

## Propiedades ópticas, de composición y morfológicas de películas delgadas de SiO<sub>x</sub> depositadas por HFCVD

Vázquez-Valerdi D. E., Luna-López J. A., García-Salgado G., Carrillo-López J.

Díaz-Becerril T., Rosendo E., Juárez-Santiesteban H.

CIDS-ICUAP, BUAP

Ed. 136 D, Col. San Manuel. C.P. 72570, Puebla, Pue. México.

(Recibido: 20 de diciembre de 2010; Aceptado: 2 de mayo de 2011)

En el presente trabajo se estudian las propiedades morfológicas, de composición y ópticas de películas de óxido de silicio fuera de estequiometría (SiO<sub>x</sub>) mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Fotoluminiscencia (FL), Transmitancia UV-Vis y Elipsometría nula. Dichas películas se obtuvieron mediante la técnica de depósito químico en fase vapor activado por un filamento caliente (HFCVD) en un rango de temperaturas de 750 a 1005 °C.

Los espectros de FL de las películas de SiO<sub>x</sub> depositadas sobre cuarzo a 813, 873 y 950 °C presentan corrimientos entre 650 nm y 712 nm, conforme la temperatura de sustrato (T<sub>s</sub>) se incrementa. De estos resultados se propone que la FL es originada por efectos de confinamiento cuántico en nanocristales de silicio (nc-Si) embebidos en la matriz del óxido de silicio, ya que estos nc-Si disminuyen su tamaño conforme se reduce la T<sub>s</sub> y producen un corrimiento hacia mayores energías en los espectros de FL.

Mediante el estudio de los espectros de transmitancia se obtuvo la brecha de energía prohibida (E<sub>g</sub>) y, a través del modelo de masa efectiva de confinamiento cuántico, se determinó el tamaño promedio de nc-Si, el cual oscila entre 3.5 y 2.2 nm. También se observan efectos relacionados con defectos en el comportamiento de los espectros de FL de las películas depositadas sobre cuarzo y silicio.

*Palabras clave:* SiO<sub>x</sub>; AFM; FTIR; PL; Si-nc

In this work, the morphological, compositional and optical properties of SiO<sub>x</sub> films are studied using Atomic Force Microscopy (AFM), Fourier Transformed Infrared spectroscopy (FTIR), Photoluminescence (PL), UV-Vis Transmittance and null Ellipsometry. These films were obtained by the Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD) technique in a range of temperatures from 750 to 1005 °C.

The PL spectra of the SiO<sub>x</sub> films deposited on quartz to 813, 873 and 950 °C show a shift within 650 nm and 712 nm as the substrate temperature (T<sub>s</sub>) is increased. From these results it is proposed that the PL is originated from quantum confinement effects in silicon nanocrystals (Si-nc) embedded in the silicon oxide matrix, since the Si-nc decreased in size as T<sub>s</sub> is reduced and produce a blueshift in the PL spectra.

Transmittance spectra were obtained; with the analyses of these spectra, the energy gap (E<sub>g</sub>) was obtained. Quantum confinement effective mass model was used to obtain the average size of the Si-nc, which is found between 3.51 and 2.22 nm. Also, different defects of the films deposited on quartz and silicon substrate have relation with the behaviour of the observed PL spectra.

*Keywords:* SiO<sub>x</sub>; AFM; FTIR; PL; Si-nc

### 1. Introducción

Desde el descubrimiento de la emisión de luz visible en silicio poroso por Canham en 1990, muchos investigadores han estudiado las propiedades de emisión de materiales con compuestos de silicio. Estos materiales pueden contener en su composición tanto silicio (en forma de nanopartículas (np-Si)), óxido de silicio no estequiométrico (SiO<sub>x</sub>), óxido de silicio estequiométrico (SiO<sub>2</sub>) y defectos.

El óxido de silicio no estequiométrico es un material con características estructurales, eléctricas y ópticas interesantes, que varían con el exceso de silicio y defectos contenidos en las películas [1, 2]. La variación de las propiedades del SiO<sub>x</sub> lo hacen muy atractivo para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos y han dado lugar a varios tipos de aplicaciones como guías de onda,

memorias no volátiles, supresores de picos, dispositivos de detección y emisión de luz [2, 3 4]. El óxido de silicio no estequiométrico puede ser preparado por varios métodos, tales como LPCVD (Depósito Químico en fase vapor a baja presión), HFCVD, PECVD (Depósito Químico en fase vapor asistido por plasma), sol-gel, implantación de silicio en SiO<sub>2</sub> y pulverización catódica [1, 2, 5], los cuales son compatibles con la tecnología de fabricación de circuitos integrados.

