



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE PELÍCULAS DE OXICARBURO
DE SILICIO CON INCORPORACIÓN DE ERBIO Y EUROPIO**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Doctor en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Iván Enrique García Balderas 217570728

Dirigida por:

Dr. Crisóforo Morales Ruíz
Director

Dr. Enrique Rosendo Andrés
Codirector

Dra. María Ana Pérez Cruz
Codirector Externo

©BUAP, octubre 2021.
Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT # 573173

RESUMEN

Este trabajo de tesis reporta un desplazamiento de emisión hacia la región azul del espectro visible de películas de oxicarbono de silicio debido a la incorporación de Europio. Las muestras fueron preparadas por medio de la técnica Depósito de vapor químico catalítico usando tetraetoxisilano, óxido de europio y óxido de erbio como reactivos. El depósito de las películas delgadas se llevó a cabo en una cámara de reacción a una presión de vacío de 14 KPa. Se utilizó un filamento de tungsteno, el cual tuvo una temperatura de aproximadamente 1800 °C. Adicionalmente, se usó argón a un flujo de 40 sccm como gas de arrastre. El crecimiento de las películas se realizó sobre sustratos de silicio tipo p (100). Este trabajo de tesis destaca la mejora de la emisión luminiscente, debido a la incorporación de iones de europio a una matriz de oxicarbono de silicio, usando una preparación de muestras que no ha sido usada hasta el momento para conseguir este propósito. Debido a las características del proceso de depósito utilizado, las películas se obtuvieron sin daño de plasma. Se utilizaron diversas técnicas de caracterización para determinar las propiedades de las películas, tales como microscopía electrónica de barrido de efecto de campo, espectroscopía de energía dispersiva, elipsometría, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, espectroscopía de fotoelectrones por rayos X, fotoluminiscencia y fotoluminiscencia resuelta en tiempo. De acuerdo con los resultados obtenidos, la evolución de la emisión de luz inducida está directamente relacionada con la cantidad de óxido de europio usada durante el proceso de depósito. La eficiencia de luminiscencia en azul por parte de los iones de europio mejora significativamente debido a la aplicación del oxicarbono de silicio como matriz huésped.

Análisis de fotoluminiscencia resuelta en tiempo y espectroscopía de fotoelectrones por rayos X sugieren que la emisión de luz inducida en las muestras de oxicarbono de silicio con incorporación de europio es debido a la formación de complejos de

europio incrustados en nanopartículas de silicio que estimulan los mecanismos de transferencia de energía hacia los iones de europio. Adicionalmente, este trabajo de tesis reporta la emisión de fotoluminiscencia en la región azul debido a la incorporación de iones de erbio en una matriz amorfa de oxicarbono de silicio. Las muestras se obtuvieron mediante la técnica Cat-CVD usando tetraetoxisilano y óxido de erbio como reactivos. El logro principal de este trabajo de investigación fue obtener emisión de fotoluminiscencia en la región azul debido a la incorporación de iones de erbio en la matriz huésped de oxicarbono de silicio. Se usó una preparación de muestras que no había sido reportada hasta el momento. De acuerdo con los resultados obtenidos, la evolución de la fotoluminiscencia en azul está directamente relacionada con la presencia de óxido de erbio usado durante el proceso de depósito. Basado en los resultados obtenidos por fotoluminiscencia y espectroscopía de fotoelectrones por rayos X se puede aseverar que la fotoluminiscencia en azul es debido a la transferencia de energía de excitones confinados en nanocristales de silicio presentes en la matriz huésped de oxicarbono de silicio hacia iones de erbio que actúan como centros luminiscentes activos.

Agradecimientos especiales a

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN DISPOSITIVOS
SEMICONDUCTORES**

(CIDS)

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE

PUEBLA

(BUAP)

Dr. Crisóforo Morales Ruíz

Dr. Enrique Rosendo Andrés

Dra. María Ana Pérez Cruz

Por su confianza, apoyo y asesoría para realizar esta tesis

CONACYT

Por el apoyo económico brindado

“Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis dentro del programa IV. Investigación y Posgrado. Apoyar a los programas del posgrado para lograr su incorporación al Padrón Nacional de Calidad. Indicador establecido en el Plan de Desarrollo Institucional 2017-2021”

Dedicatoria

A mis padres y hermano por su apoyo incondicional en todo momento

ÍNDICE

Capítulo 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1. Objetivos	4
1.2. Justificación	5
Referencias capítulo 1	7
Capítulo 2	12
MARCO TEÓRICO.....	12
2.1. Dispositivos optoelectrónicos basados en silicio	12
2.2. Oxidocarburo de silicio	15
2.3. Lantánidos	16
2.3.1. Europio	17
2.3.2. Erbio	18
2.4. Fósforos activados.....	20
2.4.1. Transiciones 4f-4f	29
2.4.2. Transiciones 4f-5d y de transferencia de carga	29
2.4.3. Nanocompositos luminiscentes	30
2.5. Método de crecimiento.....	31
2.5.1. Técnica Cat-CVD	31
2.5.2. Ventajas del sistema Cat-CVD	32
2.5.3. Mecanismo de reacción en Cat-CVD	33
Referencias capítulo 2	34
Capítulo 3	38
DESARROLLO EXPERIMENTAL	38
3.1. Depósito de películas de oxidocarburo de silicio con incorporación de europio	38
3.2. Depósito de películas de oxidocarburo de silicio con incorporación de erbio.....	44
3.3. Técnicas de caracterización.....	48
3.3.1. Difracción de rayos X.....	48
3.3.2. Microscopía electrónica de barrido	49
3.3.3. Espectroscopía de energía dispersiva	51
3.3.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	53
3.3.5. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X	55

3.3.6. Elipsometría	56
3.3.7. Fotoluminiscencia	58
3.3.8. Fotoluminiscencia resuelta en tiempo	60
Referencias capítulo 3	62
Capítulo 4	64
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	64
4.1. Películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio	64
4.1.1. Difracción de rayos X.....	64
4.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	66
4.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	70
4.1.4. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	72
4.1.5. Elipsometría	76
4.1.6. Fotoluminiscencia	77
4.1.7. Fotoluminiscencia resuelta en tiempo	80
4.2. Películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio	84
4.2.1. Difracción de rayos X (XRD).....	84
4.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	85
4.2.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	90
4.2.4. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	92
4.2.5. Elipsometría	97
4.2.6. Fotoluminiscencia	98
4.2.7. Fotoluminiscencia resuelta en tiempo	102
Referencias capítulo 4	105
Capítulo 5	110
CONCLUSIONES	110
TRABAJO A FUTURO	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1. Diagrama de bandas del silicio.	13
Figura 2. 2. Distribución de niveles de energía y desdoblamiento Satrk.	20
Figura 2. 3. Proceso de excitación y emisión luminiscente que se produce en iones activadores. ...	21
Figura 2. 4. Representación esquemática del desdoblamiento de niveles de energía de iones lantánidos.	26
Figura 2. 5. Diagrama de Dieke.	27
Figura 3. 1. Diagrama representativo de los componentes del sistema Cat-CVD.....	41
Figura 3. 2. Diagrama esquemático de los componentes utilizados dentro de la cámara de reacción del sistema Cat-CVD.....	42
Figura 3. 3. Diagrama de flujo del proceso para obtener películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio mediante la técnica Cat-CVD.....	43
Figura 3. 4. Diagrama de los componentes internos del sistema Cat-CVD.	46
Figura 3. 5. Diagrama de flujo para el depósito de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio mediante la técnica Cat-CVD.....	47
Figura 3. 6. Representación esquemática de la ley de Bragg.	49
Figura 3. 7. Diagrama simplificado de los componentes de un equipo SEM.	51
Figura 3. 8. Esquema descriptivo de la formación de rayos X característicos.	53
Figura 3. 9. Interferómetro de Michelson para la modulación de señal en espectroscopia FTIR.	54
Figura 3. 10. Esquema descriptivo del proceso de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.	56
Figura 3. 11. Diagrama de la configuración de un equipo de elipsometría.....	58
Figura 3. 12. Diagrama descriptivo del proceso de generación de fotoluminiscencia.	59
Figura 3. 13. Diagrama descriptivo del funcionamiento de un equipo de fotoluminiscencia resulta en tiempo.....	61
Figura 4. 1. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio depositadas usando a) 25 ml de TEOS y b) 25 ml de TEOS y 2 g de óxido de europio como reactivos.....	65
Figura 4. 2. Espectros EDS de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio depositadas mediante Cat-CVD para las muestras obtenidas usando a) 25 ml de TEOS y b) 25 ml de TEOS y 2 g de óxido de europio.	67
Figura 4. 3. Micrografías FE-SEM obtenidas para películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio depositadas mediante Cat-CVD, usando a) 25 ml de TEOS y b) 25 ml de TEOS y 2.0 g de óxido de europio como reactivos.	69
Figura 4. 4. Espectros FTIR de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio obtenidas mediante Cat-CVD.....	71
Figura 4. 5. Espectros de absorbancia FTIR deconvolucionados en el rango entre 950 y 1300 cm^{-1} para las películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio.	72
Figura 4. 6. Espectros XPS para películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio depositadas mediante Cat-CVD, usando 25 ml de TEOS y a) 0.5 g de óxido de europio y b) 2.0 g de óxido de europio como reactivos.	74

