

# Fluorescencia y termoluminiscencia en películas de Oxido de Silicio Rico en Silicio.

D. Berman-Mendoza<sup>1</sup>, M. Aceves-Mijares<sup>2</sup>, T.M. Píters<sup>1</sup>, L.R. Berriel-Valdos<sup>2</sup>, J. A. Luna-López<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 5-088, Hermosillo, Sonora 83190, México.

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE) Apdo. Postal 51 72000, Puebla, Puebla, Mexico.

<sup>3</sup>CIDS-BUAP, Apdo. 1651, Puebla, Pue. 72000, México.

## Abstract

In this work we determined the Fluorescence (FL) and Thermoluminescence (TL) creation spectra of silicon rich oxide (SRO) films with three different silicon excesses. To study the TL of SRO, 550 nm of SRO film were deposited by LPCVD technique on N-type Silicon (Si) substrates with resistivity in the order of 3 to 5  $\Omega$ -cm with silicon excess controlled by the ratio of the gases used in the process, SRO films with Ro= 10, 20 and 30 (12-6% silicon excess) were obtained. Then, they were thermally treated in N<sub>2</sub> at high temperatures to diffuse and homogenize the silicon excess. In the fluorescence spectra two main emission regions are observed, one around 400 nm and one around 800 nm. TL creation spectra were determined by plotting the integrated TL intensity as function of the excitation wavelength.

## Resumen

En este trabajo se determinan los espectros de Fluorescencia (FL) y de Termoluminiscencia (TL) de películas de oxido de silicio rico en silicio (SRO) con tres diferentes contenidos de exceso de silicio. Para estudiar la termoluminiscencia de SRO, Películas de 550 nm de SRO fueron depositadas por la técnica de LPCVD sobre substratos de Silicio (Si) con una resistividad entre 3 y 5  $\Omega$ -cm con exceso de silicio controlado por la razón del flujo de gases usados en el proceso, películas de SRO con Ro=10, 20 y 30 (12-6% exceso de silicio) fueron obtenidas. Posteriormente, fueron térmicamente tratadas en N<sub>2</sub> a altas temperaturas para difundir y homogeneizar el exceso de silicio. En el espectro de fluorescencia dos espectros de emisión fueron observados, una alrededor de 400nm y la otra alrededor de 800 nm. Los espectros de creación de TL fueron determinados graficando la intensidad de TL integrada como función de la longitud de onda de excitación.

## Introducción

Las propiedades de películas de Óxido de Silicio Rico en Silicio (SRO) han sido extensamente estudiadas debido a sus interesantes propiedades ópticas y eléctricas [1,2]. El SRO es una variación del dióxido de silicio, en el cual el contenido del silicio es modificado. Dependiendo del contenido del exceso de silicio, el SRO posee algunas propiedades especiales tales como el atrapamiento de carga, transporte de portadores, fotoluminiscencia y como veremos más adelante en este trabajo fluorescencia y

termoluminiscencia. El SRO es un material multifases y después de un tratamiento de densificación ocurre una separación de fases. Dependiendo del exceso de silicio la separación de fases ocurre en el  $\text{SiO}_2$ , en el Si, en compuestos de Si o defectos [3]. Esta separación de fases produce diferentes propiedades ópticas y eléctricas. Por ejemplo para exceso de silicio superior al 8%, se forman nanocristales de silicio y una alta conductividad es observada. Por otro lado para exceso de silicio menor al 8%, se requiere un campo eléctrico alto para obtener corriente eléctrica [4]. Una gran variedad de técnicas para producir nanocristales de silicio, han sido reportadas, tales como: Implantación de iones de silicio en películas de  $\text{SiO}_2$  crecidas térmicamente [5,6], co sputtering [7,8], deposición por laser pulsado [9,10], Low Pressure Chemical Vapour Deposition (LPCVD) [11], Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)[12], etc. El SRO muestra propiedades interesantes como fotoluminiscencia, electroluminiscencia, atrapamiento de carga, transporte de portadores, las cuales dependen fuertemente del exceso de silicio [13, 14, 15]. En este trabajo se presentan resultados del estudio de fluorescencia y termoluminiscencia en películas de SRO con tres diferentes excesos de silicio.