En las películas de óxido de silicio no estequiométrico la absorción y la emisión se correlacionan con efectos cuánticos en nanopartículas de silicio, así como también se asocian con defectos. Desde el punto de vista tecnológico, el tamaño de grano promedio de nanopartícula de silicio (np-Si) ofrece diferentes anchos de banda prohibida, lo cual abre la posibilidad de sintonizar la emisión de luz y

**Tabla 1.** Tipos de modos de vibraciones asignados a los picos de absorción de las películas de SiO<sub>x</sub>.

Tipo de vibración	Ref.	Posición de picos (cm <sup>-1</sup> )					
		SiO <sub>2</sub>	Temperatura de sustrato (°C)				
			1005	950	873	813	750
(1) Si-O balanceo	2, 18	458	447	454	440	444	443
(2) Si-Si (vacancias de oxígeno)	19, 9, 3	-	667	674	691	681	690
(3) Si <sub>x</sub> -H	2				653	646	
(4) Si-O doblamiento	2, 18	812	802	800	793	793	789
(5) Si-H or Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21	-	884	880	880	884	877
(6) Si-O estiramiento en fase	2, 18	1082	1076	1079	1062	1066	1059
(7) Si-O estiramiento fuera de fase	2, 18	1177	1192	1198	1167	1169	1163

**Tabla 2.** Valores teóricos del tamaño promedio de nc-Si calculado a partir de los espectros de FL y T(%).

T <sub>s</sub> (°C)	Gap E <sub>N</sub> del nc-Si por FL (eV)	Gap E <sub>N</sub> del nc-Si por T(%) (eV)	Diámetro de nc-Si por FL (nm)	Diámetro de nc-Si por T(%) (nm)
<b>1005</b>	-----	2.17	-----	2.48
<b>950</b>	1.77	1.77	3.51	3.51
<b>873</b>	1.82	1.83	3.33	3.29
<b>813</b>	1.91	1.98	3.05	2.87
<b>750</b>	-----	2.35	-----	2.22

emplear películas delgadas con nanopartículas en novedosos dispositivos optoelectrónicos. En el presente trabajo se presenta un estudio de las propiedades ópticas, morfológicas y de composición de las películas depositadas mediante HFCVD, con la finalidad de entender mejor y modificar algunas de las propiedades de estos materiales, para su aplicación posterior a dispositivos optoelectrónicos.

## 2. Experimento

Las películas de SiO<sub>x</sub> fueron depositadas sobre sustratos de silicio y cuarzo, donde los sustratos de silicio son tipo n con orientación (100) de alta resistividad, con una concentración aproximada de  $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  ( $> 2000 \Omega - \text{cm}$ ) y con un espesor de  $400 \pm 15 \mu\text{m}$ . Antes de ser introducidos en el reactor, los sustratos fueron cuidadosamente limpiados con un proceso de limpieza estándar MOS, siendo el óxido nativo removido con una solución buffer de HF.

En el proceso químico llevado a cabo dentro del reactor, se utilizó como gas reactivo hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>) de alta pureza. Mediante un filamento incandescente de tungsteno (~2000 °C) se obtuvieron las especies reactivas (H<sup>o</sup>), las cuales decapan las fuentes sólidas de cuarzo y silicio poroso, formando precursores volátiles (SiO) que se

depositaron sobre los sustratos de silicio y cuarzo produciendo las películas de SiO<sub>x</sub>.

Las propiedades de las películas de SiO<sub>x</sub> obtenidas por HFCVD dependen de las condiciones de depósito, tales como la temperatura de sustrato (T<sub>s</sub>), tiempo de depósito (t<sub>d</sub>), fuentes sólidas y tipo de sustrato. Las T<sub>s</sub> usadas fueron de 1005, 950, 873, 813 y 750 °C, las cuales se monitorearon con un termopar tipo K. El tiempo de depósito en todos los casos fue de 10 min.

La morfología superficial de las películas de SiO<sub>x</sub> fue estudiada mediante un microscopio de sonda de barrido de la tecnología AMBIOS, operado en el modo de no contacto. Las imágenes de AFM se analizaron mediante el software SPIP (Scanning Probe Image Processor). La transmitancia de las películas fue medida usando un espectrómetro UV-Vis, Thermo Scientific Evolution 600. El índice de refracción y el espesor fueron medidos con el Elipsómetro nulo Gaertner L117. Las mediciones de Espectroscopía FTIR fueron hechas usando un sistema Bruker vector 22. La Fotoluminiscencia fue medida a temperatura ambiente usando un espectrómetro Horiba Jobin Yvon, modelo FluroMax 3.