Figura 4. 7. Espectro XPS de alta resolución O(1s) de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio depositadas mediante Cat-CVD usando 25 ml de TEOS y a) y 0.5 g de óxido de europio y b) 2.0 g de óxido de europio como reactivos.	75
Figura 4. 8. Espectros de fotoluminiscencia obtenidos para películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio obtenidas mediante Cat-CVD.....	79
Figura 4. 9. Espectros de fotoluminiscencia deconvolucionados en la región entre 350 y 600 nm para las películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio.....	80
Figura 4. 10. Fotoluminiscencia resuelta en tiempo para películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio obtenidas mediante Cat-CVD usando 25 ml de TEOS y a) 0.5 g de óxido de europio y b) 2.0 g de óxido de europio como reactivos.	83
Figura 4. 11. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio depositadas usando a) 25 ml de TOES y b) 25 ml de TEOS y 2 g de óxido de erbio como reactivos.	85
Figura 4. 12. Espectros EDS de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio usando 25 ml de TEOS y a) 1.5 gr de óxido de erbio y b) 2 g de óxido de erbio como reactivos.	87
Figura 4. 13. Espectros EDS de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio usando 25 ml de TEOS y a) 1.5 gr de óxido de erbio y b) 2 g de óxido de erbio como reactivos.	89
Figura 4. 14. Espectros de absorbancia FTIR de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio.....	91
Figura 4. 15. Espectros de absorbancia FTIR deconvolucionados para películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio en la región entre 900 y 1300 cm^{-1}	92
Figura 4. 16. Espectros XPS de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio depositadas mediante Cat-CVD, usando 25 ml de TEOS y a) 1.5 g de óxido de erbio y b) 2 g de óxido de erbio como reactivos.	94
Figura 4. 17. Espectros XPS de alta resolución Si(2p) de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio depositadas mediante Cat-CVD, usando 25 ml de TEOS y a) 1.5 g de óxido de erbio y b) 2 g de óxido de erbio como reactivos.	95
Figura 4. 18. Espectros XPS de alta resolución O(1s) de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio depositadas mediante Cat-CVD, usando 25 ml de TEOS y a) 1.5 g de óxido de erbio y b) 2 g de óxido de erbio como reactivos.	96
Figura 4. 19. Espectros de fotoluminiscencia obtenidos para películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio depositadas mediante Cat-CVD.	100
Figura 4. 20. Espectros de fotoluminiscencia deconvolucionados en la región entre 350 y 700 nm para las películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio.....	101
Figura 4. 21. Proceso de transferencia de energía de un excitón dentro del nanocrystal de silicio hacia una tierra rara o un centro luminiscente intrínseco.	102
Figura 4. 22. Fotoluminiscencia resuelta en tiempo de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio depositadas mediante Cat-CVD, usando 25 ml de TEOS y a) 1.5 g de óxido de erbio y b) 2 g de óxido de erbio como reactivos.	104

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2. 1. Tipos de transiciones f-f.....	29
Tabla 3. 1. Soluciones utilizadas para depositar películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio.....	44
Tabla 3. 2. Soluciones utilizadas para depositar películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio.....	48
Tabla 4. 1. Porcentaje atómico de película depositada usando únicamente 25 ml de TEOS.	68
Tabla 4. 2. Porcentaje atómico para películas depositadas usando 25 ml de TEOS y 2 g de óxido de europio como reactivos.	68
Tabla 4. 3. Índice de refracción y espesor de películas usando diferentes concentraciones de óxido de europio durante el proceso de depósito.	77
Tabla 4. 4. Porcentaje atómico para películas depositadas usando únicamente TEOS como reactivo.	88
Tabla 4. 5. Porcentaje atómico para películas depositadas usando 25 ml de TEOS y 2 g de óxido de erbio como reactivos.	88
Tabla 4. 6. Índice de refracción y espesor de películas usando diferentes concentraciones de óxido de erbio durante el proceso de depósito.	98

INTRODUCCIÓN

Recientemente los materiales dopados con tierras raras han llamado fuertemente la atención debido a sus propiedades, tales como alta intensidad de luminiscencia y alta estabilidad química [1]. Los iones de elementos lantánidos incrustados en matrices huésped de diversos materiales son de particular interés debido a sus potenciales aplicaciones en materiales luminiscentes y dispositivos para almacenamiento de memoria [2]. Al respecto ha surgido un gran interés por el elemento químico europio debido a su factibilidad para obtener materiales eficientes basados en silicio dopado con este elemento lantánido [3].

El óxido de europio es uno de los fósforos más importantes debido a sus propiedades ópticas y eléctricas y ha sido aplicado en dispositivos catodoluminiscentes de bajo voltaje [4], dispositivos de almacenamiento óptico y Láseres [5, 6]. Se han depositado películas delgadas de óxido de europio en diversos dispositivos modernos, tales como capacitores [7], cubiertas ópticas [8], y dispositivos microelectrónicos [9], debido a que este compuesto presenta un valor de constante dieléctrica grande (~ 14) así como, un valor de *bandgap* relativamente alto (4.5 eV) [10, 11]. En años recientes se ha venido investigando la reacción interfacial que existe entre Eu_2O_3 y Si [12].

Una aplicación importante de la matriz huésped de oxicarbono de silicio es que puede extender la potencialidad de luminiscencia a medios no adecuados para el europio [13], tales como altas temperaturas o medios agresivos donde el óxido de silicio no es el material más idóneo para su uso como matriz huésped [14]. Iones

de tierras raras generalmente muestran bandas de emisión estrechas, lo cual es causado por transiciones intra 4f [15]. Sin embargo, las transiciones radiativas de los iones Eu^{2+} ocurren en los niveles de energía 4f65d-4f7 [16]. Estas transiciones permitidas de dipolo promueven una emisión de banda ancha más intensa causada por los iones Eu^{2+} . La contribución de estas transiciones es más alta que las originadas de bandas de emisión estrechas en la zona roja del rango visible, que son causadas por transiciones de Eu^{3+} intra 4f [17]. Hasta el momento las matrices huésped más usadas para albergar iones de Eu son: SiO_2 , nitruro de silicio (Si_3N_4), y oxinitruro de silicio (SiO_xN_y) [18].

Muchas técnicas han sido utilizadas para introducir exitosamente europio ópticamente activo en silicio [19], tales como Epitaxia por haces moleculares (MBE) por sus siglas en inglés [20], pulverización catódica por radio frecuencia [21], difusión térmica [22], epitaxia en fase líquida [23], depósito químico en fase vapor e implantación iónica [24, 25]. A pesar de los beneficios que ofrecen las técnicas asistidas por plasma, hay algunas ventajas que hacen que la técnica Cat-CVD sea una mejor opción en algunos casos [26], ya que se evita el daño provocado por el plasma, la descomposición de las moléculas de los gases precursores se puede hacer a cualquier presión, el depósito en áreas grandes es más fácil y la eficiencia de uso de gas es más alta [27].

No existen reportes en la literatura enfocados en las ventajas de trabajar con SiC_xO_y como matriz huésped para elementos lantánidos. Hasta el momento no hay información en la literatura sobre SiC_xO_y funcionando como matriz para iones de europio por la técnica Cat-CVD. En este trabajo se presenta un método novedoso para preparar películas delgadas de SiC_xO_y por Cat-CVD, usando tetraetoxisilano y Eu_2O_3 como reactivos. Una de las contribuciones más sobresalientes de este trabajo es la luminiscencia mejorada debido a la incorporación de iones de europio en una matriz de SiC_xO_y , usando una preparación de muestras no reportada previamente para conseguir este propósito, evitando daño de plasma, del cual se hablará más adelante. En este trabajo se hace un análisis del desempeño de Eu_2O_3 que se usó como reactivo durante el proceso de depósito. De acuerdo con los

resultados obtenidos, se puede determinar que la emisión de fotoluminiscencia fuerte en azul es causada por la formación de complejos basado en elementos lantánidos incrustados en nanopartículas de SiO_2 , los cuales estimulan transferencia de energía a iones de europio.

Por otra parte, existen algunos reportes de investigación relacionados con luminiscencia basada en iones de erbio, estimulada por nanoestructuras de Si [28]. Se ha realizado un progreso significativo para desarrollar dispositivos fotónicos basados en materiales de silicio dopados con tierras raras, incluyendo microcavidades de silicio dopadas con erbio para construir dispositivos LASER [29]. La luminiscencia de erbio es causada por transiciones de iones Er^{3+} hacia orbitales 4f [30]. La intensidad de fotoluminiscencia está fuertemente relacionada con la cantidad de Er usado como elemento impurificante [31]. Este trabajo muestra un método novedoso para preparar películas delgadas de iones de erbio incorporados en una matriz de oxicarburo de SiC_xO_y por medio de la técnica Cat-CVD, usando TEOS y Er_2O_3 como reactivos. El efecto de los iones de Er^{+3} cuando se incorporan en la matriz de SiC_xO_y se analiza en este trabajo. La importancia de este trabajo de investigación recae principalmente en la fotoluminiscencia en azul inducida de iones de erbio al incorporarlos en una matriz de SiC_xO_y usando una preparación de muestra que no se ha empleado hasta el momento para conseguir este objetivo, sin daño de plasma. El rol del óxido de erbio usado como reactivo durante el proceso de depósito se analiza en este trabajo de investigación. De acuerdo con los resultados obtenidos, la emisión de fotoluminiscencia en azul es causada por la transferencia de energía de excitones confinados en nanocristales de silicio hacia iones de Er^{3+} .

1.1. Objetivos

Objetivo general

- Obtener películas de oxicarbonuro de silicio (SiC_xO_y) con incorporación de elementos lantánidos (erbio y europio) usando tetraetoxisilano (TEOS), óxido de europio (Eu_2O_3) y/o óxido de erbio (Er_2O_3) como reactivos.

Objetivos específicos

- Preparar el equipo “*catalytic chemical vapor deposition*” Cat-CVD para el depósito de películas delgadas.
- Depositar películas delgadas de oxicarbonuro de silicio mediante la técnica Cat-CVD usando TEOS como reactivo.
- Determinar las condiciones adecuadas para la preparación de soluciones de TEOS con diferentes concentraciones de óxido de europio.
- Depositar películas delgadas de oxicarbonuro de silicio con incorporación de europio mediante la técnica Cat-CVD.
- Determinar las condiciones adecuadas para la preparación de soluciones de TEOS con diferentes concentraciones de óxido de erbio.
- Depositar películas delgadas de oxicarbonuro de silicio con incorporación de erbio mediante la técnica Cat-CVD.
- Caracterizar las películas obtenidas para determinar sus propiedades.