## **Experimento**

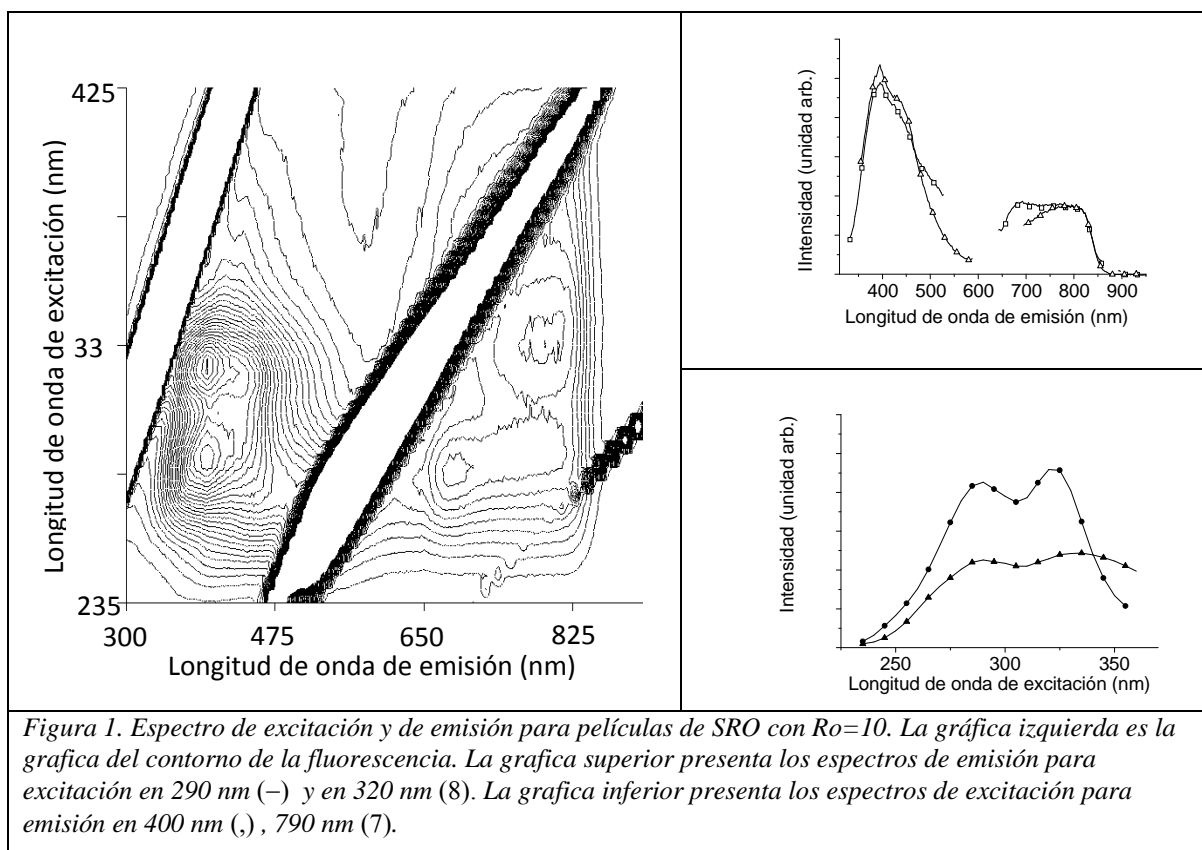
Con la finalidad de realizar los estudios de Termoluminiscencia, se depositaron películas de 550 nm de SRO sobre silicio tipo N con una resistividad de 3- 5  $\Omega$ . El SRO fue depositado por el método de LPCVD en un reactor hot wall a 700°C usando  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{SiH}_4$  como los gases reactantes. La razón del flujo de los gases  $R_o = \text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$  fue usada para controlar la cantidad de exceso de silicio en las películas, obteniendo SRO con exceso de silicio entre 6 y 12 %. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico de densificación en  $\text{N}_2$  a una temperatura de 1100°C. Las mediciones de termoluminiscencia se realizaron usando el equipo de la marca Riso National Laboratory, Denmark, modelo TL/OSL System TL-DA-15. Las mediciones de fluorescencia se realizaron en un Fluorimetro de modelo FLUOR-LOG, fabricado por Jobin Yvon.