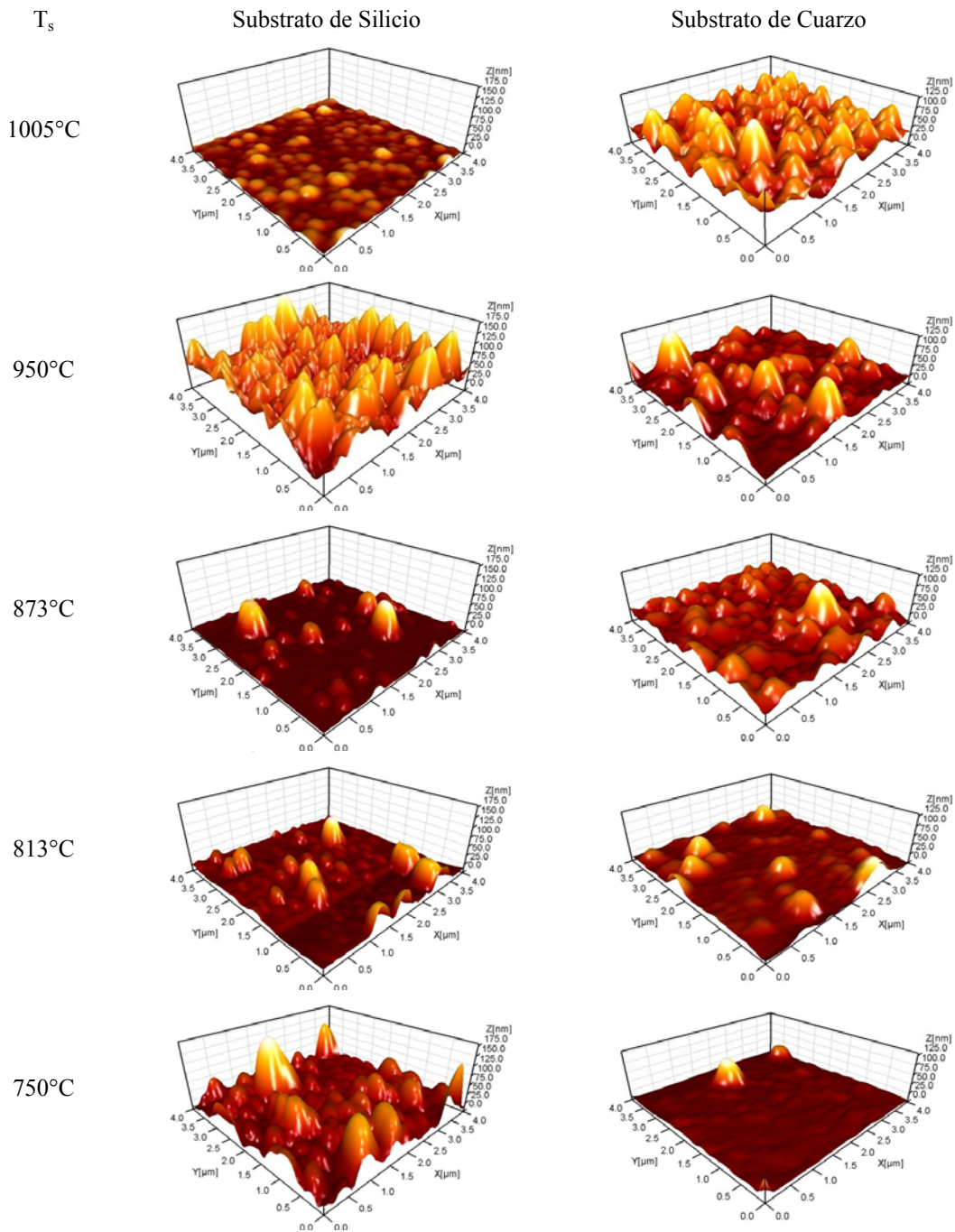


Figura 1. Imágenes de AFM en 3D de las películas de SiO<sub>x</sub> depositadas sobre silicio y cuarzo a diferentes T<sub>s</sub>.