1.2. Justificación

Hoy en día el desarrollo de dispositivos fotónicos y optoelectrónicos avanzados basados en silicio es un tema de suma importancia en la investigación de materiales. Esto es debido a que, en la actualidad, el silicio es el elemento predominante en la industria de la microelectrónica [32]. Esto es debido a sus propiedades como semiconductor y a que es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre [33]. Gran parte de los procesos de manufactura de circuitos integrados son compatibles con este material, haciendo que la fabricación de dispositivos a partir de este elemento sea más sencilla de realizar y económica comparada con otros elementos. Debido a esto, el silicio ha sido ampliamente utilizado en una gran variedad de dispositivos ópticos y eléctricos. Sin embargo, su aplicación en dispositivos capaces de generar luminiscencia resulta bastante complicada. Esto es debido a que la obtención de luminiscencia inducida a partir de utilizar únicamente silicio como elemento activo no es posible de manera natural o intrínseca, debido a que es un elemento que presenta un *bandgap* indirecto [34]. Para resolver esta dificultad se han optado por diversas posibles soluciones como, por ejemplo, dopar el material con algún otro elemento químico para modificar sus propiedades de conductividad, introducir trampas o defectos dentro del *bandgap* para favorecer las transiciones banda a banda y la inducción de efectos de confinamiento cuántico, llevando las dimensiones del material a escalas nanométricas por debajo del radio de excitón Bohr [35].

Existen diversos compuestos basados en silicio, los cuales presentan propiedades de bastante utilidad para diversas aplicaciones y que han sido bastante utilizados, tales como el óxido de silicio. Sin embargo, existen algunos otros compuestos basados en silicio que pueden presentar propiedades de mayor utilidad para ciertas aplicaciones. Tal es el caso del oxicarbono de silicio, el cual presenta propiedades de gran importancia, tales como alta estabilidad mecánica, térmica y química, por lo cual este material un candidato ideal para ser usado como

matriz huésped. Además, presenta una baja constante dieléctrica, debido a esto es un compuesto apropiado para ser usado en estructuras CMOS. Además, su índice de refracción se puede modificar según el contenido de carbono presente en su estructura, debido a esto es un material ideal para ser aplicado en estructura de guías de onda [36].

Por otro lado, el grupo de lantánidos o tierras raras en la tabla periódica es un grupo de elementos químicos, el cual tiene como una de sus características principales, que todos sus elementos cuentan con electrones de valencia que se encuentran en orbitales tipo f, debido a esto, los elementos de este grupo cuentan con propiedades de gran interés y utilidad para diversas aplicaciones, principalmente en dispositivos luminiscentes [37].

En este trabajo de tesis se reporta la incorporación de centros luminiscentes activos de europio y erbio en una matriz huésped basada en silicio, es decir oxcarburo de silicio. Se analizan detalladamente las propiedades del material obtenido, la interacción entre los elementos lantánidos y la matriz de oxcarburo de silicio, así como los mecanismos involucrados para que se lleven a cabo los procesos de luminiscencia.

Referencias capítulo 1

- [1] Kenyon, A. J. (2002). Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. *Progress in Quantum Electronics*, 26(4-5), 225-284.
- [2] Zhang, Y., Quaranta, A., & Soraru, G. D. (2004). Synthesis and luminescent properties of novel Eu²⁺-doped silicon oxycarbide glasses. *Optical Materials*, 24(4), 601-605.
- [3] Lin, Z., Guo, Y., Song, J., Zhang, Y., Song, C., Wang, X., & Huang, R. (2015). Effect of thermal annealing on the blue luminescence of amorphous silicon oxycarbide films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 428, 184-188.
- [4] Lima, S. A. M., Davolos, M. R., Quirino, W. G., Legnani, C., & Cremona, M. (2007). Low-voltage electroluminescence of europium in zinc oxide thin films. *Applied physics letters*, 90(2), 023503.
- [5] Aryanrad, P., Naderi, H. R., Kohan, E., Ganjali, M. R., Baghernejad, M., & Dezfuli, A. S. (2020). Europium oxide nanorod-reduced graphene oxide nanocomposites towards supercapacitors. *RSC Advances*, 10(30), 17543-17551.
- [6] Pol, V. G., Calderon-Moreno, J. M., Popa, M., Acharya, S., Ariga, K., & Thiyagarajan, P. (2009). Synthesis of new red-emitting single-phase europium oxycarbonate. *Inorganic chemistry*, 48(12), 5569-5573.
- [7] Padmanabhan, R., Bhat, N., & Mohan, S. (2012). High-performance metal–insulator–metal capacitors using europium oxide as dielectric. *IEEE transactions on electron devices*, 59(5), 1364-1370.
- [8] Pol, V. G., Reifeld, R., & Gedanken, A. (2002). Sonochemical synthesis and optical properties of europium oxide nanolayer coated on titania. *Chemistry of materials*, 14(9), 3920-3924.

- [9] Singh, K., Boddula, R., & Vaidyanathan, S. (2017). Versatile luminescent europium (III)- β -diketonate-imidazo-bipyridyl complexes intended for white LEDs: a detailed photophysical and theoretical study. *Inorganic chemistry*, 56(15), 9376-9390.
- [10] Jayaraj, M. K., & Vallabhan, C. P. G. (1989). Dielectric and optical properties of europium oxide films. *Thin Solid Films*, 177(1-2), 59-67.
- [11] Singh, M. P., Shalini, K., Shivashankar, S. A., Deepak, G. C., Bhat, N., & Shripathi, T. (2008). Microstructure, crystallinity, and properties of low-pressure MOCVD-grown europium oxide films. *Materials Chemistry and Physics*, 110(2-3), 337-343.
- [12] Lu, J., Wu, Y., Lin, X., Gao, J., Dong, H., Chen, L., ... & Yan, Y. (2018). Anti-fouling and thermosensitive ion-imprinted nanocomposite membranes based on grapheme oxide and silicon dioxide for selectively separating europium ions. *Journal of hazardous materials*, 353, 244-253.
- [13] Pantano, C. G., Singh, A. K., & Zhang, H. (1999). Silicon oxycarbide glasses. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 14(1), 7-25.
- [14] Ryan, J. V., & Pantano, C. G. (2007). Synthesis and characterization of inorganic silicon oxycarbide glass thin films by reactive rf-magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 25(1), 153-159.
- [15] Monteiro, T., Boemare, C., Soares, M. J., Ferreira, R. S., Carlos, L. D., Lorenz, K., ... & Alves, E. (2001). Photoluminescence and lattice location of Eu and Pr implanted GaN samples. *Physica B: Condensed Matter*, 308, 22-25.
- [16] Poort, S. H. M., Meyerink, A., & Blasse, G. (1997). Lifetime measurements in Eu²⁺ doped host lattices. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58(9), 1451-1456.

[17] Moura Jr, R. T., Neto, A. N. C., Longo, R. L., & Malta, O. L. (2016). On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f–4f transitions in Eu^{3+} complexes based on the chemical bond overlap polarizability. *Journal of Luminescence*, 170, 420-430.

[18] Lin, Z., Guo, Y., Wang, X., Song, C., Song, J., Zhang, Y., & Huang, R. (2015, August). Strong blue light emission from Eu-doped SiOC prepared by magnetron sputtering. In *International Symposium on Photonics and Optoelectronics 2015* (Vol. 9656, p. 96560R). International Society for Optics and Photonics.

[19] Grubisic, A., Wang, H., Ko, Y. J., & Bowen, K. H. (2008). Photoelectron spectroscopy of europium-silicon cluster anions, Eu Si_n^- ($3 \leq n \leq 17$). *The Journal of chemical physics*, 129(5), 054302.

[20] Lettieri, J., Vaithyanathan, V., Eah, S. K., Stephens, J., Sih, V., Awschalom, D. D., ... & Schlom, D. G. (2003). Epitaxial growth and magnetic properties of EuO on (001) Si by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 83(5), 975-977.

[21] Qi, J., Matsumoto, T., Tanaka, M., & Masumoto, Y. (2000). Europium silicate thin films on Si substrates fabricated by a radio frequency sputtering method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(16), 2074.

[22] Moadhen, A., Elhouichet, H., Oueslati, M., & Férid, M. (2002). Photoluminescence properties of europium-doped porous silicon nanocomposites. *Journal of luminescence*, 99(1), 13-17.

[23] Averyanov, D. V., Tokmachev, A. M., Karateeva, C. G., Karateev, I. A., Lobanovich, E. F., Prutskov, G. V., ... & Storchak, V. G. (2016). Europium silicide—a prospective material for contacts with silicon. *Scientific reports*, 6(1), 1-9.

[24] Li, D., Zhang, X., Jin, L., & Yang, D. (2010). Structure and luminescence evolution of annealed Europium-doped silicon oxides films. *Optics express*, 18(26), 27191-27196.

[25] Can, N., Townsend, P. D., Hole, D. E., Snelling, H. V., Ballesteros, J. M., & Afonso, C. N. (1995). Enhancement of luminescence by pulse laser annealing of ion-implanted europium in sapphire and silica. *Journal of applied physics*, 78(11), 6737-6744.

[26] García, I., Morales, C., Rosendo, E., Díaz, T., Pérez, M., Gastellóu, E., ... & Portillo, R. (2020). Luminescence Enhancement in Silicon Oxycarbide Thin Films Obtained by Catalytic Chemical Vapor Deposition Using Mesoporous Silica Pellets and Tetraethoxysilane. *Thin Solid Films*, 713, 138358.

[27] Matsumura, H., Umemoto, H., Gleason, K. K., & Schropp, R. E. (2019). *Catalytic chemical vapor deposition: technology and applications of Cat-CVD*. John Wiley & Sons.

[28] Kenyon, A. J., Chryssou, C. E., Pitt, C. W., Shimizu-Iwayama, T., Hole, D. E., Sharma, N., & Humphreys, C. J. (2002). Luminescence from erbium-doped silicon nanocrystals in silica: Excitation mechanisms. *Journal of Applied Physics*, 91(1), 367-374.

[29] Gallis, S., Huang, M., & Kaloyeros, A. E. (2007). Efficient energy transfer from silicon oxycarbide matrix to Er ions via indirect excitation mechanisms. *Applied physics letters*, 90(16), 161914.

[30] Oestereich, T., Swiatkowski, C., & Broser, I. (1990). Erbium luminescence in doped amorphous silicon. *Applied physics letters*, 56(5), 446-447.

[31] Favennec, P. N., L'haridon, H., Salvi, M., Moutonnet, D., & Le Guillou, Y. (1989). Luminescence of erbium implanted in various semiconductors: IV, III-V and II-VI materials. *Electronics Letters*, 25(11), 718-719.

