide la atenuación de un haz de luz al pasar por la muestra o al ser reflejada por ella, la transmitancia se expresa con valores entre 0 y 1. La técnica descrita se implementa mediante una lámpara de tungsteno y deuterio como fuente de luz que pasa por diferentes filtros, desde el cercano infrarrojo (NIR) hasta el ultravioleta (UV). Es necesario que se utilicen sustratos transparentes con espesor mayor a la película a medir para mediciones en el visible (VIS). Las mediciones presentadas se realizaron con un espectrofotómetro Perkin-Elmer LMDB 3B UV/VIS del laboratorio del INAOE. En el instrumento son colocados en dos compartimientos diferentes, el sustrato transparente y la muestra a medir, se utilizó un sustrato de Zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 9.5 mm de diámetro y 0.5 mm de espesor. El rango de transmitancia abarca desde 150 nm hasta 550 nm.

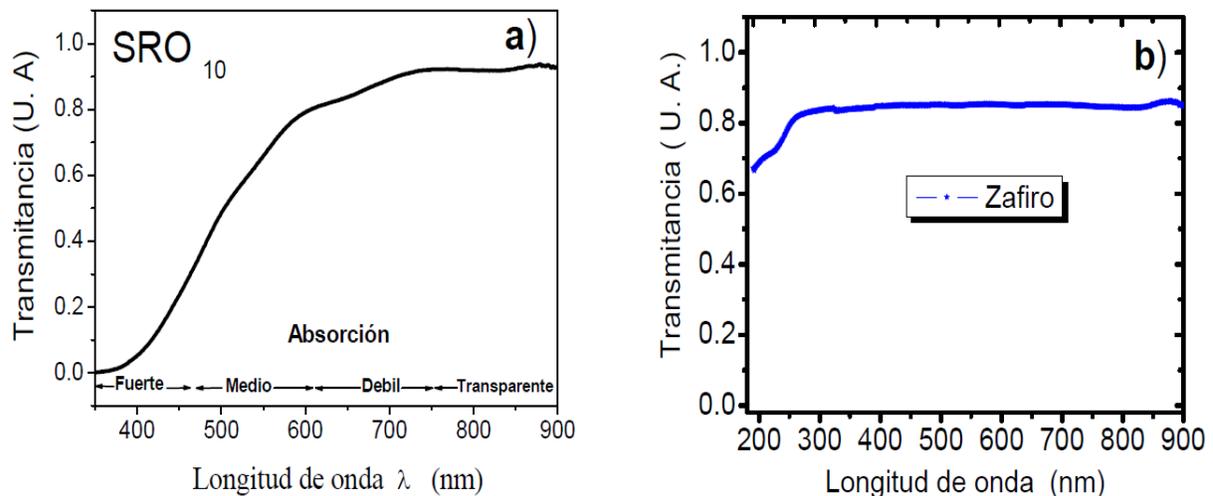


Fig. 3.2: (a) Curva de transmitancia para SRO con  $R_o=10$ , se señalan las zonas de absorción correspondientes. (b) Curva de transmitancia del Zafiro [8].

Las gráficas en la figura 3.2 muestran las curvas de transmitancia para SRO de  $R_0=10$  y el substrato de Zafiro. Se utilizó éste substrato ya que, como se muestra en la figura, posee una curva de transmitancia casi constante para las longitudes de onda en el UV y el visible.

### 3.3.2 Elipsometría

La elipsometría es una técnica de caracterización óptica muy importante, ya que de ella se conocen parámetros como el espesor de una película y su índice de refracción ( $N_f$ ). Se basa en el cambio de estados de polarización de un haz de luz, el cual proviene de la reflexión en la muestra que es irradiada con un haz de luz monocromático. El esquema de un elipsómetro se muestra en la figura 3.3. Un haz de luz monocromático sin polarizar es enviado a través de un polarizador, la polariza linealmente para posteriormente pasar por un compensador que polariza elípticamente la luz, ésta incide a la muestra y se refleja polarizada linealmente, en donde es pasada nuevamente por otro analizador que reflejará un valor mínimo al ajustar los ángulos del polarizador y del analizador a la posición apropiada. Es necesario considerar que el índice de refracción  $N_f$  está influenciado por la densidad y estequiometría, por lo que es necesario recurrir a la ecuación de Gladstone-Dale, que nos proporciona la relación de la densidad en función del índice de refracción. Para películas de  $\text{SiO}_2$  con pocas impurezas o bajo contenido de Silicio es posible aproximar con el anterior análisis que su densidad será en buena medida como el índice de refracción, es decir, para películas con mayor densidad el índice de refracción será mayor y viceversa.

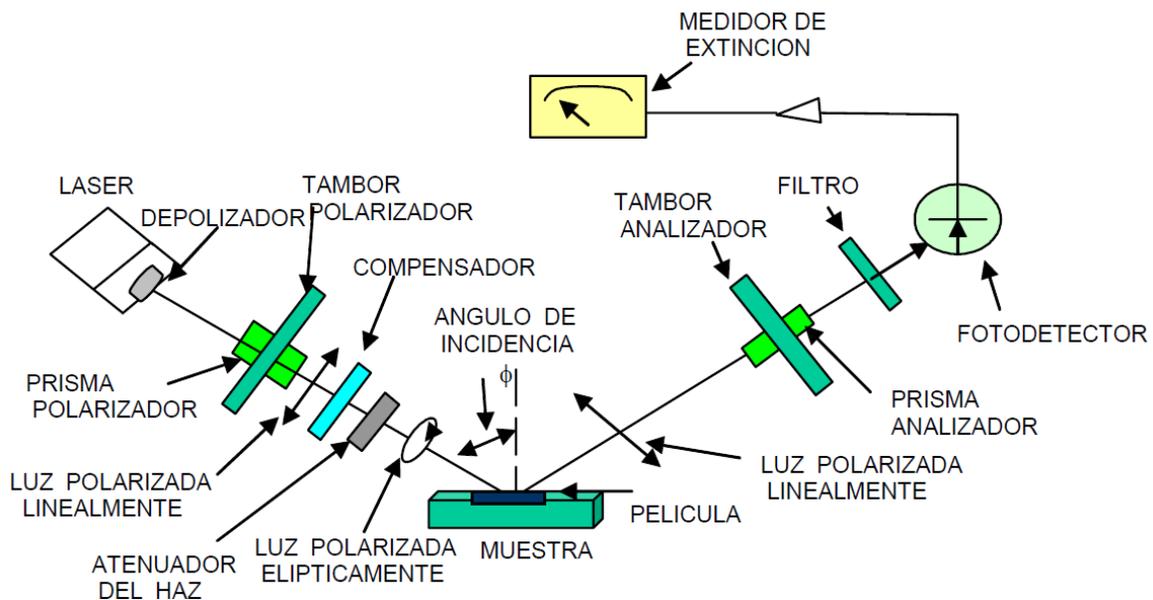


Fig. 3.3: Diagrama esquemático de un elipsómetro [8].

### 3.4 Características morfológicas (AFM, TEM)

#### 3.4.1 Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Esta técnica de caracterización permite la obtención de imágenes de gran calidad y resolución, en su modalidad de alta resolución (HRTEM) es posible obtener imágenes con resolución menor a 1 nm, éstas imágenes pueden ser superficiales, cortes transversales o longitudinales, de volumen e interfaz. La imagen se obtiene bombardeando el material con electrones de altas energías, lo que ocasiona una gran cantidad de interacciones entre el material y el haz que permiten caracterizar físicamente a los granos y poros de la superficie del material. Adicional a ello, es posible realizar un análisis de la composición del material con gran resolución espacial al analizar los rayos X emitidos de la muestra al interactuar con el haz energético de electrones. Las muestras para poder ser analizadas de esta forma deben tener sólo pocas micras de espesor para que los electrones bombardeados puedan atravesarla.

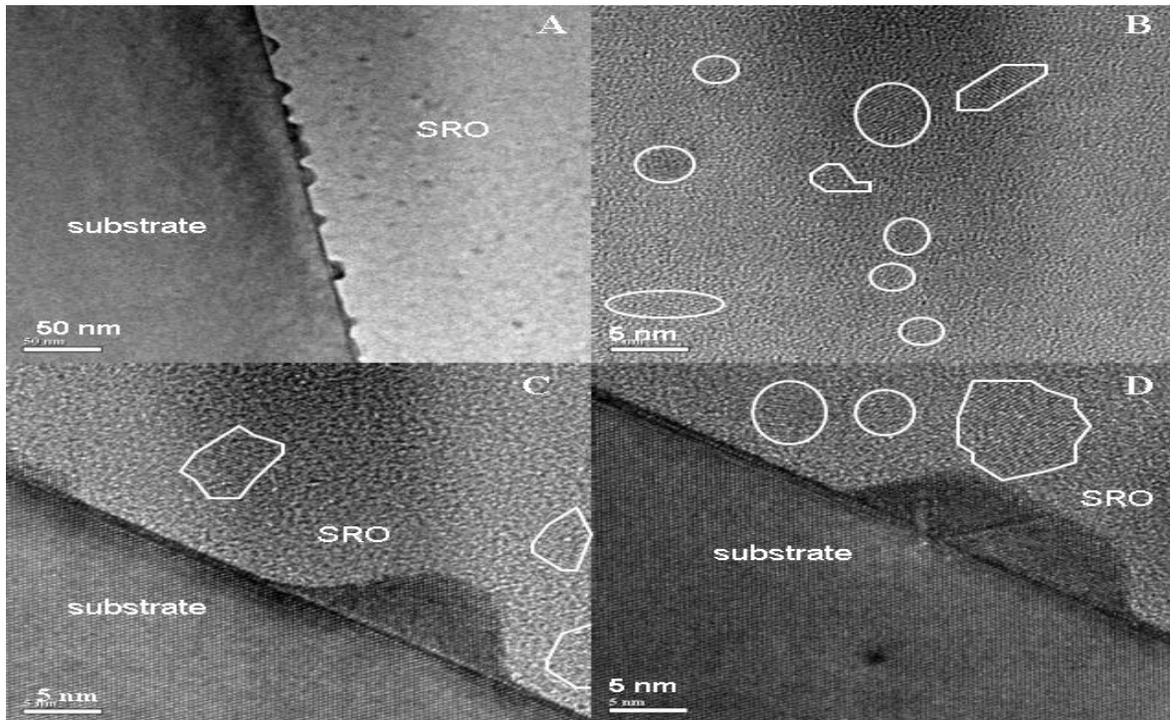


Fig. 3.4: Imagen de TEM obtenida para SRO<sub>10</sub> con tratamiento térmico a 1100 °C.