### 3. Resultados

En la figura 1 se muestran las imágenes de AFM de las películas de SiO<sub>x</sub> depositadas sobre silicio y cuarzo. En las películas depositadas sobre silicio se presenta un decremento en la rugosidad al aumentar la T<sub>s</sub>, excepto para la película depositada a 950 °C. Para las películas depositadas sobre cuarzo se presenta un incremento de la rugosidad al aumentar la T<sub>s</sub>.

La rugosidad promedio  $\langle Sa \rangle$  de la superficie de las películas de SiO<sub>x</sub>, se calculó mediante un análisis estadístico en un área de  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ . En las figuras 2a y 2b se muestran los valores de  $\langle Sa \rangle$ , para las películas depositadas sobre silicio y cuarzo, respectivamente.

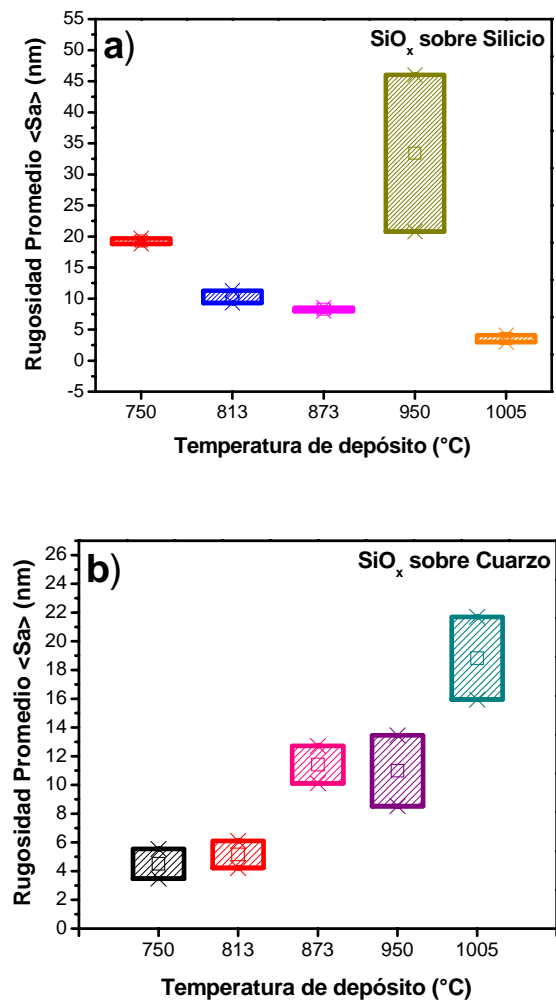


Figura 2. Rugosidad promedio  $\langle Sa \rangle$  de las películas SiO<sub>x</sub> depositadas sobre a) Silicio y b) Cuarzo.

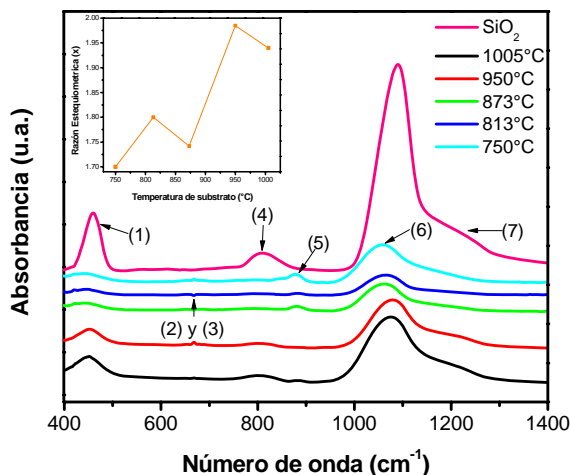


Figura 3. Espectros IR de las películas de SiO<sub>x</sub> y valores obtenidos de  $n$ .

La figura 3 muestra los espectros de absorción FTIR de las películas de SiO<sub>x</sub> depositadas sobre silicio, donde se incluye el espectro del SiO<sub>2</sub> como referencia. Estos resultados confirman el hecho de que las películas son de SiO<sub>x</sub>, ya que se observan los tres picos de absorción característicos del óxido de silicio, que corresponden a los modos de vibración de estiramiento (1084 cm<sup>-1</sup>), doblamiento (812 cm<sup>-1</sup>) y balanceo (458 cm<sup>-1</sup>) de los enlaces Si-O-Si [3, 6]. La posición del pico de estiramiento de las películas de SiO<sub>x</sub> cambia respecto a la T<sub>s</sub> en un intervalo de 1059 a 1079 cm<sup>-1</sup>. Además, en algunos espectros IR se observan vibraciones de absorción débil entre 640 y 690 cm<sup>-1</sup> (Si-Si ó Si<sub>x</sub>-H), y en el intervalo de 877 a 884 cm<sup>-1</sup> (Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Si-H) [7]. En la tabla 1 se presenta la posición de los picos de los enlaces de Si-O, Si-Si, Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Si-H.