## **Resultados**

En las Figuras 1, 2 y 3 Se muestran los resultados de fluorescencia para las muestras de SRO con  $R_o = 10, 20$  y 30. En todas las muestras se observan dos bandas de emisión, una alrededor de 400nm y el otro alrededor de 800nm, de las cuales las formas son similares en cada muestra pero sus relativas intensidades varían para diferentes muestras. En los espectros de excitación se pueden observar también dos regiones, una entre 250 y 300 nm, y otra arriba de 300 nm, de las cuales las formas de las bandas de excitación dependen del exceso de silicio. Las estructuras diagonales en estas figuras corresponden con la reflexión de la luz de excitación la cual fue capturada por el detector en la primera, segunda y tercera región de emisión.

Investigamos la formación de defectos por radiación usando la técnica de termoluminiscencia. Para diferentes longitudes de onda medimos las curvas de brillo para cada muestra. En la figura 4 se muestra el resultado de las mediciones de TL para SRO con

$R_o=20$ . Se nota que las formas de las curvas de brillo son muy similares para todas las longitudes de onda. Solo hay un pequeño desplazamiento del primero pico que al aparecer depende de la intensidad del pico y no tanto de la longitud de onda de la radiación. Las demás muestras presentan un comportamiento similar, pero con un menor desplazamiento. El espectro de creación de termoluminiscencia (o de formación de defectos) lo construimos con las intensidades de TL total (la integración de la curva de emisión en un intervalo de temperatura). Los resultados para cada muestra se encuentran en la Figura 5. Los insertos de esta figura muestra la curva de emisión correspondiente y el rango de temperatura de la integración.