[32] Jalali, B., & Fathpour, S. (2006). Silicon photonics. *Journal of lightwave technology*, 24(12), 4600-4615.

[33] Yang, W., Chen, J., Zhang, Y., Zhang, Y., He, J. H., & Fang, X. (2019). Silicon-compatible photodetectors: trends to monolithically integrate photosensors with chip technology. *Advanced Functional Materials*, 29(18), 1808182.

[34] King-Smith, R. D., Needs, R. J., Heine, V., & Hodgson, M. J. (1989). A first principle calculation of the temperature dependence of the indirect band gap of silicon. *EPL (Europhysics Letters)*, 10(6), 569.

[35] Wilson, W. L., Szajowski, P. F., & Brus, L. E. (1993). Quantum confinement in size-selected, surface-oxidized silicon nanocrystals. *Science*, 262(5137), 1242-1244.

[36] Renlund, G. M., Prochazka, S., & Doremus, R. H. (1991). Silicon oxycarbide glasses: Part II. Structure and properties. *Journal of Materials Research*, 6(12), 2723-2734.

[37] Bünzli, J. C. G. (2006). Benefiting from the unique properties of lanthanide ions. *Accounts of chemical research*, 39(1), 53-61.

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

Los elementos lantánidos han llamado fuertemente la atención en investigación de materiales debido a sus propiedades ópticas y posibles aplicaciones en dispositivos luminiscentes. La incorporación de estos elementos en una matriz huésped es de suma importancia para mejorar sus propiedades y en algunos casos modificar el rango de emisión que presentan. Debido a las ventajas que involucra trabajar con silicio es imperativo encontrar una matriz huésped basada en este material para la incorporación de elementos lantánidos.

En este capítulo se describe el avance tecnológico de dispositivos optoelectrónicos basados en silicio, así como las propiedades del oxicarbonuro de silicio, el cual es propuesto para utilizarse como matriz huésped en este trabajo de investigación. Además, se presentan las propiedades de los elementos lantánidos europio y erbio, al igual que una descripción detallada de la técnica Cat-CVD.

2.1. Dispositivos optoelectrónicos basados en silicio

La fabricación de materiales basados en silicio ha llamado fuertemente la atención debido a sus propiedades y posibles aplicaciones en la industria de la microelectrónica. Hoy en día el silicio es el material predominante. La mayoría de los dispositivos optoelectrónicos se fabrican basados en este material, sin embargo, su aplicación se limita solamente al desarrollo de dispositivos optoelectrónicos pasivos, tales como celdas solares o fotodetectores, esto es debido a que la producción de dispositivos activos, tales como: LEDs o LASERs requieren de un material con *band gap* directo.

El objetivo de la fotónica basada en silicio es crear dispositivos ópticos con alto desempeño a partir del conjunto de materiales compatibles con la tecnología CMOS usados en circuitos de electrónica integrada, para que de este modo los componentes fotónicos puedan ser incluidos a la tecnología de fabricación basada en silicio ya existente. Una palabra clave en la fotónica basada en silicio es su compatibilidad con estructuras CMOS, en sí misma. El silicio es un material compatible con la tecnología CMOS. Algunas de las propiedades que hacen al silicio una buena elección para chips electrónicos son también de utilidad para sus posibles aplicaciones ópticas. Es un material abundante con buena conductividad térmica y fuerza mecánica. Además, tiene alto índice de refracción y baja absorción intrínseca a longitudes de onda del infrarrojo. Algunos resultados de dispositivos desarrollados con tecnología basada en silicio han sido demostrados en guías de ondas planas y detectores de alta velocidad. Sin embargo, el principal inconveniente para su uso en fotónica es su *band gap* indirecto [1]. El diagrama de bandas del silicio se muestra en la figura 2.1.

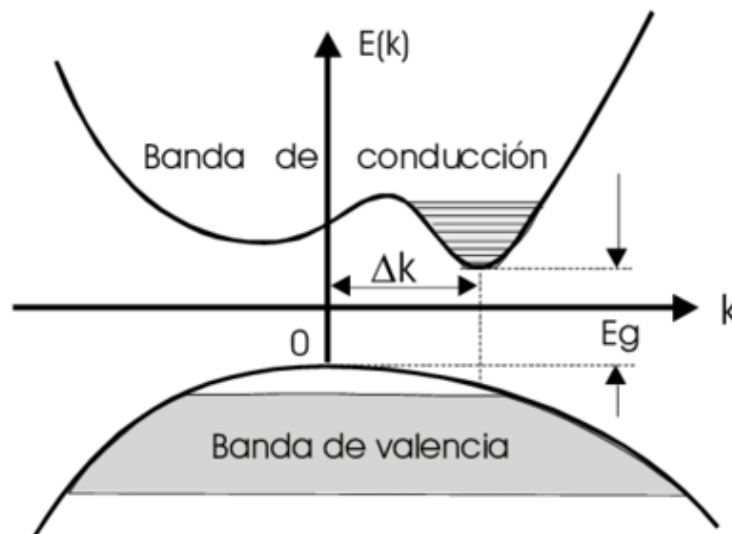


Figura 2. 1. Diagrama de bandas del silicio.

El *band gap* indirecto del silicio significa que el punto máximo de la banda de valencia y el punto mínimo de la banda de conducción no están alineados en el momento espacial. Para absorber o emitir un fotón, un electrón debe ser sometido

a una transición de bandas entre estos dos estados. Esta transición requiere absorción o emisión simultánea de un fonón para ajustar el desacople del momento, haciendo menos probable que esto ocurra en un semiconductor con *band gap* indirecto comparado con un semiconductor de *band gap* directo [1].

En el silicio la recombinación radiativa tiene un tiempo promedio de vida más grande que el de un proceso no radiativo, para lo cual la eficiencia cuántica interna tiene un valor del orden de 10^{-6} . Hasta el momento el silicio no puede ser utilizado para la generación o amplificación de luz, pero debido al gran interés de la comunidad científica en este material, diversas estrategias han sido adoptadas con el objetivo de incrementar la emisión radiativa y su eficiencia. El recientemente reportado LASER de silicio no se basa en la emisión de fotones generados por electrones excitados en la banda de conducción. Este LASER opera por dispersión Raman, en el cual los fotones de la sub-banda interactúan solo con fonones [2]. La estructura cristalina del silicio hace que la dispersión Raman sea relativamente fuerte en relación con estructuras amorfas, pero se requiere de bombeo óptico para crear una inversión de población de los estados de fonones virtuales excitados. Mientras estos resultados son alentadores, es claro que los LASERS Raman no tienen un futuro práctico debido a que requieren excitación óptica por un LASER de bombeo y tiene relativamente un rango espectral pequeño en el cual se puede obtener ganancia. La mayor desventaja del LASER de silicio Raman es que necesita un bombeo óptico externo [3].

La emisión óptica en nano cristales de silicio ha sido demostrada anteriormente con el reporte de fotoluminiscencia a partir de silicio poroso [4, 5]. El silicio poroso es formado por una disolución electroquímica de una oblea de silicio en una solución que contiene HF. La emisión de luz es especialmente fuerte en silicio poroso esponjoso, el cual contiene características típicas en el rango de nanómetros.

2.2. Oxidocarburo de silicio

El oxidocarburo de silicio ha llamado fuertemente la atención debido a que presenta algunas propiedades que pueden ser de gran utilidad para su posible aplicación en dispositivos, tales como: estabilidad térmica y química [6], baja constante dieléctrica [7], amplio ancho de banda prohibida e índice de refracción mayores a los presentados por el óxido de silicio [8, 9].

Este amplio rango de propiedades es favorecido debido al remplazo de átomos de oxígeno con número de coordinación 2 por átomos de carbono con número de coordinación 4, y no solamente a la mera combinación de átomos de silicio, oxígeno y carbono. Este remplazo generalmente hace más fuerte la estructura molecular, incrementando la fuerza de enlace y resulta en propiedades mecánicas y térmicas mejoradas. La estabilidad química de estas películas depende fuertemente de los enlaces CSiO_3 , C_2SiO_2 , C_3SiO y C_4Si , siendo el primero de estos el que menor estabilidad química presenta y así sucesivamente [10].

La matriz de películas de oxidocarburo de silicio, se compone generalmente de enlaces SiC , SiO , SiOC y C en fase amorfa. Este carbono en fase amorfa o carbono libre generalmente está enlazado a grupos metil, etil, vinil y fenil, y da el color negro característico del SiOC . El contenido de carbono en fase amorfa depende el precursor [11].

Los métodos principales de obtención para el oxidocarburo de silicio se pueden dividir en dos: pirólisis y depósito por vapor químico. Métodos adicionales incluyen haz iónico reactivo [12], pulverización catódica por radio frecuencia [13], y microplasma [14]. La investigación de películas delgadas de oxidocarburo de silicio preparadas mediante CVD se ha centrado en aplicaciones como materiales de baja constante dieléctrica, cubiertas antirreflectoras para litografía, y películas de barrera dieléctrica [15]. El óxido de silicio con una constante dieléctrica de 3.9 no es un

material adecuado como material dieléctrico inter metálico. Entre varias posibles alternativas para materiales de baja constante dieléctrica, el óxido de silicio dopado con carbono contiene grupos alquilo, ha llamado fuertemente la atención debido a su gran estabilidad térmica y mecánica [15]. La reducción de la constante dieléctrica del oxycarburo de silicio generalmente se consigue reduciendo su densidad, introduciendo poros en la película [15]. Investigaciones para este trabajo en particular se centran en técnicas como PECVD o *spin coating*.

El oxycarburo de silicio también se considera una cubierta antirreflejante debido a sus propiedades dieléctricas. Fotolitografía para crear patrones y grabado en capas de fotorresistencias se usa en la fabricación de circuitos integrados. Control sobre las dimensiones críticas en circuitos integrados requiere patrones de fotorresistencia definidos, sin embargo, limitaciones en fotolitografía como *swing effect* y *reflective notching* limitan la resolución de fotolitografía [16].

Se ha demostrado la emisión de luz blanca basada en silicio, mediante películas de oxycarburo de silicio, obtenidas usando tetraetoxisilano (TEOS) como reactivo. La banda de fotoluminiscencia resultante varía entre 350-700 nm dependiendo de las condiciones de depósito [17]. Reportes subsecuentes del mismo grupo han reportado electroluminiscencia en el rango visible con un voltaje de polarización mayor a 15 V [18].