La imagen muestra las mediciones hechas con HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*), las regiones cerradas señaladas en blanco son regiones de Silicio cristalino en diferentes orientaciones cristalográficas y son los nano aglomerados embebidos en la matriz de SiO<sub>2</sub>.

### 3.4.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

En este tipo de microscopía se analiza la señal de un láser que se refleja al momento de que un brazo o trampoline (cantiléver) con una punta muy delgada (de unos cuantos nanómetros) sufre una deflexión por la fuerza de Van der Waals, es decir, las fuerzas intermoleculares. Esta reflexión es detectada por un fotodetector debidamente posicionado. Esta técnica se puede operar en modo de contacto y de no contacto, en el primero se desliza la punta sobre la superficie de la muestra para medir su topografía. En el segundo se mide la topografía de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existen entre la punta y la muestra. A mayor distancia, las fuerzas de atracción dominan, mientras que a menores distancias las fuerzas de repulsión se vuelven dominantes.

Las siguientes figuras muestran mediciones de AFM hechas en SRO con  $R_o=10$  y  $R_o=30$ , se observa la manera en que los granos en la superficie disminuyen con el exceso de silicio, por lo que son considerablemente más grandes para  $R_o=10$  que para  $R_o=30$ .

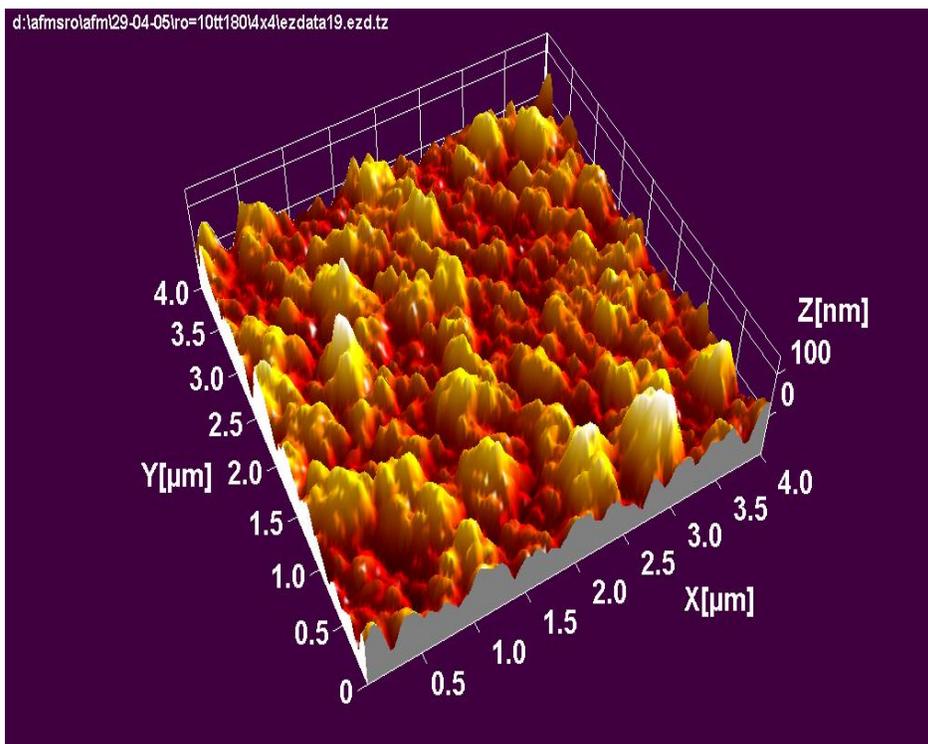


Fig. 3.5: Imagen de AFM obtenida para SRO<sub>10</sub> con tratamiento térmico a 1100 °C.

d:\afmsrolafm\29-04-05\ro=30tt180\4x4\ezdata2.ezd.tz

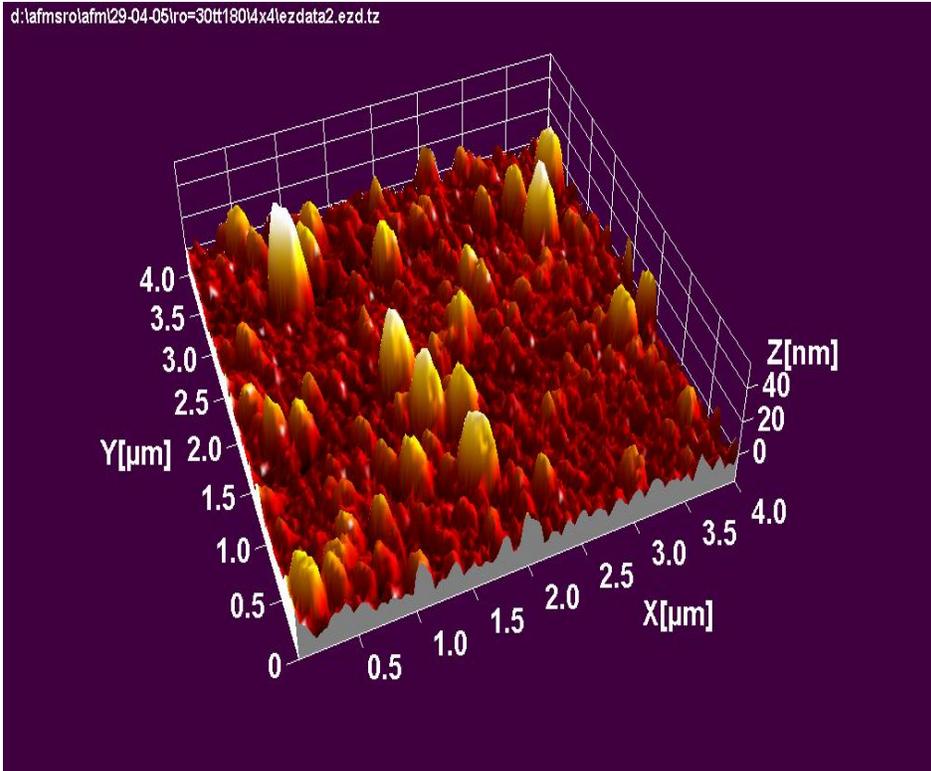


Fig. 3.6: Imagen de AFM obtenida para SRO<sub>30</sub> con tratamiento térmico a 1100 °C.

### 3.5 Características espectroscópicas

#### 3.5.1 Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Este tipo de espectroscopía se basa en el análisis de las vibraciones moleculares, lo que es descrito por el movimiento armónico simple. En esta técnica se consideran a los enlaces entre átomos como osciladores armónicos, los átomos, representados por esferas con masas  $m_1$  y  $m_2$  están unidas entre sí por resortes (enlaces). Estas masas se mueven a lo largo del eje molecular y la frecuencia de este movimiento depende de la masa y la rigidez del resorte, por lo que a cada átomo le corresponden una o más combinaciones de estos dos parámetros, ya sea para enlaces sencillos o enlaces múltiples. Como la frecuencia infrarroja está en el mismo rango de frecuencias en que la molécula vibra, podemos determinar mediante la incidencia de este tipo de luz a la molécula, los cambios de intensidad que generan la absorción de frecuencias características para cada molécula que interactúe con la radiación infrarroja (IR). Dichos cambios se detectan al otro lado de la muestra con la luz que no se absorbe y se transmite hasta el detector. Estos cambios son analizados con ayuda de una computadora y es posible entonces determinar las frecuencias absorbidas. Se presentan mediciones hechas en el INAOE por un espectrofotómetro de Transformada de Fourier marca Bruker modelo Vector 22. Para poder identificar los modos de

vibración se hace una comparación con espectros IR de sustancias ya conocidas, observando así donde absorbe cada grupo.

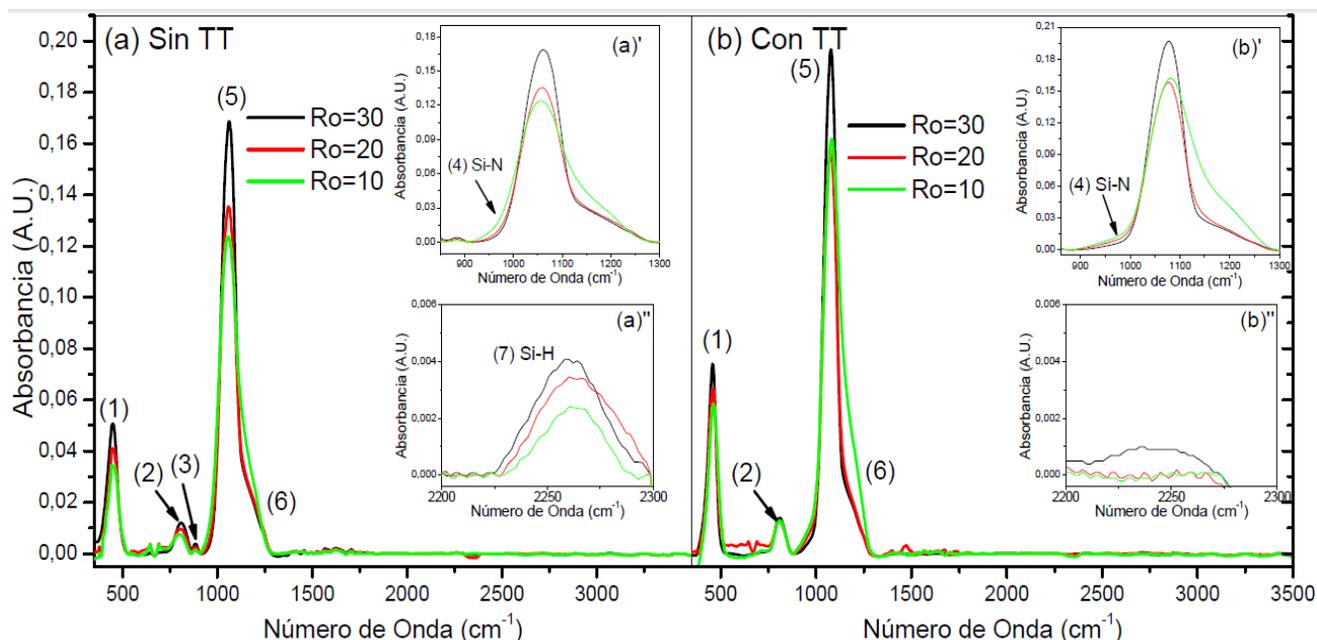


Fig. 3.7: FTIR de películas de SRO para Ro=10, 20 y 30, con y sin tratamiento térmico [9].