En las figuras 4a y 4b se muestran los espectros de fotoluminiscencia de las películas de SiO<sub>x</sub> depositadas sobre silicio y cuarzo, respectivamente. Los espectros de FL de las películas depositadas sobre cuarzo a 813, 873 y 950 °C presentan un corrimiento desde 650 nm hasta 712 nm conforme la temperatura de sustrato se incrementa. Para el caso de las películas depositadas sobre silicio, no se observa ninguna tendencia clara con respecto al cambio de temperatura.

Por otro lado, se muestra una banda entre 750 y 850 nm, común en todos los espectros de FL, que no presenta corrimiento al variar la temperatura ni al cambiar el sustrato. Sin embargo, su intensidad disminuye al reducir la temperatura de sustrato, en el caso de las películas depositadas sobre cuarzo. Para las películas depositadas sobre silicio el comportamiento es opuesto, es decir, aumenta la intensidad al incrementar la temperatura, con excepción de la película depositada a 950 °C.

Los espectros de transmitancia de las películas de SiO<sub>x</sub> depositadas sobre cuarzo se muestran en la figura 5, donde se observa que la T<sub>s</sub> produce un corrimiento en el borde de absorción hacia longitudes de onda menores.

En la figura 6 se presenta el índice de refracción de las películas de SiO<sub>x</sub>, el cual varía con la T<sub>s</sub>. Los mayores índices de refracción son para las películas con una T<sub>s</sub> de 1005°C y 750°C.

#### 4. Análisis y discusión

Las imágenes de AFM de las películas de SiO<sub>x</sub> muestran una evolución en la morfología superficial al variar la T<sub>s</sub>, así como también con los tipos de sustrato (silicio o cuarzo). La uniformidad de las películas depositadas sobre cuarzo aumenta al disminuir la T<sub>s</sub>, siendo el caso contrario para las películas depositadas sobre silicio.

Resultados en materiales similares a las películas SiO<sub>x</sub>, han mostrado que es posible asociar la rugosidad observada en las mediciones de AFM a la existencia de np-Si (como nc-Si, grupos de silicio amorfo y compuestos (OH, Si-H, Si-N

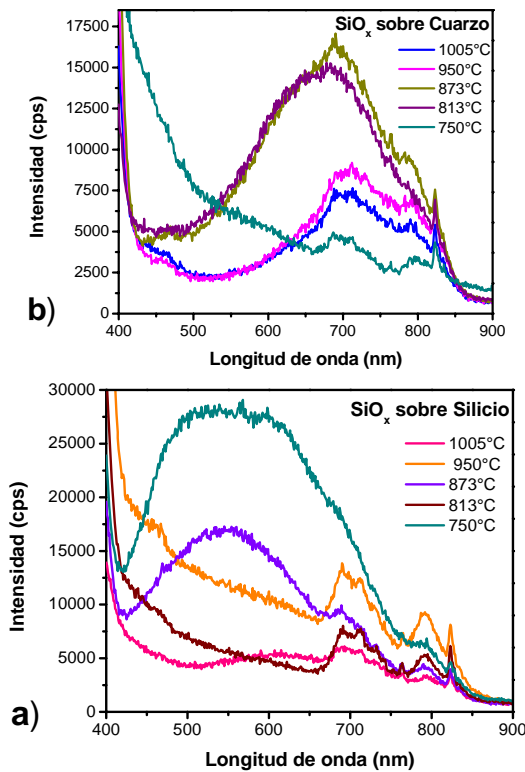


Figura 4. Espectros de FL de las películas de SiO<sub>x</sub> depositadas sobre: a) silicio y b) cuarzo.