2.3. Lantánidos

La serie de elementos lantánidos o metales de tierras raras es un conjunto de 17 elementos químicos con un número atómico del 57 al 71 que forman parte del periodo 6 de la tabla periódica, incluyendo al Ytrio y escandio, debido a que tienen un radio similar a los lantánidos [19]. Debido a sus propiedades de fosforescencia, magnéticas y catalíticas, estos elementos se pueden utilizar en diversos campos tecnológicos como optoelectrónica, energías limpias, medicina, etc. La mayoría de

los elementos en este grupo, son muy similares en sus propiedades químicas. Una propiedad fundamental es que generalmente se encuentran en estado de oxidación trivalente [20]. Estos elementos juegan un papel cada vez más importante y su uso ha aumentado significativamente durante las últimas décadas.

2.3.1. Europio

El europio es un miembro del grupo de los lantánidos con el símbolo Eu y número atómico 63. Tiene el segundo punto de fusión más bajo y la menor densidad de todos los lantánidos. Es considerado como una tierra rara ligera. Su configuración electrónica es $[\text{Xe}]4f^76s^2$. Por lo tanto, las configuraciones de orbitales de electrones de Eu(II) y Eu(III) son $[\text{Xe}]4f^7$ y $[\text{Xe}]4f^6$ respectivamente.

Como ya se ha mencionado, el europio no tiene solamente un estado de oxidación estable trivalente, sino que también tiene un estado divalente. Eu(III) tiene un alto potencial redox en el agua, esto es $\text{Eu(III)} + e^- \rightarrow \text{Eu(II)}$; $\text{Eu}^0 = -0.34\text{V}$. Esto refleja la estabilidad del estado divalente debido a la subcapa 4f medio llena. Ambos estados de oxidación del europio tienen propiedades luminiscentes. El europio juega un papel crucial en el sector de la iluminación fluorescente. Es usado en aplicaciones de luminiscencia en alta energía eficiente que disminuye las emisiones de gas de efecto invernadero y el uso de energía comparado con las bombillas incandescentes.

El europio de alta pureza es de suma importancia debido a sus diversas aplicaciones. Se usa en materiales emisores para *displays* de emisión, dispositivos laser, en billetes de banco como medida de seguridad, pero también en aplicaciones luminiscentes como lámparas fluorescentes tricolor [21].

2.3.2. Erblio

El erbio es un elemento que pertenece al grupo de los lantánidos en la tabla periódica. La configuración electrónica del átomo erbio es $[\text{Xe}] 4f^{12}6s^2$. Los átomos de Er incrustado en un sólido generalmente poseen estados de carga $3+$ Er^{3+} . Este estado de carga ocurre por la pérdida de electrones de las capas $6s$ y $4f$. Por lo tanto, la configuración electrónica de los iones Er^{3+} consiste en un núcleo de Xe y once electrones $4f$. La capa $4f$ del ion erbio no está totalmente llena, y los electrones en la capa incompleta $4f$ son apantallados por las capas completas con extensiones radiales mayores, las capas $5s^2$ y $5p^6$. Así las transiciones electrónicas $4f$ de Er^{3+} en un sólido, tienen comportamiento atómico, y son casi independientes del campo eléctrico de la matriz. El efecto de la matriz es limitado, cambiando ligeramente la posición relativa de los niveles de energía de Er^{3+} y perturbando las funciones de onda de los electrones $4f$. Además, el campo eléctrico de la matriz mezclando estados superiores de paridad opuesta en la configuración $4f$, introduce un cierto grado de fuerza de dipolo eléctrico, en las transiciones f - f prohibidas y, por lo tanto, hacen que estas transiciones se permitan débilmente.

La distribución de energía de los niveles $4f^{11}$ se originan de las interacciones electrón-electrón y spin-orbital. Esas interacciones atómicas separan la configuración original $4f^{11}$ de un orbital electrónico en niveles $^{2S+1}L_J$, donde S es el spin total, L es el momento angular del orbital total, y J es el momento angular total, un resultado del acoplamiento de L y S .

Además, cuando el erbio se incorpora en un sólido, el campo electrostático huésped, el cual es más débil que el Hamiltoniano del sistema atómico divide los multipletes spin-orbita en grupos de diferentes niveles de Stark [22]. El campo matriz, el cual se crea por los iones en los puntos de red da lugar a ciertos campos que experimentan los iones Er. Como resultado de la distribución asimétrica de la densidad de carga alrededor del ion Er^{3+} causado por el campo de la matriz, la

degeneración atómica 4f de los estados acoplados spin orbita se levanta rompiendo la simetría de los iones de Er. El número máximo de divisiones de los estados del Er esta dado por la ecuación 2.1 [22].

$$g=J+1/2 \quad (2.1)$$

Por lo tanto, hay hasta ocho estados para el nivel de energía estacionario ($J=15/2$) y siete estados para el primer nivel de energía excitado ($J=13/2$), el cual puede ser alterado por un ensanchamiento homogéneo y/o heterogéneo. Una ilustración conceptual de la distribución de los niveles de energía y las divisiones Stark se muestran en la figura 2.2.

Materiales dopados con Er pueden presentar luminiscencia en 1540 nm, una longitud de onda caracterizada por una atenuación óptica mínima en las fibras basadas en silicio [23]. Además, debido a los electrones 4f siendo apantallados por los electrones $5s^2$ y $5p^6$, la energía de fotón emitida es muy estable contra los cambios en las condiciones del ambiente.

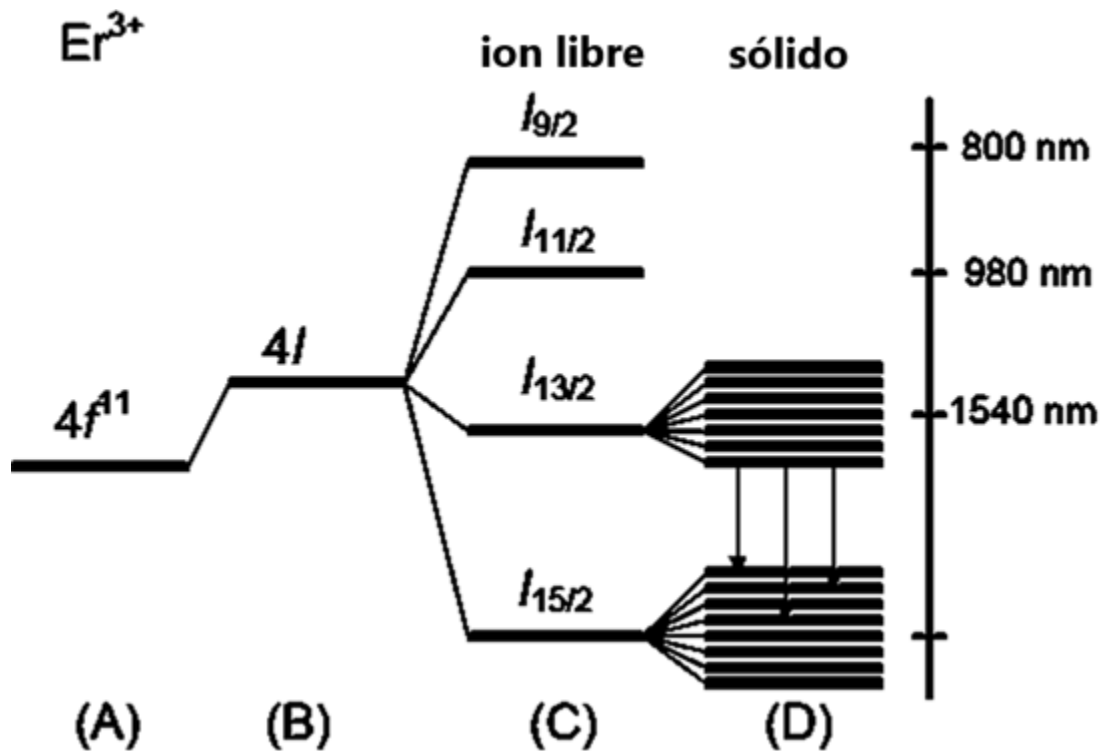


Figura 2. 2. Distribución de niveles de energía y desdoblamiento Satrk.

2.4. Fósforos activados

Los fósforos activados son compuestos en cuya composición se incluyen metales de transición o tierras raras. Algunos de ellos se componen de una matriz anfitrión y un ion activador luminiscente [24]. Los iones activadores son típicamente cationes que poseen electrones en las capas 3d y/o 4f capaces de ser excitados a otros niveles con aportes de energía.

En la figura 2.3 se muestra un esquema del proceso de luminiscencia, donde se refleja la excitación originada por la absorción de un fotón por parte del ion activador, la relajación posterior y la emisión de radiación en forma de luz [25].

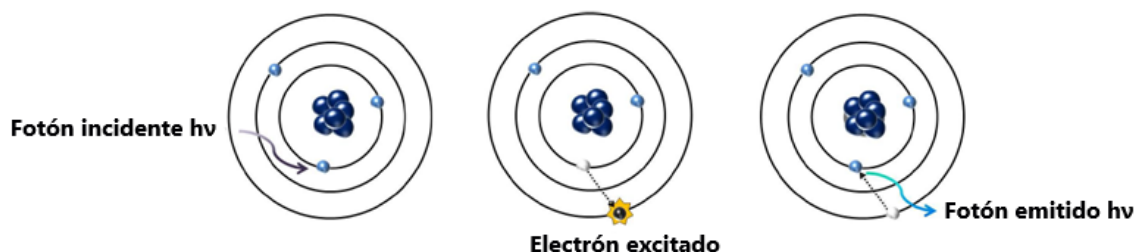


Figura 2. 3. Proceso de excitación y emisión luminiscente que se produce en iones activadores.