El espectro de FTIR muestra picos de absorción característicos del SiO<sub>2</sub> térmico y se asocia a los modos de vibración llamados *Stretching*, *Bending*, *Rockin* de los enlaces Si-O-Si, también se presenta un hombro en la gráfica que pertenece al modo de vibración del enlace llamado *Asymmetric Stretching*. También es necesario señalar la existencia de picos que indican la existencia de enlaces no sólo de Si-O, sino de enlaces del tipo Si-H (660, 880, 2250 cm<sup>-1</sup>), Si-OH (940, 3660 cm<sup>-1</sup>), Si-N (870, 1030 cm<sup>-1</sup>) y N-H (1150, 1180, 3380 cm<sup>-1</sup>). El pico localizado en 883 cm<sup>-1</sup>, se ha atribuido a enlaces del tipo Si-H y aparece solo en las muestras sin tratamiento térmico, la desaparición de este pico con el tratamiento térmico se debe a que es liberado el H durante las altas temperaturas, prueba de ello es la aparición de pequeñas cantidades de H en mediciones de ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) [8]. En las muestras sin tratamiento térmico se encontró sólo la diferencia en intensidad y ensanchamiento de los picos que corresponden a enlaces Si-O. Muestras con tratamiento térmico mostraron corrimiento de estos picos hacia frecuencias mayores, más altas que la del SiO<sub>2</sub> térmico (1080 cm<sup>-1</sup>) y que la del silicio amorfo (1074 cm<sup>-1</sup>), lo cual puede ser evidencia de una separación de fases del Si/SiO<sub>2</sub>.

### 3.5.2 Espectroscopía de difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica espectroscópica es muy utilizada debido a que es no destructiva y permite conocer parámetros estructurales como la cristalinidad, tamaño promedio de granos cristalinos, defectos y tensiones. La difracción de rayos X o XRD (X Ray Diffraction) ocurre cuando radiación electromagnética interfiere con una estructura

periódica de un sólido con distancias interatómicas cercanas a la longitud de onda de radiación. Se obtienen espectros con picos que son resultado de la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X cuando son dispersados por el conjunto de planos del material, paralelos al plano de difracción del material.

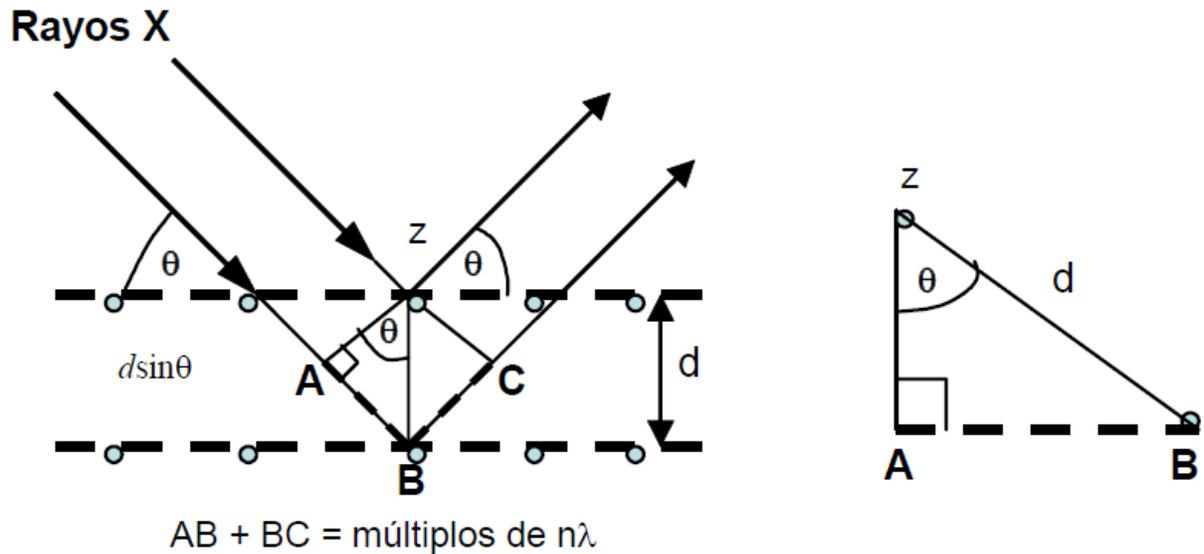


Fig. 3.8: Interferencia constructiva entre planos del sólido a analizar mediante XRD [8].

Para planos paralelos en una red separados una distancia  $d$ , la radiación que incide sobre ellos se basa en la Ley de Bragg, que determina mediante la expresión  $2d \text{ Sen}\theta$  con referencia al plano, la diferencia de trayectos correspondientes a los rayos reflejados en planos adyacentes. Cuando la diferencia de trayectos  $d$  es un número entero  $n$  de la longitud de onda  $\lambda$  se produce lo que se conoce como interferencia constructiva de la radiación incidente, por lo que la ley de Bragg es  $2d \text{ Sen}\theta = n\lambda$ . Este tipo de reflexión se produce solo si  $\lambda \leq 2d$ . Como cada material tiene orientación cristalográfica diferente, se puede obtener un patrón de difracción para cada uno. Los espectros de XRD muestran picos que son resultado de la interferencia constructiva, mediante la posición del pico en el espectro, podemos determinar la distancia  $d$  entre los planos y con el *ancho completo a la mitad máxima (FWHM)* podemos utilizar la ecuación de Debye-Scherrer (Ec. 3.1), que relaciona el tamaño de los granos cristalinos con la longitud de onda de los rayos X, el FWHM y la mitad del ángulo de la posición a  $2\theta$ .

$$D_v = \frac{k\lambda}{\beta \text{Cos}\theta} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Donde:

$D_v$ : Tamaño promedio del cristal en [ $\text{\AA}$ ].

$\lambda$ : Longitud de onda de la radiación utilizada.

$k$ : Constante comprendida entre 0.9 y 1.

$\beta$ : Ancho del pico de difracción de rayos X a media altura, expresado en radianes.

$\theta$ : Posición angular del pico de difracción estudiado.

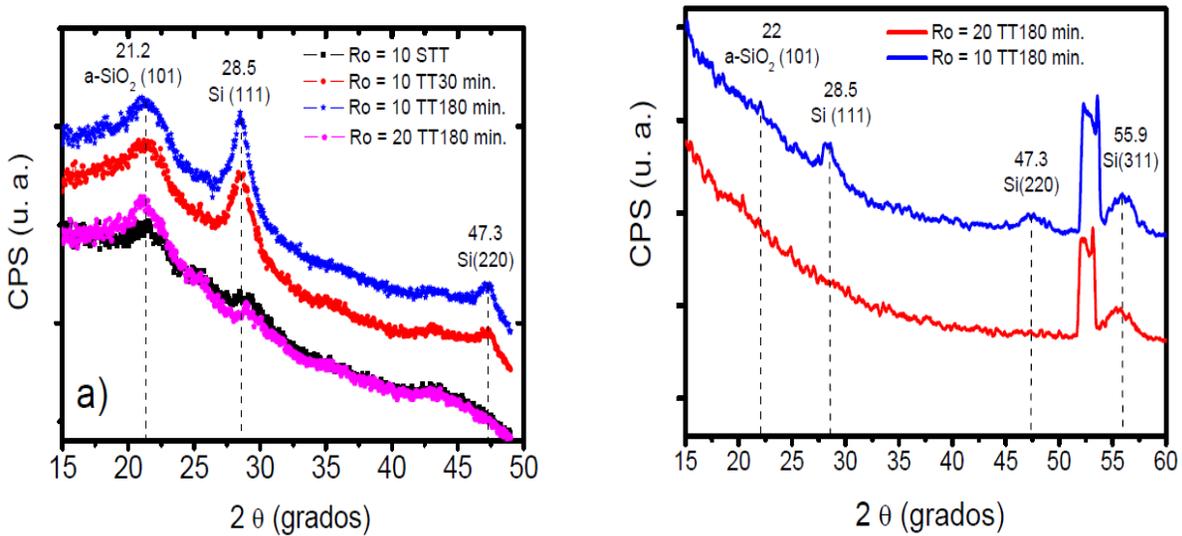


Fig. 3.9: Difractogramas de rayos X para las muestras de SRO con Ro=10 y 20 a diferentes tratamientos térmicos [8].

Como se muestran en la figura 3.9, el espectro de XRD muestra una tendencia poco clara para las muestras sin tratamiento térmico, mientras que para las muestras con tratamiento térmico a 1100 °C, los picos se definen y es posible distinguir un pico ancho en ~22 °C, el cual se atribuye a silicio amorfo [26]. Los otros dos picos en 28.5 °C y 47.5 °C se ha atribuido a dos diferentes orientaciones cristalinas del silicio [26]. En el espectro de la izquierda en la figura 3.9, también aparece un pico para SRO con Ro=10 y 20 en ~56 °C, dicho pico se atribuye a otra orientación cristalográfica del silicio. Los resultados muestran que los nanocristales de silicio aumentan conforme al tratamiento térmico y tienen diferentes orientaciones cristalinas dentro de la matriz de SiO<sub>2</sub>.

# Capítulo 4: Desarrollo experimental

---

## 4.1 Fabricación de las películas de SRO

Las películas utilizadas para este trabajo fueron fabricadas mediante el método de LPCVD sobre substratos de silicio tipo  $n$  con resistividad entre 3 y 5  $\Omega$  cm. El grosor de la película de SRO es de 550 nm. Se utilizó un reactor *Hot Wall* (o de *pared caliente*) a una temperatura de depósito de 700 °C, los gases utilizados para la reacción fueron Silano ( $\text{SiH}_4$ ) y óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ). El exceso de silicio obtenido para las películas resultó entre 6 y 12%, por lo que la razón  $R_o$  para las películas de SRO fue de 10 (12%), 20 (8%) y 30 (6%). Posteriormente se hicieron tratamientos térmicos a las películas a una temperatura de 1100 °C en un ambiente de nitrógeno por 60 min.