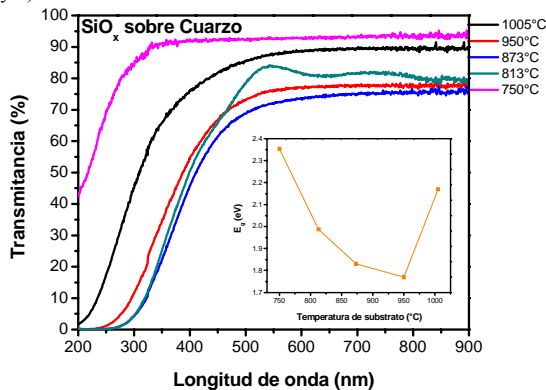


Figura 5. Espectros de transmitancia de las películas SiO<sub>x</sub> depositadas sobre cuarzo y valores obtenidos de E<sub>g</sub>.

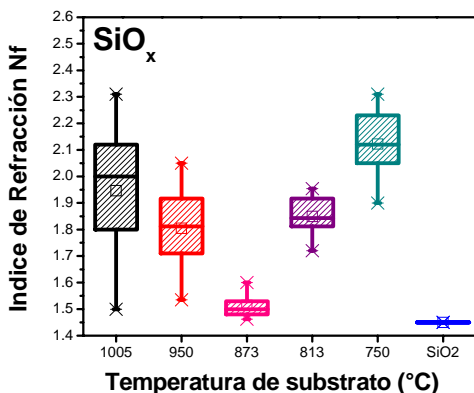


Figura 6. Índice de refracción de las películas SiO<sub>x</sub> con respecto a la T<sub>s</sub>.

y defectos E)) [8]. Sin embargo, en nuestro caso es necesario un estudio más exhaustivo con técnicas como HRTEM y XRD. La alta rugosidad de las películas de SiO<sub>x</sub> puede ser ligada a los ncs-Si [8]; las rugosidades bajas se podrían asociar con grupos o compuestos de silicio (Si-amorfo, Si-H, Si-N, defectos E, vacancias de oxígeno o silicio entre otros).

Las nanopartículas de silicio (nps-Si) en las películas de SiO<sub>x</sub>, son producidas por la difusión de exceso de Si a altas temperaturas (1005 y 950 °C), creando aglomerados de silicio alrededor de los sitios de nucleación. Si el exceso de silicio es lo suficientemente alto, los aglomerados de Si podrán ser cristalizados y formar nc-Si.

Los resultados obtenidos por FTIR, presentados en la tabla 1, muestran que existe una relación entre el comportamiento del pico correspondiente al modo de vibración de estiramiento (pico No.6) y el aumento de la T<sub>s</sub>, ya que la intensidad del pico aumenta y existe un corrimiento hacia números de onda mayores (1059 a 1079 cm<sup>-1</sup>), acercándose al del SiO<sub>2</sub> térmico. Se sabe que este comportamiento proporciona información respecto a la estequiometría de las películas y al exceso de silicio, si se considera la relación

$$x = (\nu - 940) / 70 \tag{1}$$

donde la frecuencia de la banda es  $\nu$  y el contenido del oxígeno está dado por  $x$  [9, 10]. De acuerdo con esto, se obtuvo la dependencia de la estequiometría de las películas de SiO<sub>x</sub> con respecto a la T<sub>s</sub>, la cual se presenta en la gráfica insertada de la figura 3. Se observa que las películas tienen un mayor contenido de silicio en la fase sub estequiométrica SiO<sub>x</sub> ( $x < 2$ ) al disminuir la temperatura. Además, éste corrimiento ha sido atribuido por varios autores, a la variación de fase con relación a la composición del óxido [10, 11, 12]. Así, la evolución de los espectros IR hacia números de onda grandes, muestra que aparece una separación de fases al aumentar la temperatura, lo cual conduce a la formación de nc-Si embebidos en la matriz de SiO<sub>x</sub>.

Otra relación que se observa en los espectros IR, es la disminución de la intensidad del pico alrededor de 880 cm<sup>-1</sup>, conforme se aumenta la T<sub>s</sub>, lo cual podría deberse a una disminución de enlaces Si-H, es decir, podría existir una deserción de hidrógeno en la película; este comportamiento podría estar relacionado con los defectos que se observan en los espectros de FL.

Las propiedades de FL de las películas de SiO<sub>x</sub> han sido estudiadas de forma extensa en la literatura [5, 13, 14, 15], donde los dos mecanismos de fotoluminiscencia más aceptados para este tipo de materiales son: efecto de confinamiento cuántico en los ncs-Si y aquel relacionado con defectos.