Los materiales fósforos que contienen iones lantánidos trivalentes son de notable interés por parte de la comunidad científica debido a sus potenciales aplicaciones tecnológicas. Muchos de ellos se encuentran incluidos en diferentes dispositivos, tales como elementos de iluminación, LASERs de estado sólido, sistemas de comunicación por fibra óptica y ciertos dispositivos fotónicos, entre otros. Sus interesantes propiedades ópticas, derivadas de las características que les otorgan sus configuraciones electrónicas, les permite la emisión de fotones en prácticamente toda la región visible del espectro electromagnético y en la región del infrarrojo cercano [26].

La eficiencia cuántica de un fósforo depende del proceso de relajación que tiene lugar entre la activación y la posterior emisión de energía [27]. En la transición, la energía se transfiere a la matriz en forma de calor, proceso que ha de minimizarse con el fin de extraer mayor eficiencia luminosa. En materiales fósforos de iones lantánidos, un incremento efectivo en la eficiencia cuántica puede lograrse por transferencia de energía de la matriz anfitrión. Para que dicha transferencia tenga lugar de forma efectiva, se deben superar las bajas absorciones asignables a las transiciones 4f-4f de los cationes que por paridad están prohibidas [28].

Es conocido que todos los iones lantánidos poseen electrones en la capa semillena y son esos electrones los responsables de las transiciones ópticas. Al ser

la capa 4f más profunda en relación con la capa 5s y 5p, los electrones externos situados en las capas 5s y 5p, apantallan y protegen los electrones situados en las capas internas 4f que se encuentran parcialmente llenas. De modo que cuando un ion lantánido se inserta en una matriz anfitrión-sólida, debido al apantallamiento de las capas externas, los electrones de ese ion, localizados en los orbitales 4f, son afectados por el entorno de los átomos vecinos. Por este motivo, los niveles energéticos de los iones lantánidos dentro de una matriz anfitrión estarán muy próximos a los del ion libre [28].

A la hora de interpretar las propiedades ópticas de los iones lantánidos, se hace visible el gran apantallamiento sufrido por los orbitales 4f. En los espectros registrados se encuentran bandas de absorción y emisión asociadas a las diferentes transiciones electrónicas del ion lantánido considerado, y en ellas se hacen visibles anchos de banda muy reducidos. Este fenómeno contrasta con las bandas anchas observadas en el caso de los metales de transición con configuración electrónica d^N que presentan capas d incompletas y que son utilizados como centros ópticos activos [29]. Por consiguiente, las propiedades ópticas de matrices anfitrión que contienen iones lantánidos pueden interpretarse considerando de forma previa, las bandas que se han determinado para el ion libre.

En los iones lantánidos las transiciones electrónicas intra iónicas son las más probables y, al estar parcialmente ocupados los orbitales 4f, estas transiciones tendrán lugar entre los estados 4f del ion. Las energías requeridas entre los orbitales 4f, para que un electrón pase de una posición energética a otra, se encuentran comprendidas en el rango de energías de la luz visible y tendrán lugar tras la absorción o emisión de fotones cuya longitud de onda corresponda al visible, siendo posible además en ciertos casos, alcanzar el infrarrojo o ultravioleta cercanos [30]. El hamiltoniano que define los niveles de energía en los electrones situados en las capas incompletas del ion libre, puede expresarse como la suma de tres términos, como se muestra en la ecuación 2.2.

$$H_{FI} = H_0 + H_{e-e} + H_{s+o} \quad (2.2)$$

Donde H_0 es el término relacionado con la interacción coulombiana existente entre el electrón, el núcleo atómico y un promedio de electrones que ocupan los orbitales más cercanos al núcleo, H_{e-e} describe la interacción entre los orbitales localizados en capas incompletas y H_{s+o} es el término asociado a la interacción spin-órbita, es decir el efecto del campo magnético que siente el electrón en el átomo.

A menudo, el término H_{e-e} es el predominante, seguido del término espín-órbita H_{s+o} . Por lo que, de acuerdo con la aproximación de Russell-Saunders, ambos deben ser tratados en este orden. Sin embargo, la validez de esta aproximación va a depender del número atómico, ya que esta relación se invierte en átomos de número atómico elevado y, en este caso, el análisis de los niveles energéticos debe realizarse de otro modo.

Conviene recalcar que, todo lo que se ha descrito hasta aquí, está referido a átomos aislados. Los átomos reales, sin embargo, nunca se encuentran solos y las interacciones existentes entre ellos provocan perturbaciones que generan multiplicidad de líneas espectrales de diferentes frecuencias, todas ellas relacionadas con el retorno electrónico al estado fundamental de energía.

Así, cuando un ion lantánido se incorpora a un sólido cristalino o vítreo, se debe tener en cuenta la interacción entre el ion y los iones vecinos presentes. En este caso, el hamiltoniano total H que considera la interacción de los electrones del ion lantánido con su entorno más próximo, viene dado por la ecuación 2.3 [28].

$$H = H_{FI} + H_{c-c} + H_v \quad (2.3)$$

donde es el H_{FI} es el hamiltoniano del ion libre (previamente descrito), H_{C-C} es el hamiltoniano del campo del cristal, que tiene en cuenta el campo electrostático creado por el resto de la red (suponiendo la red estática) en el entorno del electrón considerado y H_V representa la interacción con la componente vibracional de la red. Para el caso de los iones lantánidos trivalentes se cumple que $H_{FI} > H_{C-C} > H_V$, de modo que puede aplicarse la teoría de perturbaciones para calcular las funciones de onda en cada uno de los estados. Como resultado, las soluciones al hamiltoniano del ion libre están caracterizadas por los números cuánticos n (número cuántico principal) y l (número cuántico de momento orbital) que, en el caso particular de los iones lantánidos Ln^{3+} , se corresponden con valores de $n = 4$ y $l = 3$, pertenecientes a electrones que se localizan en la capa 4f. Así, en virtud de las configuraciones electrónicas de esos iones, existe una gran cantidad de niveles electrónicos cuyo número viene definido por la ecuación 2.4.

$$\frac{(4l + 2)!}{n!(4l + 2 - n)!} = \frac{14!}{n!(14 - n)!} \quad \text{si } l = 3 \quad (2.4)$$

Para cada configuración electrónica, la interacción entre el momento magnético orbital y el momento magnético de espín va a provocar que los niveles de energía de los iones Ln^{3+} se desdoblen. De modo que los estados o niveles de energía resultantes pueden describirse a partir del esquema de acoplamiento LS o Russell-Saunders. Este esquema considera, en principio, la interacción entre los diferentes espines electrónicos, si, para dar lugar a un momento magnético angular de espín (S) y, después, los momentos angulares orbitales, l_i , cuya interacción genera un momento angular orbital total (L). Finalmente, la contribución de (S) y de (L) da origen al momento magnético angular total $J = L + S$ [28].

En el escenario descrito, para niveles que se encuentran cercanos, se define el término multiplicidad $(2S+1)$. Y de esta manera, los diferentes estados electrónicos correspondientes a un ion lantánido quedan definidos según el

multiplete $2S+1LJ$, que es denominado término espectroscópico, y que se compone de un total de $(2S+1) \cdot (2L+1)$ estados posibles donde S y L hacen referencia al momento angular de espín electrónico y el momento angular orbital, respectivamente. Así mismo, los valores de $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 \dots$ se designan con las letras $S, P, D, F, G, H, I, K, L$ [24].

Debido al acoplamiento entre el momento angular orbital y el momento angular de espín electrónico, los multipletes $2S+1LJ$ se encuentran, a su vez, degenerados y presentan un total de $(2J+1)$ microestados posibles, donde J es el momento angular total (suma de L y S) con valores que se encuentran comprendidos dentro del rango de $(L+S)$ a $(L-S)$ [28].

En el entorno de un ion lantánido localizado en una red anfitrión, también va a existir una distribución de carga asociada a los iones circundantes. Se generará así un campo eléctrico conocido como campo cristalino, que va a ejercer una fuerte influencia sobre la configuración electrónica de ese ion. En base a este fenómeno, se originarán nuevos multipletes, separados entre sí a una distancia proporcional al valor de J del nivel de energía más elevado. Y cada nivel J , que se encuentra desdoblado en niveles, puede desdoblarse nuevamente total o parcialmente, en base al efecto del campo externo creado por el entorno de iones circundantes constitutivos del sólido. Este desdoblamiento conduce a los estados denominados niveles de Stark que van a estar caracterizados por diferentes valores del número cuántico M . En la siguiente figura 2.4 quedan esquematizados los diferentes desdoblamientos descritos.

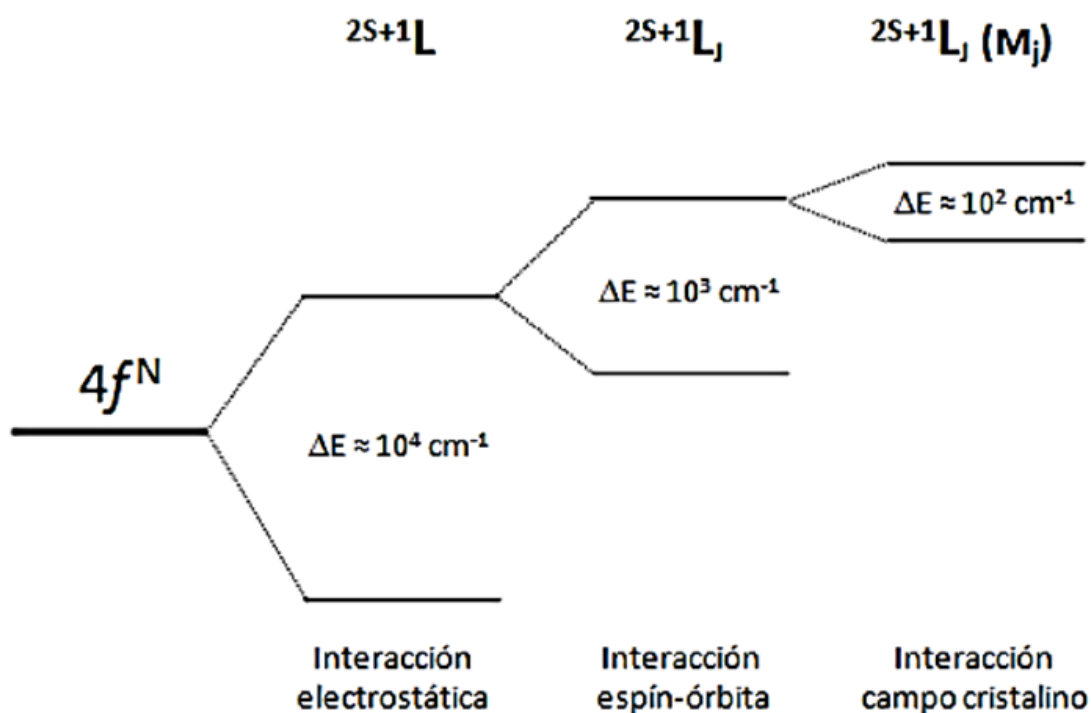


Figura 2. 4. Representación esquemática del desdoblamiento de niveles de energía de iones lantánidos.