Fig. 4.1: Equipo LPCVD para la fabricación de las películas de SRO del INAOE.

## 4.2 Mediciones de TL ópticamente estimulada

Las curvas de brillo obtenidas fueron hechas con un sistema TL/OSL hecho por Risø , National Laboratory, Denmark, modelo TL-DA-15. El sistema está automatizado y como fuente de luz cuenta con un LED infrarrojo y un LED azul, aunque estos no fueron utilizados en este trabajo, así como fuente para radiación de partículas  $\beta$ . El sistema de detección de luz consta de un fotomultiplicador modelo bialkali EMI 9235QA con un máximo de detección en 400 nm, la distancia del cátodo del fotomultiplicador a la muestra es de 55 mm, lo que da un ángulo de detección de 0.4 Estereorradianes. El equipo también cuenta con filtros de detección para prevenir la luz de excitación dispersada, aunque en este trabajo no fueron utilizados.

La fuente de luz UV utilizada para la excitación de las muestras fue una lámpara de Xenon operada a 300 W, seguida a ella en el sistema se encuentra un shutter y un monocromador marca Kratos modelo GM252, que es conectado mediante fibra óptica al sistema TL/OSL. Todo el sistema (TL/OSL, la lámpara, shutter y monocromador) está automatizado y se maneja mediante un programa de computadora junto con el sistema TL/OSL. Las diferentes muestras fueron irradiadas y calentadas varias veces para obtener una señal de TL que pudiera reproducirse, esto llevó a aplicar tratamientos térmicos, por lo que las muestras fueron tratadas térmicamente antes de la irradiación. Este procedimiento se utiliza para estabilizar la sensibilidad y la señal de fondo (TL de la muestra sin irradiar) de tal manera que sus propiedades dosimétricas permanezcan constantes durante su uso [19].

El sistema de estimulación térmica se conforma de una resistencia como elemento calentador y se encuentra justo debajo del fotomultiplicador. La resistencia es hecha de Kanthal, una aleación de alta resistencia que es levantada de su posición y coloca a la muestra al momento de calentar y hacer la medición a la distancia adecuada del fotomultiplicador. El calentamiento se logra alimentando a la resistencia con una corriente controlada. Un generador de 20 kHz de onda senoidal es la fuente del sistema de calentamiento. El sistema de calentamiento puede alcanzar una temperatura de hasta 700 °C en pasos lineales desde 0.1 hasta 30 K/s. El irradiador de partículas  $\beta$  es desmontable y se localiza en la parte superior del carrusel que contiene las muestras. La energía máxima de las partículas emitidas es de 2.27 MeV. La distancia de la fuente a la muestra en el momento de irradiar es de 5 mm.

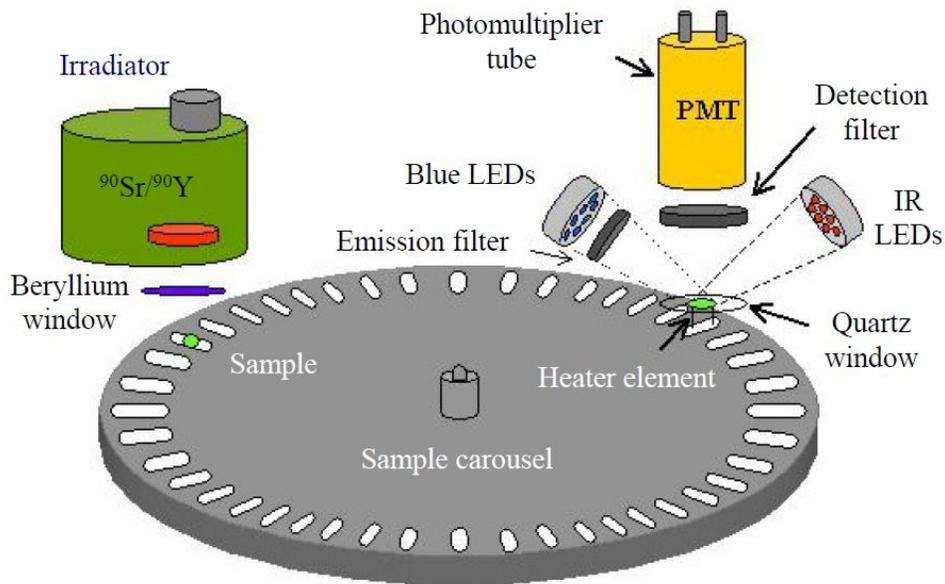


Fig. 4.2: Esquema del equipo TL/OSL de Riso National Laboratory, Dinamarca, para las mediciones de TL.

Las curvas de brillo se obtuvieron para diferentes formas de excitación previa, se obtuvo la respuesta termoluminiscente de las diferentes muestras para radiación de luz ultravioleta (UV), radiación de partículas  $\beta$  y también como forma de excitación se le inyectó corriente a las muestras con una fuente de voltaje de DC. Se obtuvieron curvas de brillo para las muestras de SRO con diferentes excesos de Silicio, cuya razón de flujo  $R_o$  es 10, 20 y 30.

Para luz UV se utilizaron el sistema de TL/OSL de Risoe para tomar la lectura de la muestra, previamente se irradió con la lámpara de Xenon, la cual se conectó por medio de fibra óptica al equipo de TL/OSL, el shutter se utilizó para tomar mediciones dependientes de la intensidad, es decir, colocando el shutter parcialmente abierto. El rango de longitudes de onda utilizados para ello fue de 200 a 500 nm, en pasos de 20 nm durante 300 segundos de irradiación.

Para el caso de la respuesta TL con radiación de partículas  $\beta$  se utilizó nuevamente el equipo de TL/OSL de Risoe, el irradiador de partículas se encuentra montado en este equipo con una razón de 1/18 [Gy/s]. Se obtuvo la respuesta de TL para diferentes tiempos de irradiación o dosis. Los tiempos utilizados fueron 180 s, 900 s, 1800 s, 3600 s y 5400 s, que equivalen a una dosis de 10, 50, 100, 200 y 300 Gy, respectivamente.

### 4.3 Mediciones de TL eléctricamente estimulada

Las curvas de TL con excitación eléctrica se realizaron con el sistema TL/OSL, la figura 4.3 muestra el diagrama que representa la conexión hecha para dicha excitación.

La excitación eléctrica se logró mediante el recubrimiento de la superficie de la muestra con aluminio en cada lado, se utilizó una alimentación  $V_{DD}=30V$  durante 10 minutos para cada muestra. Para facilitar la conducción entre el substrato y el SRO se depositó oro como contacto en la superficie de la película de SRO. Para el recubrimiento de la película con oro se utilizó un equipo Denton Vacuum, que deposita oro por medio de sputtering sobre la superficie de un material, a temperatura ambiente. Las muestras fueron colocadas en el equipo de depósito y llevadas a una presión de  $\sim 10\text{mTorr}$ s y posteriormente se le depositó durante 10 minutos la capa de oro sólo sobre la superficie del SRO.

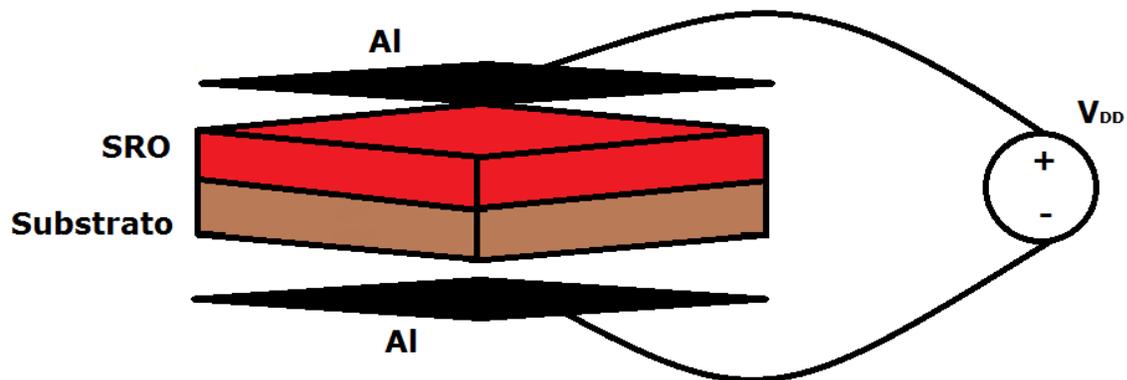


Fig. 4.3: Diagrama de la conexión utilizada para inyectar corriente al SRO como excitación previa para obtener la curva de TL.

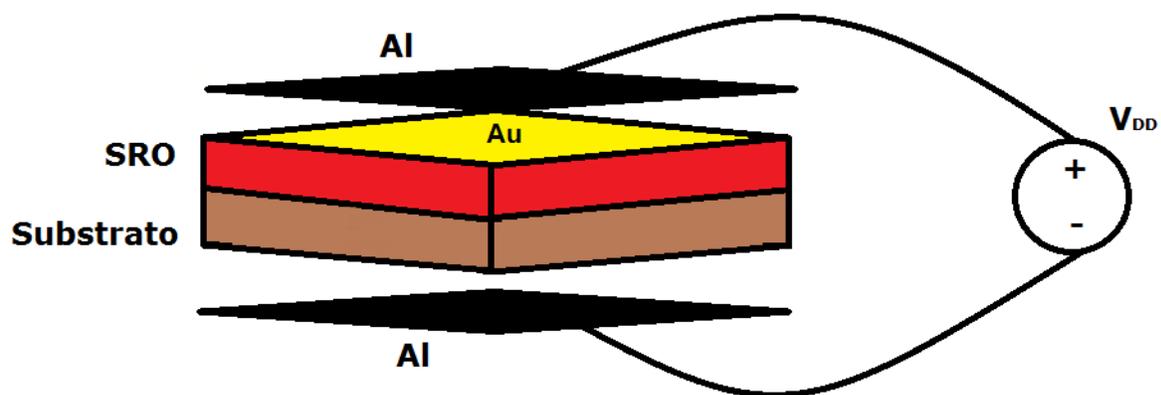


Fig. 4.4: Esquema de la conexión utilizada para la excitación eléctrica previa para la TL de las películas de SRO con oro.