Los resultados de FL de las películas depositadas sobre cuarzo a 813, 873 y 950 °C, presentan un corrimiento en el rango de 650 nm hasta 712 nm, conforme la temperatura de sustrato aumenta; de acuerdo a esto, se propone que dicho comportamiento podría ser originado por efectos de

confinamiento cuántico en nc-Si embebidos en la matriz de óxido de silicio. En la tabla 2 se presenta el tamaño promedio de nc-Si, el cual se determinó mediante el modelo de masa efectiva de confinamiento cuántico dado por la relación

$$\lambda(nm) = 1.24\mu / E_N = 1.24\mu / \left[ 1.12 + (3.75 / d^{1.39}) \right] \quad (2),$$

donde  $d$  es el diámetro del nc-Si,  $E_N$  es la energía del nc-Si y  $\lambda(nm)$  es la longitud de onda de emisión del nc-Si [16, 17].

En los espectros de FL se aprecia que los nc-Si disminuyen su tamaño conforme se reduce la temperatura del sustrato y producen un corrimiento hacia mayores energías.

En general, la banda de FL a 729 nm presenta un comportamiento similar al reportado en la referencia [18]. Su origen se atribuye normalmente a los puntos cuánticos, los defectos de la interfaz de Si/SiO<sub>2</sub> y defectos asociados con el oxígeno en la película. Es posible que la temperatura de depósito aplicada genere algunos de estos defectos en las películas como son las vacancias de oxígeno con estado de carga neutral (NOV) (enlaces Si-Si), centros de huecos de oxígeno no enlazados (NBOHC), vacancias de oxígeno cargadas positivamente (centros E<sup>+</sup>), moléculas de oxígeno intersticiales y radicales de peróxido [19, 20]. Algunos defectos generan transiciones radiativas como NOV (enlaces Si-Si), y NBOHC los cuales pueden ser activados con la T<sub>s</sub>, y posiblemente formar nps-Si o centros E<sup>+</sup>. Por tanto, el incremento de la FL con la T<sub>s</sub> se debe a la activación de este tipo de defectos.

A partir de los espectros de transmitancia UV-Vis y la relación de Tauc [21, 22, 23], se calculó la brecha de energía prohibida de las películas de SiO<sub>x</sub> depositadas sobre cuarzo. Estos resultados son insertados en la figura 5, donde la mejor aproximación resultó para  $n=3$ , lo cual ha sido reportado para este tipo de materiales [24, 25]. El GAP obtenido para las películas depositadas a 813, 873 y 950 °C corresponde a la emisión de los nc-Si. Para la determinación del tamaño promedio de nc-Si, se relacionó la energía de emisión con el diámetro del nc-Si mediante la ecuación 2 [16, 17]. En la tabla 2 se presentan dichos resultados, donde se observa que el tamaño promedio de los nc-Si se reduce conforme la temperatura de sustrato disminuye. Realizando una comparación de los diámetros encontrados por FL y Transmitancia, se observa que los valores obtenidos corresponden de manera razonable.

Por otro lado, los índices de refracción de las películas de SiO<sub>x</sub> aumentan con el incremento del exceso de Si y defectos. De la figura 6 se observa que la reducción de T<sub>s</sub> de 1005 a 875 °C, provoca una disminución en el índice de refracción tendiendo al del SiO<sub>2</sub>. En el rango de T<sub>s</sub>, de 875 a 750 °C, el índice de refracción se incrementa hacia el valor correspondiente para el Si. Entonces, la inclusión de Si en las películas donde aumenta el índice de refracción es evidente.

Es posible asociar la rugosidad observada en las imágenes AFM de las películas de SiO<sub>x</sub> a la existencia de nps-Si (como nc-Si, grupos de silicio y compuestos). La alta rugosidad de las películas de SiO<sub>x</sub> puede ser ligada a los nc-Si; para las rugosidades bajas, se puede suponer que se relacionan con compuestos o grupos de silicio. La existencia de una relación entre la rugosidad promedio de las películas de SiO<sub>x</sub> depositadas sobre silicio y el índice de refracción indica la correspondencia con el exceso de silicio. Las películas de SiO<sub>x</sub> presentan propiedades luminiscentes en el rango visible en ambos sustratos, donde el origen de las bandas de FL se debe a la existencia de nc-Si y/o defectos en las películas.

## 5. Conclusiones

Las películas de SiO<sub>x</sub> obtenidas por la técnica HFCVD muestran cambios en sus propiedades morfológicas y ópticas debido a la variación de la temperatura del sustrato.