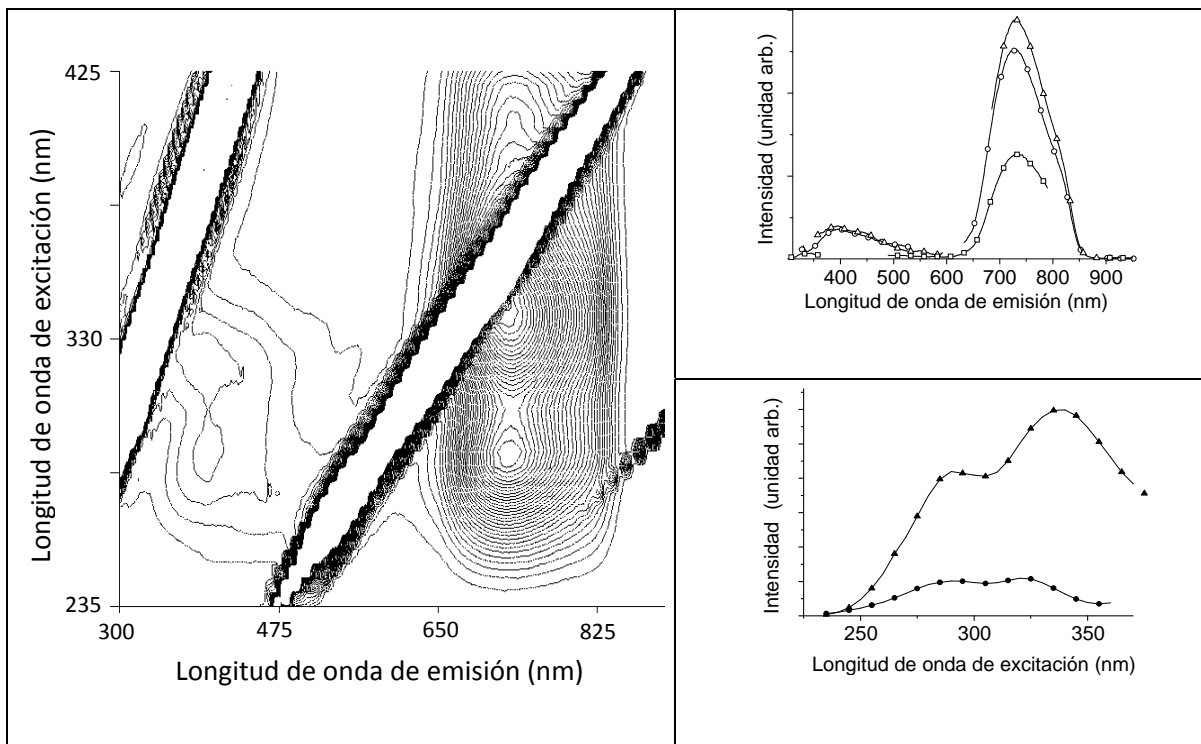


Figura 2. Espectro de excitación y de emisión para películas de SRO con  $R_o=20$ . La gráfica izquierda es la gráfica del contorno de la fluorescencia. La gráfica superior presenta los espectros de emisión para excitación en 290 nm (—), en 320 nm (---) y en 420 nm (· · ·). La gráfica inferior presenta los espectros de excitación para emisión en 400 nm (—), 800 nm (· · ·).

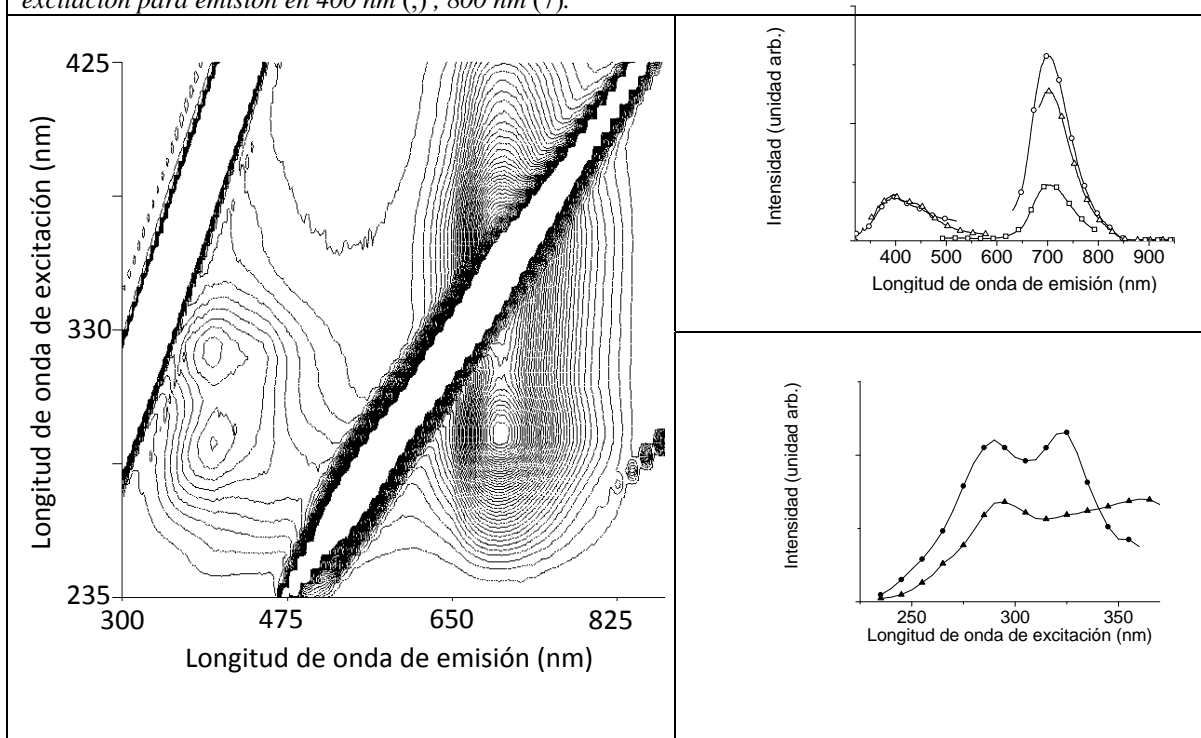


Figura 3. Espectro de excitación y de emisión para películas de SRO con  $R_o=30$ . La gráfica izquierda es la gráfica del contorno de la fluorescencia. La gráfica superior presenta los espectros de emisión para excitación en 290 nm (—), en 320 nm (---) y en 420 nm (· · ·). La gráfica inferior presenta los espectros de excitación para emisión en 400 nm (—), 800 nm (· · ·).