A continuación el diagrama que describe la conexión utilizada para el experimento:

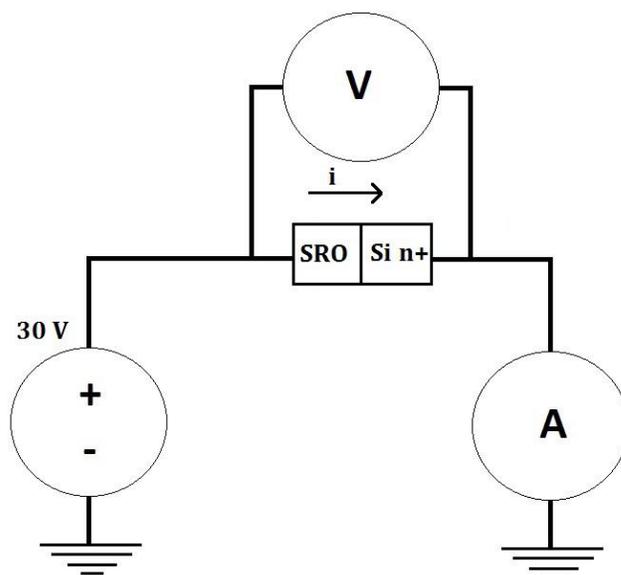


Fig. 4.5: Esquema de la conexión utilizada para la estimulación eléctrica de las muestras.

El esquema representa el sistema que se utilizó para estimular eléctricamente a las muestras, el medidor utilizado fue un BK Precision modelo 5492 semi-automática que incluye fuente de alimentación y al mismo tiempo medidor de corriente, por lo que al conectar la muestra desde el lado del silicio de baja resistividad al lado de la película de SRO, el medidor funciona como el circuito mostrado en la figura 4.5. Mediante el monitoreo de una corriente constante o estable se aseguró la estimulación de las muestras, es decir, se aseguró que no existiera un falso contacto entre el aluminio y los extremos de la película. Las mediciones de corriente obtenidas, señalada arriba de la película de SRO/Si, se muestran en la siguiente tabla.

Todas las curvas de TL se obtuvieron de 30 a 480 °C a una razón de calentamiento de 2 °C/s.

# Capítulo 5: Resultados y análisis

## 5. 1: TL ópticamente inducida con radiación UV

### 5.1.1 Resultados

Para obtener las curvas de brillo de las diferentes películas se irradiaron las muestras durante 5 y 10 minutos, para longitudes de onda entre 200 y 400 nm, después se guardaron 10 minutos para la medición de TL. La intensidad de la luz en la posición de la muestra es de  $3 \text{ mW/cm}^2$  para una longitud de onda de 300 nm y fue calculada utilizando un radiómetro piroeléctrico de Oriel modelo 7080. Las curvas de brillo se muestran en función de la longitud de onda de excitación y se presentan en la figura 5.1 para las películas con diferentes excesos de silicio.

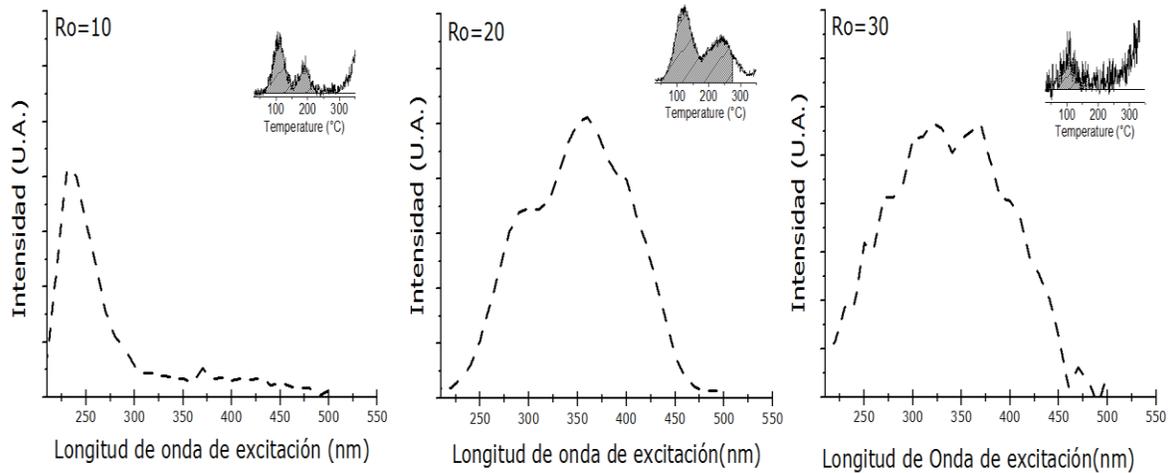


Fig. 5.1: Gráficas de intensidad contra longitud de onda de excitación para las diferentes películas de SRO. Los insertos muestran el rango de integración utilizado para la irradiación con las diferentes longitudes de onda utilizadas.

Como se muestra en la figura, la respuesta de la curva de TL depende de la longitud de onda de excitación, para películas con exceso de silicio de alrededor de 6 y 8% (SRO<sub>30</sub>, SRO<sub>20</sub>) se aprecia un máximo alrededor de 350 nm, mientras que para un exceso de silicio mayor como de 12% es posible apreciar el máximo de intensidad en una longitud de onda de 250 nm. La intensidad resulta ser mayor para excesos de silicio de 8% o menos y es posible relacionarlo al tamaño de los nanocristales embebidos en SiO<sub>2</sub>. La dependencia con los tamaños de las nanopartículas se ha confirmado por un corrimiento al rojo y el decaimiento en la señal de TL que genera el incremento de tamaño de las nanopartículas [22].

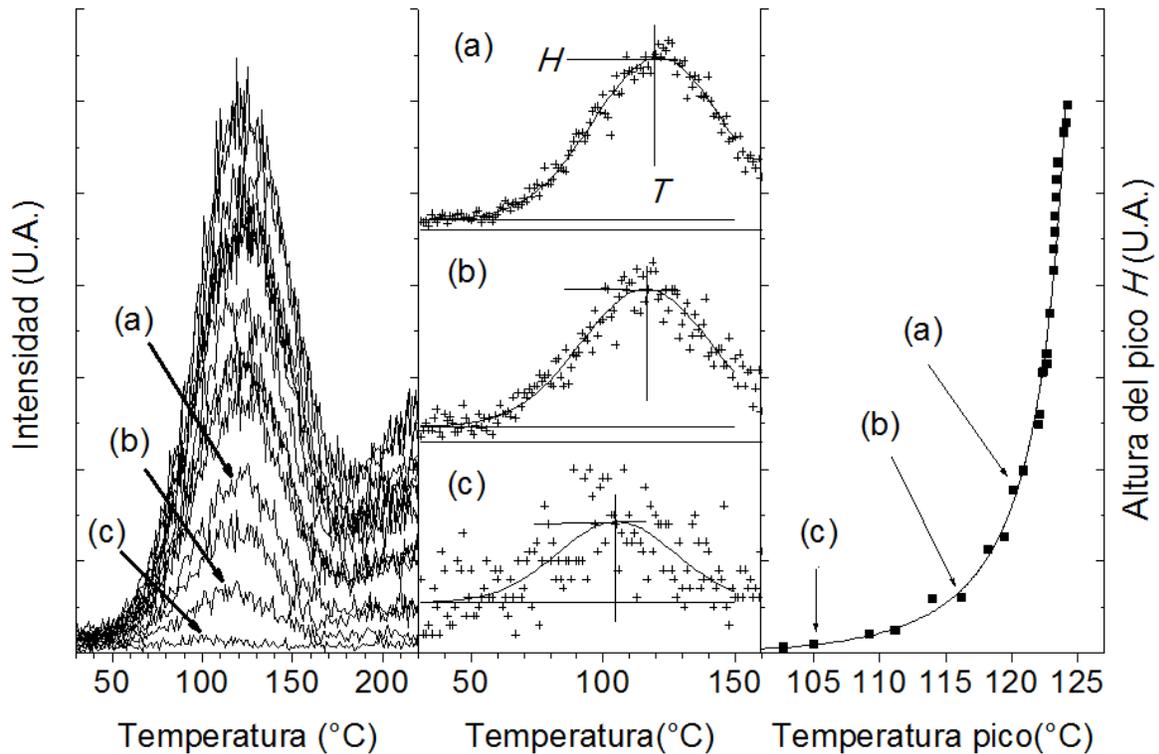


Fig. 5.2: A la izquierda señales de TL para diferentes intensidades (obturador parcialmente abierto) para una película de  $\text{SRO}_{20}$  irradiada por 300 s. En el medio se muestra el ajuste de las curvas de brillo a picos Gaussianos y a la derecha la posición del pico en función de la temperatura. Los incisos (a), (b) y (c) son ejemplos del ajuste de los datos obtenidos a picos gaussianos, mientras que la gráfica del valor central del pico contra la temperatura de éste se muestra en la parte izquierda para todas las curvas de brillo.

Como es posible apreciar en las curvas de brillo para diferentes intensidades, existe corrimiento del máximo de la curva de brillo, por lo que confirmamos que el desfase de los máximos se debe a la intensidad de irradiación, no de la longitud de onda de excitación.

### 5.1.2 Modelo

El modelo propuesto en este trabajo describe la manera en que los electrones que quedan atrapados en trampas alrededor de la nanopartícula y explica el corrimiento del pico con la intensidad de irradiación. Se asumen tres condiciones:

1. Las trampas están distribuidas uniformemente en el espacio.
2. Durante la irradiación, las trampas más cerca de la nanopartícula se llenan primero.
3. Las trampas cercanas a la nanopartícula tienen energía de activación menor a las que se encuentran muy lejos de ella. Después de cierta distancia la tensión causada por la presencia de la nanopartícula se hace despreciable como para que la energía de activación dependa de la distancia a la nanopartícula.