La emisión de las películas en el rango visible se debe a nc-Si y a defectos, donde el corrimiento observado en los espectros de FL de las películas depositadas sobre cuarzo a 950, 873 y 813 °C puede ser explicado mediante la teoría de confinamiento cuántico, ya que a través de los espectros de FL y Transmitancia, se hizo una estimación del tamaño promedio de nc-Si, siendo mayor a temperaturas altas de sustrato.

Cuando la temperatura de sustrato es baja, la composición de las películas cambia, siendo más amorfa y con defectos. Esta composición cuenta con Si-O, nps-Si, compuestos de Si, Si-H, y OH, los cuales modifican la rugosidad, la FL y la E<sub>g</sub>. Cuando la T<sub>s</sub> es alta, la composición de las películas se mueve hacia la del SiO<sub>2</sub>.

## Agradecimientos

Agradecemos al personal del laboratorio de microelectrónica del INAOE por las facilidades para llevar a cabo las mediciones en Fotoluminiscencia, FTIR y Elipsometría Nula así como a los compañeros del CIDS-ICUAP por su ayuda en las mediciones en AFM y UV-Vis. Al CONACyT, al PROMED y al proyecto VIEP-BUAP-2010 por el apoyo económico proporcionado mediante proyectos.

## Referencias

- [1] Aceves M., Falcony C., Reynoso A., Calleja W. and Torres A., Solid Electronics, **39**, 637 (1996).
- [2] DiMaria D. J., Kirtley J. R., Pakulis E. J., Dong D. W., Kuan T. S., et al., J. Appl. Phys., **56**, 401 (1984).
- [3] Ay F. and Aydinly A., Elsevier optical material, **26**, 33, (2004).
- [4] Luna J. A., Aceves M., Malik O., Pedraza J. and Falcony C., Proc. ICO20, 20<sup>th</sup> Congress of the International Commission for Optics, Changchun, China, 6029, (2005).
- [5] Canham L. T., Journal Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [6] Benmessaoud A. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona, España, (2001).

- [7]. Fukuda Y., Zhou W., Furuya K., and Susuki H. Journal of the Electrochemical Society, **146**, 2697 (1999).
- [8] Luna J. A., Morales A., Aceves M., Yu Z. and Dominguez C., J. Vac. Sci. Technol. A, **27**, 57 (2009).
- [9] Pai P.G., Chao S.S. and Takagi Y., J. Vac. Sci. Technol. A, **4**, 689, (1986).
- a) [10] Jambois O, Rinnert H, Devaux X and Vergnat M, J. Appl. Phys. **100**, 123504, (2006).
- [11] Garrido B., López M., García C., Pérez A., and Morante J. R., J. Appl. Phys. **91**, 798 (2002).
- [12] Ma L.B., Ji A.L., Liu C., Wang Y.Q., and Cao Z.X., J. Vac. Sci. Technol. B, **22**, 2654, (2004).
- [13] Iacona F., Franzo G. and Spinella C., J. Applied Phys. **87**, 1295, (2000).
- [14] Jambois O., Rinnert H., Devaux X. and Vergnat M., J. Appl. Phys. **98**, 046105-1 (2005).
- [15] Song H. Z., Bao M. X., Li N. S. and Zhang J. Y., J. Appl. Phys. **82**, 4028 (1997).
- [16] Delerue C., Allan G., and Lannoo M., Phys. Rev. B. **48**, 11024 (1993).
- [17] Gong-Ru Lin, Chun-Jung Lin and Chi-Kuan Lin. J. Appl. Phys. **97**, 094306, (2005).
- [18] Yu Z., Aceves M., Luna A., Jinhui D. and Dongcai B., Nanotechnology. **17**, 4962 (2006).
- [19] Bairle R. J., Caldas M. J., Molinari E. and Ossicini S., Solid State Communications, **102**, 545 (1997).
- [20] Inokuma T., Kurata Y. and Hasewaga S., Journal of Electroluminescence, **80**, 247 (1999).
- [21] Pankove J. I., Optical Processes in Semiconductors, Dover New York, (1975).
- [22] Pankove, J.I., Optical Processes in Semiconductors; Prentice Hall, Englewood, (1971).
- [23] Gordillo F., Mendoza J.G and Zelaya A., Revista Colombiana de Física, **38**, 129 (2006).
- [24] Wang L., Han K., Tao M., J. Electrochem. Soc. **154**, D91 (2007).
- [25] Kiebach R, Luna J. A., Aceves M. and Willibrordus J., J. Mex. Chem. Soc. **52**, 215 (2008).