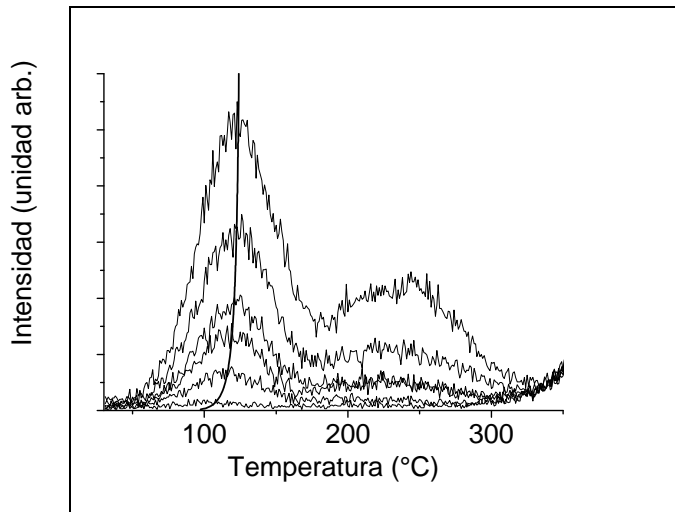


Figura 4: Algunas curvas de brillo de la película con  $R_o=20$  irradiado con luz con una longitud de onda entre 250 y 500 nm. La línea por las máximas del primer pico indica el re-corrimento del pico con la intensidad.

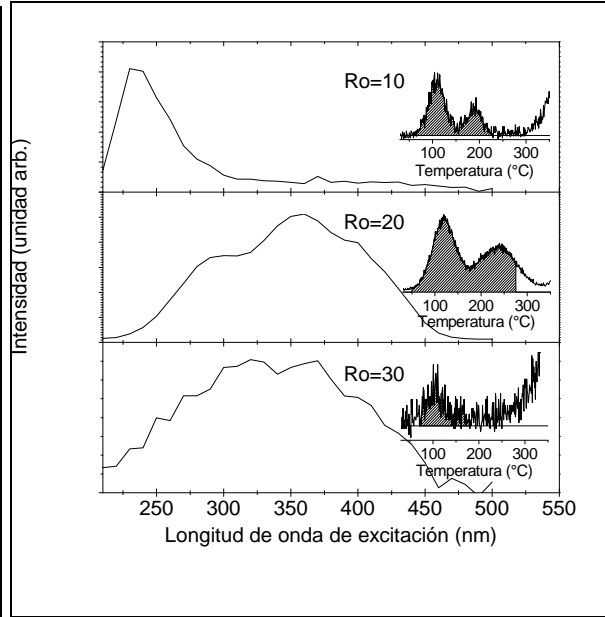


Figura 5: Espectros de creación de termoluminiscencia de las muestras con  $R_o=10$ , 20 y 30. Los insertos muestran las curvas de brillo y los rangos de integración usados para construir los espectros.

## Discusión y Conclusiones

Comparando los resultados de Fluorescencia con los de Termoluminiscencia, se observa que ambos presentan una banda de excitación en el rango de 250 a 450 nm la cual es relacionada con la emisión de 800 nm. Esto sugiere que ambos fenómenos tiene el mismo origen: los nano clusters de Si. Sin embargo la intensidad de TL no muestra una correlación directa con la intensidad del espectro de excitación de fluorescencia en 800 nm. Posiblemente esto se debe a que la intensidad de TL también depende de la concentración de trampas la cuál posiblemente depende de las muestras individuales en una forma incontrolable (no conocida). El espectro de creación de Termoluminiscencia para la muestra  $R_o=10$ , el cuál presenta muy baja emisión en 800 nm en el espectro de fluorescencia, es muy diferente al espectro de la excitación de fluorescencia. Esto es posiblemente debido a que en esta muestra domina, por su concentración baja en Si, la creación de defectos en la matriz de SiO y no la creación de defectos alrededor de los clusters de Si como en las demás muestras. La estructura de la curva brillo es muy similar para todas las muestras. Esto indica que las trampas termoluminiscentes son probablemente relacionadas a defectos en la matriz de SiO. Las pequeñas diferencias en las curvas de fluorescencia de diferentes muestras pueden ser debidas a las modificaciones de las trampas en la presencia de nanopartículas de silicio. También el corrimiento del primer pico