Los electrones situados en orbitales 4f de los iones lantánidos están apantallados por las capas 5s y 5p y esto provoca que el efecto del campo cristalino sea muy débil. No obstante, aun siendo muy débil, al tratarse de un campo eléctrico externo, este efecto puede romper, aunque sea de modo parcial, la degeneración de los niveles Stark [28]. En este sentido cabe señalar que, cuanto más baja sea la simetría del campo del cristal, menos es la degeneración de los niveles. Así, para un valor de J entero las simetrías triclinica, monoclinica y ortorrómbica suprimen completamente la degeneración de los multipletes. En relación con los niveles Stark, para J entero van a ser no degenerados; mientras que para J semienteros son doblemente degenerados.

Cuando se estudia la luminiscencia de los iones lantánidos se observa que no todas las transiciones entre los diferentes estados se encuentran permitidas, existen unas reglas de selección que limitan su número. El estudio de las probabilidades y de la relación de intensidad de las diferentes transiciones posibles fue realizado simultáneamente, aunque de forma independiente por Judd y Ofelt [31, 32].

La teoría de Judd-Ofelt [33] considera que, como resultado de la interacción entre el ion y el campo cristalino, puede tener lugar la mezcla de estados $4f$ que poseen una paridad dada, con estados de distinta paridad. Quiere esto decir que el campo cristalino podría tratarse como una perturbación de primer orden, que da lugar a una mezcla de estados de paridad distinta. Para que esto ocurra, el grupo de simetría generado en el entorno del ion no debe tener centro de inversión, o si lo tiene, los fotones de la red con una paridad pueden mezclar también las funciones de onda de niveles $f-f$ con niveles $f-d$, aunque de manera menos intensa, ya que esto constituye una perturbación de segundo orden. Esta mezcla de estados, aunque no modifica su posición energética, provoca que las paridades del estado inicial y final sean opuestas y la transición sea producida por un mecanismo del tipo dipolo eléctrico.

Este tratamiento de mezcla de paridad, debida a la perturbación del campo cristalino, conduce a reglas de selección diferentes para las transiciones $f-f$ que son debidas a: momentos dipolo eléctrico (ED), dipolo magnético (MD) y cuadripolar eléctrico (QE). Estas reglas de selección se resumen en la tabla 2.1. Cabe señalar que las transiciones MD y QE son mucho menos intensas (del orden de 10^5 y 10^8 veces) que las ED.

Tabla 2. 1. Tipos de transiciones f-f.

Tipo de transición	Paridad	ΔS	ΔL	$\Delta J^{(*)}$
ED	Opuesta	0	≤ 6	≤ 6 (2, 4, 6 si $J'=0$)
MD	Misma	0	0	0, ± 1
EQ	Misma	0	0, ± 1 , ± 2	0, ± 1 , ± 2

2.4.1. Transiciones 4f-4f

En los lantánidos las transiciones electrónicas más probables tienen lugar entre los diferentes estados 4f de un mismo átomo. Esto es debido a que estos estados están parcialmente ocupados; aunque también es probable observar transiciones mucho más energéticas 4f-5d. Como las energías requeridas para que un electrón pase de un nivel a otro, se encuentran en el rango de la luz visible, las transiciones 4f-4f pueden ocurrir tras la absorción o emisión de luz correspondiente al visible, e incluso, en ciertos casos también es posible que las transiciones se lleven a cabo utilizando radiaciones pertenecientes al infrarrojo o ultravioleta cercano [28].

2.4.2. Transiciones 4f-5d y de transferencia de carga

La promoción de un electrón de la capa 4f a la capa 5d está permitida por paridad. Estas transiciones 4f-5d son más anchas que las transiciones f-f y su energía depende, en gran medida, del entorno cristalino del ion, ya que los orbitales 5d son externos e interactúan directamente con los orbitales del entorno. Las transiciones de transferencia de carga también se encuentran permitidas y dependen, al igual que las transiciones 4f-5d, del entorno cristalino [28].

2.4.3. Nanocompositos luminiscentes

Es conocido que las nanopartículas luminiscentes, generalmente presentan defectos superficiales, que provocan una disminución de la luminiscencia por pérdida de energía no radiativa. El recubrimiento de la superficie con una capa ópticamente inerte permite esa minimización y se generan de ese modo, materiales compuestos o compositos luminiscentes.

Con base en su amplio potencial de aplicación en optoelectrónica y biotecnología [34]. Los nanocompositos también son objeto de interés por parte de la comunidad científica. Estos nanocompositos se encuentran constituidos por un núcleo o Core del material luminiscente y una cascara o Shell de algún otro material que puede ser orgánico o inorgánico [35]. Cabe señalar que las propiedades ópticas y las aplicaciones de los nanocompositos luminiscentes difieren de forma clara, con respecto a las que presentan los materiales luminiscentes no recubiertos [36].

Algunos compuestos basados en silicio se utilizan como material de recubrimiento debido a sus propiedades, siendo el SiO_2 uno de los compuestos más comunes. En este trabajo se propone el uso del oxicarbonuro de silicio SiOC debido a sus propiedades, las cuales pueden ser apropiadas para desempeñar esta función. Tales como alta estabilidad mecánica, térmica y mecánica. Además, presenta un índice de refracción variable según el contenido de carbono y baja constante dieléctrica.

2.5. Método de crecimiento

2.5.1. Técnica Cat-CVD

Chemical vapour deposition (CVD) es una técnica bien establecida en el desarrollo de materiales sólidos, generalmente películas delgadas sobre algún sustrato. CVD tiene un mecanismo de reacción complejo comparado con otras técnicas de depósito de películas delgadas como *Physical vapour deposition* (PVD). En la técnica CVD los vapores químicos de precursores volátiles se descomponen y forman radicales y productos. Las propiedades del producto sólido dependen de las reacciones entre los radicales producidos, porcentaje de radicales diferentes, etc., lo cual además depende de la cinética, mecanismos de difusión, termodinámica, etc [37].

Existen diversas versiones disponibles de CVD, tales como: Plasma Enhanced CVD (PECVD), Thermal CVD (TCVD), Metal-organic CVD (MOCVD), Catalytic CVD. Cabe mencionar que cualquier técnica CVD disponible tiene sus propias ventajas y desventajas en el desarrollo del producto final [37].

Entre las diferentes variables CVD, PECVD es ampliamente usado en la industria de la electrónica. Es razonable comparar una técnica relativamente sencilla y económica como Cat-CVD con la ampliamente usada PECVD [37]. Debido a la vulnerabilidad de algunas películas delgadas, el mayor reto surge cuando con PECVD las películas están expuestas a plasma [37].

2.5.2. Ventajas del sistema Cat-CVD

- No hay daño por plasma.
- Las moléculas del gas fuente se pueden descomponer a diferentes presiones de gas.
- Debido a que no hay aislantes especiales en los electrodos, el sistema mecánico para la producción de masa se puede instalar fácilmente en el porta-sustratos. El costo del aparato se puede reducir significativamente debido a su simple estructura.
- Se evita la aparición de descargas luminosas anómalas. Las películas se pueden depositar uniformemente sobre muestras con varias formas, incluyendo bordes afilados.
- Se pueden realizar depósitos en áreas extensas, simplemente expandiendo el área abarcada con alambres catalizadores. Además, cuando dichos alambres cuelgan verticalmente, las películas se pueden depositar sobre ambos lados del catalizador y la productividad se duplica.
- La eficiencia de uso del gas fuente es de cinco a diez veces más alta que para la de un CVD convencional.

2.5.3. Mecanismo de reacción en Cat-CVD

El proceso de depósito completo de un Cat-CVD se puede separar en tres principales procesos:

- Disociación de las moléculas de gas en la superficie del filamento.
- Reacciones secundarias entre filamento y sustrato.
- Nucleación y desarrollo de película en la superficie del sustrato.

La calidad y propiedades de las películas dependen de los parámetros de depósito, tales como: Temperatura de sustrato, temperatura de filamento, distancia de filamento a sustrato, presión de vacío en la cámara de reacción y el material del filamento [37].

Referencias capítulo 2

- [1] Tengattini, A. (2013). Erbium and Silicon Nanocrystals based Light Emitting Devices for lightwave circuits (Doctoral dissertation, University of Trento).
- [2] Boyraz, O., & Jalali, B. (2004). Demonstration of a silicon Raman laser. *Optics express*, 12(21), 5269-5273.
- [3] Fojtik, A., Valenta, J., Pelant, I., Kalal, M., & Fiala, P. (2007). On the road to silicon-nanoparticle laser. *Journal of materials processing technology*, 181(1-3), 88-92.
- [4] Canham, L. T. (1990). Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied physics letters*, 57(10), 1046-1048.
- [5] Chen, X., Uttamchandani, D., Trager-Cowan, C., & O'donnell, K. P. (1993). Luminescence from porous silicon. *Semiconductor science and technology*, 8(1), 92.
- [6] Colombo, P., Hellmann, J. R., & Shelleman, D. L. (2002). Thermal shock behavior of silicon oxycarbide foams. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(9), 2306-2312.
- [7] Pantano, C. G., Singh, A. K., & Zhang, H. (1999). Silicon oxycarbide glasses. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 14(1), 7-25.
- [8] Scarmi, A., Sorarù, G. D., & Raj, R. (2005). The role of carbon in unexpected visco (an) elastic behavior of amorphous silicon oxycarbide above 1273 K. *Journal of non-crystalline solids*, 351(27-29), 2238-2243.
- [9] Sorarù, G. D., Modena, S., Guadagnino, E., Colombo, P., Egan, J., & Pantano, C. (2002). Chemical durability of silicon oxycarbide glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(6), 1529-1536.