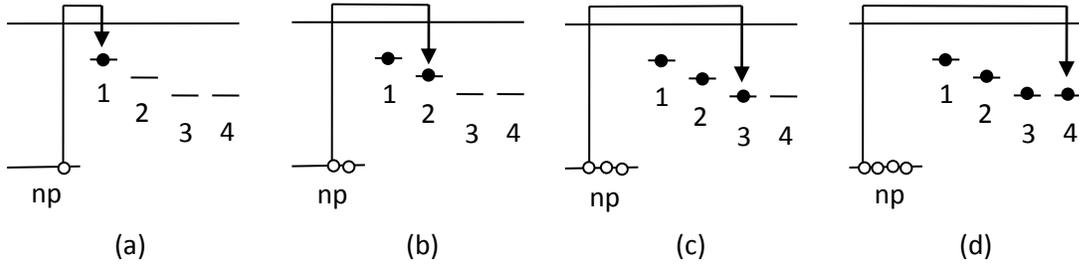


Fig. 5.3: Diagrama de nivel de energías para el llenado de trampas.

La figura muestra el proceso mediante el cual las trampas se ocupan, en referencia a la nanopartícula. Para la dosis mínima (a), el defecto generado por luz UV se atrapa en 1, al incrementar la dosis los defectos generados en la nanopartícula se atrapan en 2, 3 y 4, que se encuentran a distancia cada vez mayor de la nanopartícula, (b), (c) y (d). Por ello la energía de activación (diferencia entre el nivel de la trampa y el nivel de migración) se incrementa junto con la distancia.

La primera condición impone una densidad polar de trampas  $\Omega_T(r)$ , lo que se puede escribir como:

$$\Omega_T(r) = 4\pi r^2 \rho_T \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Donde  $r$  es el radio hasta donde existen trampas ocupadas y  $\rho_T$  es la densidad total de trampas.

La segunda condición lleva a una densidad de trampas ocupadas  $n(r)$  igual a  $\Omega_T(r)$  hasta cierta distancia  $R$  y en donde  $n(r) = 0$  para  $r > R$ . Con esto podemos escribir el número total de trampas ocupadas alrededor de una nanopartícula  $N$  como sigue:

$$N = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_T \quad (\text{Ec. 5.2})$$

Y la energía de activación promedio de una trampa ocupada es:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N} \int_0^R E(r) \Omega_T(r) dr = \frac{3}{R^3} \int_0^R E(r) r^2 dr \quad (\text{Ec. 5.3})$$

En donde  $E(r)$  es la energía de activación de trampas a una distancia  $r$  de la nanopartícula. Una función  $E(r)$  que satisface la condición 3 es:

$$E(r) = E_\infty - (E_\infty - E_0) \exp(-k_r r) \quad (\text{Ec. 5.4})$$

Donde  $k_r$  es el coeficiente de alteración espacial para la energía de activación. Asumiendo que el pico de temperatura en la curva de brillo  $H$  es proporcional a  $N$ , entonces  $R$  es proporcional a  $H^{1/3}$  y ya que  $H$  es una variable conocida, a diferencia de

$R$ , es conveniente expresar la variable de integración  $r$  por  $q$ , de tal manera que la integración sea de  $0$  a  $H^{1/3}$ . Por lo que la expresión final para la energía de activación queda como:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{H} \int_0^{\sqrt[3]{H}} (E_\infty - (E_\infty - E_0) \exp(-k_q q)) q^2 dq \quad (\text{Ec. 5.5})$$

Esta ecuación describe el corrimiento del pico con la intensidad, la línea trazada junto con los puntos en la figura 5.2 (izquierda) es la gráfica para esta ecuación, que aproxima de muy buena manera a los datos obtenidos experimentalmente.

## 5. 2: TL estimulada con radiación de partículas $\beta$

### 5.2.1 Resultados

Las mediciones de TL hechas con previa excitación de partículas  $\beta$  se llevó a cabo en el sistema Risø, para diferentes muestras con diferentes excesos de silicio y tratamiento térmico por una hora a 1000 °C. Se realizaron mediciones de termoluminiscencia para diferentes dosis, se muestra el comportamiento de las curvas de brillo en la figura 5.5 el rango de irradiación utilizado, desde 10 Gy hasta 300 Gy.

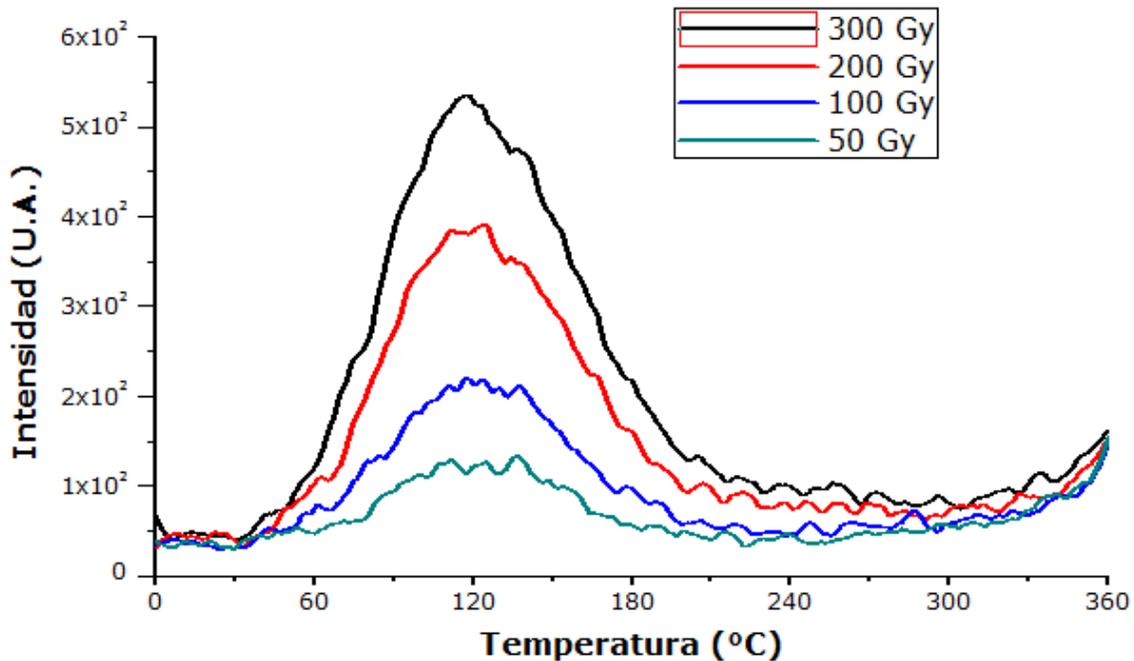


Fig. 5.4: Respuesta TL para la muestra de SRO con  $R_0=10$  y 60 minutos de tratamiento térmico a 1100 °C a diferentes dosis de radiación de partículas  $\beta$ .

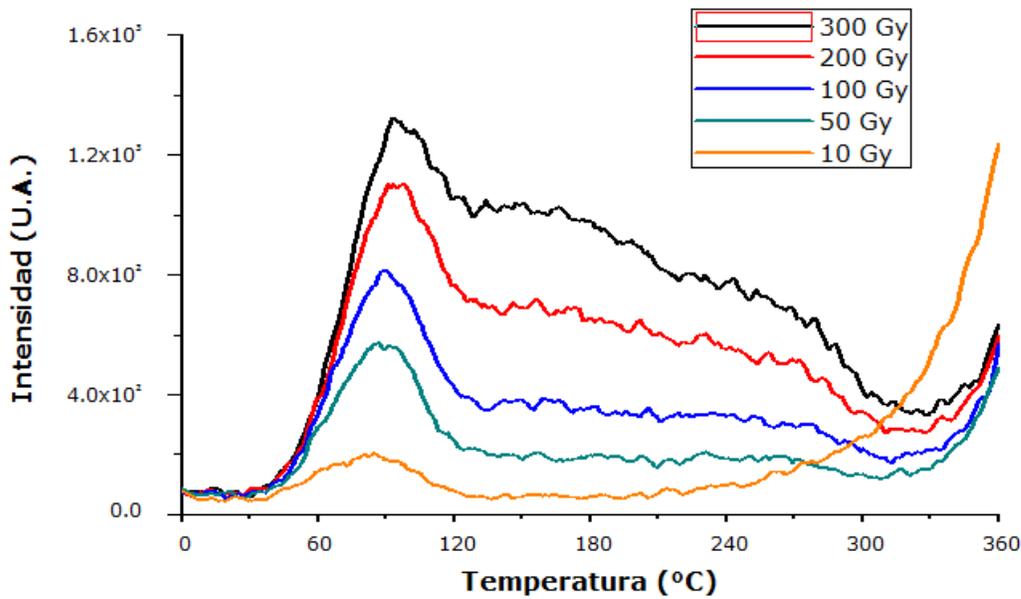


Fig. 5.5: Respuesta TL para la muestra de SRO con  $R_o=20$  y 60 minutos de tratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$  a diferentes dosis de radiación de partículas  $\beta$ .

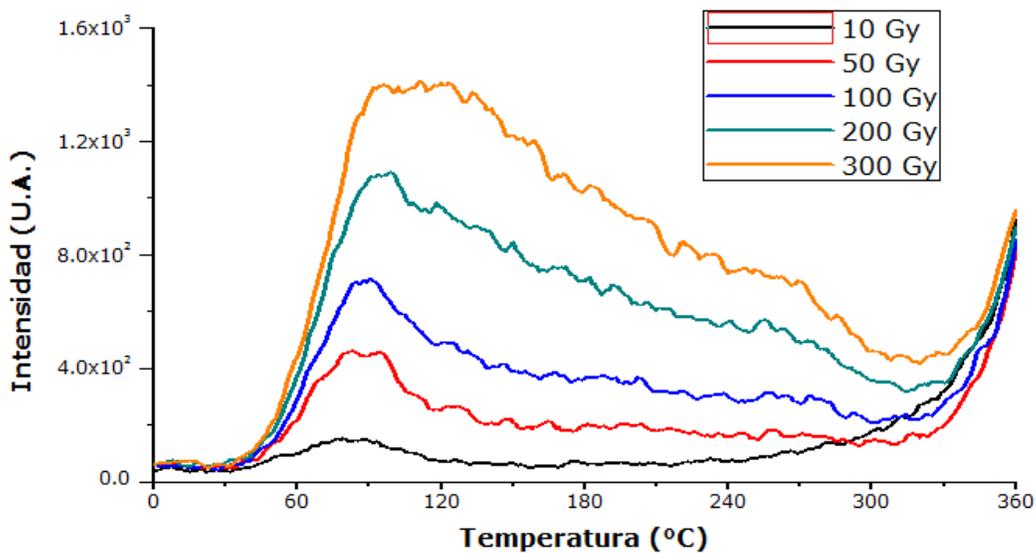


Fig. 5.6: Respuesta TL para la muestra de SRO con  $R_o=30$  y 60 minutos de tratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$  a diferentes dosis de radiación de partículas  $\beta$ .