máximo puede ser atribuido a la modificación de las trampas que rodean las nanopartículas<sup>16</sup>.

### **Agradecimientos:**

Al laboratorio de microelectrónica del INAOE, en especial a los técnicos Mauro Landa y Pablo Alarcón por el apoyo para la elaboración de las películas de SRO y al Laboratorio de estado sólido de la Universidad de Sonora, por las facilidades para las mediciones de FL y TL.

### **Referencias**

- [1]. A. Kalnitsky, A.R. Boothroyd, J.P. Ellul, "A model of charge transport in thermal SiO<sub>2</sub> implanted with Si", *Solid State Electron*, 33 (7) (1990) 893-905.
- [2]. M. Aceves, C. Falcony, A. Reynoso, W. Calleja, A. Torres, "The conduction properties of the silicon/off-stoichiometric-SiO<sub>2</sub> diode", *Solid State Electron*, 39 (5) (1996) 637-644.
- [3]. A. Morales, J. Barreto, C. Dominguez, M. Riera, M. Aceves, J. Carrillo, "Comparative study between Silicon Rich Oxide films obtained by LPCVD and PECVD", *Physica E*. 38 (2007) 54-58.
- [4]. Z. Yu, M. Aceves, A. Luna, E. Quiroga, R. Lopez, "Photoluminescence and single Electron Effect of Nanosized Silicon materials", *Focus on Nanomaterials Research*, Nova Publishers, NY, USA (2006).
- [5]. H. Z. Song and X. M. Bao, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 6988.
- [6]. H. Z. Song, X. M. Bao, N.S. Li, and J. Y. Zhang, *J. appl. Phys.* 82 (1997) 4028.
- [7]. Y. Zankawa, S. Hayashi, and K. Yakamoto, *J. Phys.: Condens. Matter* 8(1996) 4823.
- [8]. P. T. Huy, V.V. Thu, N.D. Chien, C.A.J. Ammerlaan, and J. Weber, *Physica B* 376 (2006) 868.
- [9]. X. Y. Chen et. al. *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 3180.
- [10]. E. Fazio, E. Barletta, F. Barreca, F. Neri, and S. Trusso, *J Vac. Sci. Technol. B* 23 (2005) 519.
- [11]. F. Iacona, S. Lombardo, and S. U. Campisano, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (1996) 2693.
- [12]. X. Y. Chen et.al. *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 014913-1.
- [13]. W. Calleja, M. Aceves, C. Falcony, "EEPROM transistor fabricated with stacked SiO<sub>x</sub> LPCVD films", *Electron Lett.* 34 (13) (1998) 1294-1296.
- [14]. D. J. DiMaria, D. W. Dong, F. L. Pesavento, "Enhanced conduction and minimized charge trapping in electrically alterable read-only memories using off-stoichiometric silicon dioxide films", *J. appl. Phys.* 55 (8) (1984) 3000-3019.
- [15]. M. Aceves, J. Carrillo, J. Carranza, W. Calleja, C. Falcony, P. Rosales, "Duality metal oxide semiconductor P-N Junction in the Al/Silicon rich oxide/Si structure as a radiation sensor, *Thin solid films* 373 (2000) 134-136.
- [16] T.M. Pitors, M. Aceves-Mijares, D. Berman-Mendoza, L.R. Berriel-Valdos, J. A. Luna-López, "Peculiar dose dependent shift of the low temperature TL glow peak in a silicon oxide film with silicon nano particles", to be published