Para las diferentes curvas obtenidas es posible observar un comportamiento lineal con respecto a la dosis absorbida por la muestra, además de un ligero corrimiento del pico primer pico a más alta temperatura para las muestras con  $R_o= 20$  y  $30$ . Para la muestra con  $R_o=10$  las curvas de brillo, al igual que para las muestras de  $R_o=20$  y  $30$ , son proporcionales a la dosis absorbida. Las dosis se obtuvieron a una razón de  $1/18$  [Gy/s].

La relación de la intensidad como función de la dosis se muestra en la figura 5.7, donde se integran los valores de las curvas de brillo para cada tiempo de irradiación o dosis diferente. Dicha gráfica se obtuvo de integrar cada curva en un intervalo de 30 a 360 °C, la figura muestra el comportamiento de las curvas de brillo de TL para diferentes dosis de radiación sobre la muestra. La razón de calentamiento utilizada para las mediciones de TL fue de 2 °C/s.

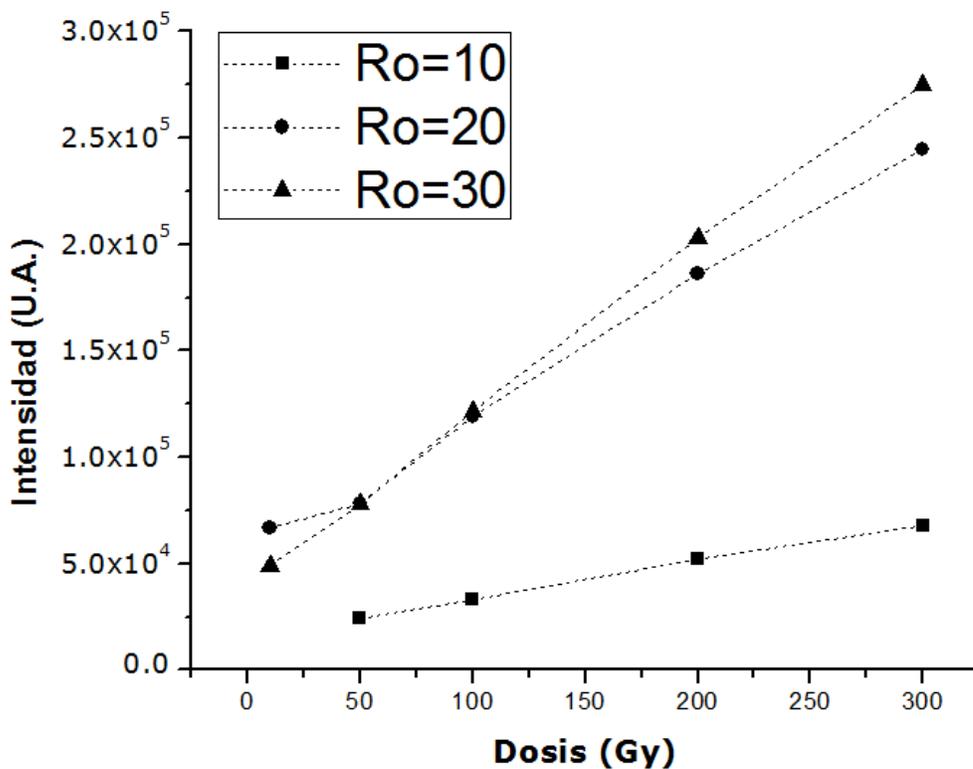


Fig. 5.7: Relación de la intensidad en función de la dosis recibida para SRO con diferentes excesos de Silicio.

El comportamiento que tienen las curvas de brillo integradas para diferentes tiempos de irradiación se muestra en la figura 5.7, es posible observar que la intensidad de la curva de TL integrada es depende de la dosis recibida y tiene un comportamiento aproximadamente lineal. Por lo visto en las gráficas anteriores, la muestra con más respuesta TL fue la muestra con SRO<sub>30</sub> y tratamiento térmico de 60 minutos a 1100 °C. Esta muestra contiene un 6% de exceso de silicio que se encuentra en el rango de los excesos de silicio reportados con la mayor respuesta fotoluminiscente [8] así como cátodoluminiscente [9]. También concuerda el comportamiento de la TL para los excesos de silicio de 8 y 12% con los resultados de FL y CL, donde la intensidad disminuye considerablemente para la muestra Ro=10 (con 12% de silicio). Estas características demuestran que el comportamiento del SRO con menor razón de flujo Ro, tienden a comportarse como el silicio en volumen, ya que la razón de flujo Ro es inversamente proporcional al contenido de silicio, lo que significa que entre menor

$R_o$ , mayor exceso de silicio. Además, el tamaño de los cristales de silicio aumenta en la matriz de  $\text{SiO}_2$  y su comportamiento se aproxima al del silicio cristalino, por lo que la emisión luminiscente se vuelve ineficiente. Esto sugiere que existe un máximo de emisión de TL para algún tamaño en particular de los nano aglomerados.

### 5.3: TL eléctricamente estimulada

A continuación se muestran gráficas de TL obtenidas posteriormente a una estimulación eléctrica de la muestra. Este fenómeno ocurre al aplicar corriente a ambos lados de la muestra, entre el substrato de silicio y la película de SRO, como se muestra en la figura 4.3, 4.4 y 4.5. Esta estimulación se realizó al hacer contacto entre los dos extremos mencionados con aluminio. Se utilizó una fuente marca BK Precision modelo 5495 a una diferencia de potencial de  $V_{DD} = 30$  V durante 10 minutos para cada muestra y posteriormente se midió la señal de TL mediante el sistema TL/OSL de Risoe.

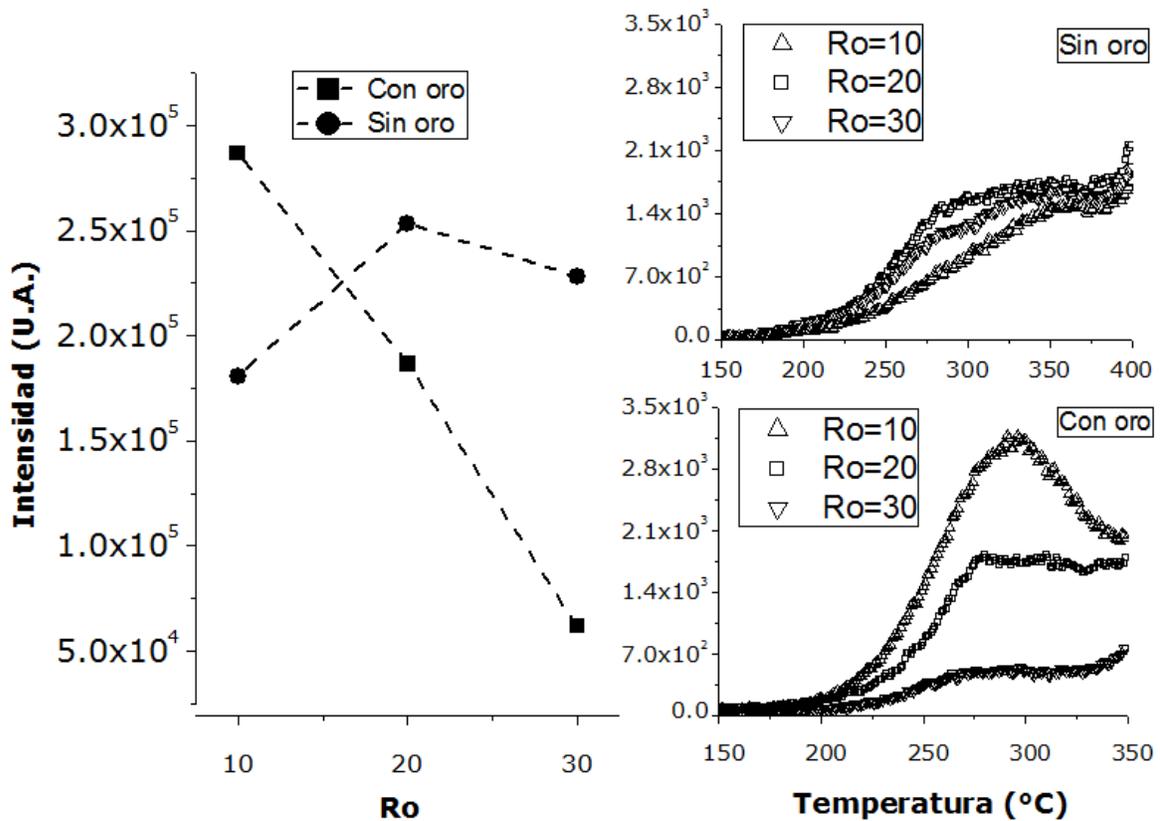


Fig. 5.8: Curvas de brillo de TL después de estimulación eléctrica de diferentes películas de SRO(derecha), relación de intensidad integrada de las curvas de TL contra la razón de flujo (izquierda).

Con el motivo de mejorar la conducción a través del substrato y la película de SRO se depositó una capa de oro sobre las películas mediante el equipo Denton Vacuum del laboratorio de estado sólido de la Universidad de Sonora. Dicha película se depositó encima de la película de SRO para los diferentes excesos de silicio. Los resultados

muestran un cambio de intensidades para cada exceso de silicio con el depósito de oro, como se muestra en la figura 5.8 y su comportamiento en función de la razón de flujo  $R_o$  cambia de manera considerable. Un cambio notorio es el máximo de intensidad de TL para un exceso de silicio mayor como el caso del SRO<sub>10</sub>, comportamiento que a comparación de las estimulaciones ópticas anteriormente descritas (para las películas sin oro) es contradictorio. Estos efectos pueden ser producto del depósito de oro en la película y es necesario un análisis más profundo que lo referente a este trabajo para identificar los factores que estén involucrados en este comportamiento.

## Conclusiones

Se presentó la respuesta TL del óxido de silicio rico en silicio con diferentes excesos de silicio (6, 8 y 12%) y tratamientos térmicos a 1100 °C por una hora. Los resultados obtenidos muestran las propiedades del SRO como material fotosensible y potencialmente capaz de ser usado como dosímetro de radiación UV y de radiación de partículas  $\beta$ . Dichas características se pueden observar al irradiar el material con alguno de los dos tipos de radiación mencionados y leer su señal de TL. Para el caso de SRO<sub>10</sub> se obtuvo la respuesta menos eficiente para radiación UV y radiación de partículas  $\beta$ . En este trabajo se propone que el origen de ello es la aproximación del comportamiento del SRO hacia el silicio cristalino con el aumento de exceso de silicio, el cual es inversamente proporcional a la razón de flujo Ro con la cual se deposita. Este comportamiento para SRO<sub>10</sub> está relacionado íntimamente con la morfología irregular y superficie con aglomerados más grandes de silicio, lo que ocasiona que el proceso de conducción de la corriente inducida por el calentamiento térmico sea ineficiente y se dificulte el proceso de recombinación en el material, por lo que la luminiscencia es pobre. Por el otro lado, para Ro=20 y 30, la intensidad de TL es mayor, tanto como para UV como para radiación de partículas  $\beta$ , lo que indica que existe una mayor facilidad del proceso de recombinación al momento de la TL. Esto puede ser resultado de defectos formados de manera amorfa de sólo algunos átomos de silicio, tal como se describe en [8]. El máximo de emisión de TL ocurre para SRO<sub>30</sub> para ambos tipos de radiaciones y aunque no se han detectado los nanocristales por HRTEM [8], la aglomeración de átomos de silicio embebidos en la matriz de SiO<sub>2</sub> (nanocristales) resulta de alguna manera más eficiente en la recombinación de portadores en el material. Este efecto ya ha sido observado tanto en [8] como en [9], para estudios de cátodo y fotoluminiscencia, donde el máximo de emisión luminiscente resulta en SRO con excesos de silicio de alrededor de 4-5 %. En este trabajo se obtiene la mayor emisión de TL para SRO con 6% de exceso de silicio, lo cual concuerda con los reportados anteriormente. De la misma forma, se observó que para un exceso de silicio del 12% (SRO<sub>10</sub>) también es posible relacionar el mínimo con lo reportado en [8] y [9].

Por otro lado, se presenta la existencia de otro tipo de fenómeno TL en SRO<sub>10,20 y 30</sub> el cual surge de la estimulación eléctrica a través del sustrato hacia la película del SRO. Estos resultados muestran que dicha excitación promueve procesos de conducción del SRO y posteriormente, en la medición de TL es posible observar una señal resultante de esta estimulación. Este fenómeno no ha sido estudiado, hasta donde sabemos y es claro que existen fenómenos distintos a los provocados con la irradiación UV o de partículas  $\beta$ . Este trabajo tiene como uno de sus objetivos presentar este fenómeno y dar pie a una investigación más extensa que trate de explicar dichos procesos. Para este experimento se propone que las corrientes

provocadas por la diferencia de potencial aplicada a la muestra, promueven corrientes superficiales en el SRO y los electrones excitados en la banda de conducción se atrapan en dicho proceso, por lo que al momento de hacer la lectura de TL se obtiene una señal. Una manera de asegurar la estimulación de cargas en la mayoría del volumen de la muestra es aplicar voltaje en muestras que contengan contactos que a su vez, sean paredes en donde el SRO se encuentre en medio. Es decir, provocar la excitación eléctrica para toda la profundidad de la muestra, a diferencia de nuestro experimento en donde se estimula del sustrato a la capa superior de la película de SRO, ya que en este trabajo no se les colocó contactos, sin embargo, la cubierta de oro depositada tenía como objetivo mejorar la conducción a través de la película.

## Trabajo a futuro

En este trabajo se da pie a la investigación del óxido de silicio rico en silicio (SRO) para su posible aplicación a dosímetros de radiación, es por esto que en esta sección se señalan puntos importantes en los cuales trabajar para continuar con esta investigación. Es importante hacer notar que los resultados obtenidos en esta tesis indican la necesidad de continuar trabajando en relación a los siguientes puntos para que el desarrollo de dispositivos dosimétricos pueda ser realizado. Las sugerencias presentadas como trabajo a futuro se plantean en base al trabajo realizado y los resultados que se obtuvieron, siempre orientados al desarrollo de dosímetros. Como trabajo a futuro se propone:

- Fabricar y caracterizar películas de SRO con  $R_o=20$  a  $R_o=40$  para su aplicación a dosimetría.
- Extender el rango de energía con la cual se irradia al material, es decir, obtener las curvas de TL para dosis más energéticas.
- Estudiar los procesos de calentamiento previos a la excitación para obtener resultados reproducibles, restaurando la sensibilidad y manteniendo constantes las propiedades dosimétricas del material.
- Realizar un análisis matemático más riguroso a los picos de las curvas de brillo de TL (deconvolución gaussiana, energía de activación) tanto para radiación UV como para radiación de partículas  $\beta$ .
- Obtener las curvas de brillo para las películas con recubrimiento de oro expuestas a radiación UV y de partículas  $\beta$ .
- Realizar la TL eléctricamente estimulada en películas de SRO con diferentes tipos de contactos.
- Variar la diferencia de potencial y tiempos de excitación eléctrica en las muestras para observar las variaciones que ocasione en la señal de TL.

## Bibliografía

- [1] F. Flores "Estudio de películas SRO y su potencial uso como sensores de radiación", Tesis de Doctorado INAOE, Diciembre 2001
- [2] Fabio Iacona, Giorgia Franzo, and Corrado Spinella, "Correlation between luminescence and structural properties of Si nC" *Journal Applied Physics*, (2000), Vol. 87, p. 1295.
- [3] E.A.Irene, N.J.Chou, D.W.Dong and E.Tierney, *Electrochemical. Society*, (1980), vol. 127, p. 2518.
- [4] L.A.Nesbit, *Applied Physics Letters*, (1985), Vol. 46, pp 38-40.
- [5] A. Morales "Estudio de Fotoluminiscencia en películas de óxido de silicio fuera de estequiometría" Tesis de maestría, INAOE, Tonantzintla, Pue. México, Octubre 2003.
- [6] Dori L., A. Acovic, D. J. Dimaria and C. Hsu, " Optimized silicon rich oxide (SRO) deposit process for 5 V. only flash EEPROM application", *IEEE EDL*, Vol 14, No. 5, pp 283-285, 1993.
- [7] J. DiMaria and D. W. Dong, "High current injection into SiO<sub>2</sub> films and experimental applications", *Journal of Applied Physics*, Vol. 51, Issue 5, pp. 2722-2735, Mayo 1980.
- [8] J. A. Luna "Investigación de las características estructurales, ópticas y eléctricas del SRO para su posible aplicación a dispositivos.", Tesis de Doctorado INAOE, Enero 2007
- [9] R.E. López "Estudio de cátodo-luminiscencia de materiales dieléctricos con exceso de silicio.", Tesis de doctorado INAOE, Junio 2010.
- [10] G. Perez "Caracterización eléctrica de dispositivos MIS mediante C-V y C-t con oxinitruros de silicio depositados por LPCVD" Tesis de maestría, BUAP, Puebla, Pue. 2001.
- [11] D. Berman "Sensor de radiación de silicio y SRO con eficiencia mejorada en el UV". Tesis de doctorado INAOE, Diciembre 2005.
- [12] Information from the BG Institute for Occupational Safety and Health, "UV Radiation Overview". No 7, Sankt Augustin, Germany, 2002.
- [13] J.S. Strettan "Radiaciones ionizantes", Lady Margaret School, 1967.
- [14] S. M. Sze "Semiconductor Devices Physics and Technology" 2002.
- [15] Axel Müller, Ph. D. Tesis "Cathodoluminescence and characterization of defect structures in quartz with applications to the study of granitic rocks", Junio 200.
- [16] Ozawa, Lyuji. "Cathodoluminescence and photoluminescence, theory and practical applications", 2007.
- [17] W. W. Piper, F. E. Williams, "Theory of electroluminescence" *Physical Reviews* Vol. 98, No. 6, pp. 1810, Jun. 1955.
- [18] H. van Es, "Thermoluminescence dating of sediments using mineral zircon", Tesis de doctorado, Universidad de Groningen, Holanda.
- [19] C. Furetta, Pao-Shan Weng "Operational Thermoluminescence Theory", 1998.
- [20] Dong D., E. A. Irene and D. R. Young, "Preparation and some properties of chemically vapour deposition Si rich SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Films", *J. Electrochemical Society*, Vol. 125, No. 5, pp. 819, 1978.
- [21] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, "Infrared spectroscopic study of SiO<sub>x</sub> films produced by plasma enhanced by chemical vapour deposition", *J. Vacuum Science Technology*, A4, 689 (1986).

- [22] O. Hanaizumi, K. Ono, and Y. Ogawa, "Blue-light emission from sputtered Si:SiO<sub>2</sub> films without annealing" Appl. Phys. Lett., (2003), vol.82, pp.538-540
- [23] Dori L., A. Acovic, D. J. Dimaria and C. Hsu, " Optimized silicon rich oxide (SRO) deposit process for 5 V. only flash EEPROM application", IEEE EDL, Vol 14, No. 5, pp 283-285, 1993.
- [24] Stephen A. Campbell. "The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication". University of Minnesota. New York Oxford. Oxford University Press ,1996
- [25] R.E. López "Estudio del efecto del nitrógeno en la fotoluminiscencia de películas de SRO depositadas por LPCVD", Tesis de Maestría, INAOE, Octubre 2005.
- [26] D. Comedi, O.H.Y. Zalloum, E. A. Irving, J. Wojcik, T. Roschuk, M. J. Flynn, and P. Mascher, X-Ray-Diffraction study of crystalline Si nanocluster formation in annealed silicon-rich silicon oxides, J. Appl. Phys. 99, 023512 (2006).
- [27] A. Szekeres, T. Nikolova, A. Paneva, A. Cziraki, Gy. Kovacs, I. Lisovskyy, D. Mazunov, et al., "Silicon Cluster in Silicon. Monoxide Films", J. Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 7, No. 3, p. 1383-1387, 2005.
- [28] Z. Yu, M. Aceves, A. Luna, E. Quiroga, and R. Lopez, Focus on Nanomaterials Research, Nova Publishers, NY, USA 2006.