[10] Ross, A. D., & Gleason, K. K. (2005). Effects of condensation reactions on the structural, mechanical, and electrical properties of plasma-deposited organosilicon thin films from octamethylcyclotetrasiloxane. *Journal of applied physics*, 97(11), 113707.

[11] Soraru, G. D. (1994). Silicon oxycarbide glasses from gels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2(1-3), 843-848.

[12] Shevchuk, S. L., & Maishev, Y. P. (2005). Silicon oxycarbide thin films deposited from vinyltrimethoxysilane ion beams. *Thin Solid Films*, 492(1-2), 114-117.

[13] Miyazaki, H. (2008). Structure and optical properties of silicon oxycarbide films deposited by reactive RF magnetron sputtering using a SiC target. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(11R), 8287.

[14] Ding, Y., & Shirai, H. (2009). White light emission from silicon oxycarbide films prepared by using atmospheric pressure microplasma jet. *Journal of Applied Physics*, 105(4), 043515.

[15] Loboda, M. J., & Seifferly, J. A. (2000). U.S. Patent No. 6,159,871. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[16] Lee, S. G., Yoshie, T., Sudo, Y., Soda, E., Yoneda, K., Yoon, B. U., ... & Nasuno, T. (2004, June). PECVD low-k SiOC ($k= 2.8$) as a cap layer for 200nm pitch Cu interconnect using porous low-k dielectrics ($k= 2.3$). In *Proceedings of the IEEE 2004 International Interconnect Technology Conference (IEEE Cat. No. 04TH8729)* (pp. 63-65). IEEE.

[17] Miyazaki, H. (2008). Structure and optical properties of silicon oxycarbide films deposited by reactive RF magnetron sputtering using a SiC target. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(11R), 8287.

[18] Ding, Y., Shirai, H., & He, D. (2011). White light emission and electrical properties of silicon oxycarbide-based metal–oxide–semiconductor diode. *Thin Solid Films*, 519(8), 2513-2515.

[19] Wang, H. (2011). First-Principles Investigations on Europium Monoxide (Doctoral dissertation).

[20] Havaux, D. (2014). Photochemical recovery of europium from rare earth mixtures (Doctoral dissertation).

[21] Liu, G., & Jacquier, B. (Eds.). (2006). Spectroscopic properties of rare earths in optical materials (Vol. 83). Springer Science & Business Media.

[22] Becker, P. M., Olsson, A. A., & Simpson, J. R. (1999). Erbium-doped fiber amplifiers: fundamentals and technology. Elsevier.

[23] Zervas, M. (1995). Erbium-doped fiber amplifiers: principles and applications, Emmanuel Desurvire, Wiley, New York, 1994. 770pp. ISBN 0-471-58977-2. Physics Today, 48(2), 56.

[24] Chen, X., Liu, Y., & Tu, D. (2016). Lanthanide-doped luminescent nanomaterials. Springer-Verlag Berlin An.

[25] Shinde, K. N., Dhoble, S. J., Swart, H. C., & Park, K. (2012). Phosphate phosphors for solid-state lighting. Springer Science & Business Media.

[26] Hänninen, P., & Härmä, H. (Eds.). (2011). Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects (Vol. 7). Springer Science & Business Media.

[27] Solé, J., Bausa, L., & Jaque, D. (2005). An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. John Wiley & Sons.

[28] Henderson, B., & Imbusch, G. F. (2006). Optical spectroscopy of inorganic solids (Vol. 44). Oxford University Press.

[29] Blasse, G., & Grabmaier, B. C. (1994). How does a luminescent material absorb its excitation energy?. In Luminescent materials (pp. 10-32). Springer, Berlin, Heidelberg.

[30] Huang, Z., Feng, J., & Pan, W. (2012). Theoretical investigations of the physical properties of zircon-type YVO₄. *Journal of Solid State Chemistry*, 185, 42-48.

[31] Judd, B. R. (1962). Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical review*, 127(3), 750.

[32] Ofelt, G. S. (1962). Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *The journal of chemical physics*, 37(3), 511-520.

[33] Walsh, B. M. (2006). Judd-Ofelt theory: principles and practices. In *Advances in spectroscopy for lasers and sensing* (pp. 403-433). Springer, Dordrecht.

[34] Liu, B., Li, C., Yang, D., Hou, Z., Ma, P. A., Cheng, Z., ... & Lin, J. (2014). Upconversion-Luminescent Core/Mesoporous-Silica-Shell-Structured β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺@ SiO₂@ mSiO₂ Composite Nanospheres: Fabrication and Drug-Storage/Release Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014(11), 1906-1913.

[35] Liu, L., Tang, C., Zhang, Y., Zang, C., Zhang, D., Xiao, H., ... & Bao, Z. (2014). Influence of SiO₂ coating on morphology, phase and upconversion luminescence properties of NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ submicrocubes during annealing. *Journal of alloys and compounds*, 591, 320-325.

[36] Ding, Y., Zhang, X., Gao, H., Xu, S., Wei, C., & Zhao, Y. (2014). Plasmonic enhanced upconversion luminescence of β -NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺ with Ag@ SiO₂ core-shell nanoparticles. *Journal of luminescence*, 147, 72-76.

[37] Matsumura, H., Umemoto, H., Gleason, K. K., & Schropp, R. E. I. (2019). *Catalytic chemical vapor deposition*. Wiley-vch, Germany.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El depósito de películas mediante la técnica Cat-CVD requiere establecer ciertos parámetros según el material que se pretende obtener. Un diseño adecuado del sistema, así como una elección correcta de precursores son de suma importancia, ya que tienen una influencia determinante en las propiedades del material que se va a obtener. Factores como vacío en la cámara de reacción, temperatura filamento, tipos de sustratos, distancia entre filamento-sustrato y gas de arrastre deben ser analizados minuciosamente para que los depósitos se lleven a cabo de manera apropiada.

En este capítulo se presenta una descripción detallada del desarrollo experimental empleado para depositar películas de oxicarbono de silicio con incorporación de europio y/o erbio mediante la técnica Cat-CVD.

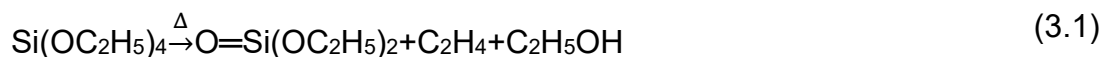
3.1. Depósito de películas de oxicarbono de silicio con incorporación de europio

Se depositaron películas de oxicarbono de silicio con incorporación de europio por medio de la técnica Cat-CVD usando TEOS y Eu_2O_3 como reactivos. Se usaron diferentes soluciones para preparar las muestras. Se utilizó Eu_2O_3 como soluto, la cantidad incorporada varió entre 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 g. Como solvente se

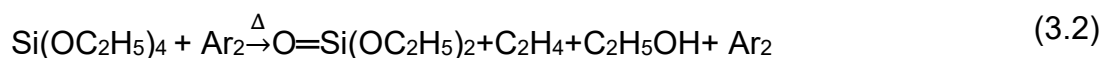
utilizó 25 ml de TEOS en todas las soluciones. El proceso de depósito se realizó en una cámara de reacción en vacío, con una presión base de 14 KPa. Se usó argón como gas de arrastre con un flujo de 40 sccm. Según reportes, el uso de flujo controlado de argón durante el proceso de depósito puede contribuir a evitar la reacción directa de oxígeno sobre la superficie del filamento [1]. Si el contenido de argón es más activo que el oxígeno, puede haber reducción en la interacción directa de oxígeno [2]. Las películas delgadas fueron depositadas sobre sustratos de silicio tipo p con un espesor de 279 ± 20 μm y una resistividad de 1-10 Ωcm . Los sustratos se limpiaron siguiendo la metodología *Radio Corporation of America* (RCA) 1 and 2 [3, 4].

Para realizar el proceso de depósito, una solución de TEOS con Eu_2O_3 se vertió en un matraz de dos bocas, una de las cuales estaba conectada a un tanque de gas de argón de ultra alta pureza y la otra a la cámara de reacción del sistema Cat-CVD como se muestra en la figura 3.1. Se permitió la entrada de flujo de argón en el matraz para burbujear a través del líquido. De este modo, las burbujas de moléculas del gas crecen, se asocian y fluyen hacia la interfaz líquido-gas, las cuales subsecuentemente pasan a fase gaseosa. El gas obtenido se libera hacia la cámara de reacción y se disocia cuando pasa a través de un filamento de tungsteno caliente, el cual funciona como catalizador. Un diagrama de los componentes usados dentro de la cámara de reacción se muestra en la figura 3.2. Durante el proceso de depósito, el filamento alcanza una temperatura de aproximadamente 1800 °C. Las moléculas de TEOS y Eu_2O_3 en fase gaseosa se disocian al interactuar con las paredes del filamento. El control de temperatura se llevó a cabo variando el voltaje de alimentación del filamento, usando un VARIAC (*Variable Alternating Current Transformer*). Un diagrama de flujo de todo el proceso se muestra en la fig. 3.3. La temperatura del filamento se monitoreó con un detector IR, modelo Omega OS524E a través de la ventana de la cámara de reacción. La cinética de crecimiento del TEOS a altas temperaturas ocurre según la ecuación química 3.1 propuesta por Coltrin *et al.* (2000) [5]. La tabla 3.1 muestra las soluciones empleadas para el depósito de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio. En

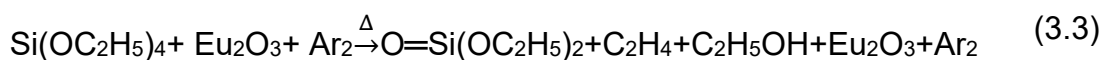
promedio se depositaron diez películas por cada solución empleada durante el proceso de depósito. Se muestra el contenido del soluto y el solvente utilizados, así como sus molaridades. Cabe resaltar que durante el desarrollo experimental diversos parámetros para el depósito de películas se optimizaron. La distancia entre filamento y sustrato se mantuvo fija en 2 cm. La temperatura de filamento fue de 1800 °C.



Si agregamos Ar₂



Si agregamos Eu₂O₃



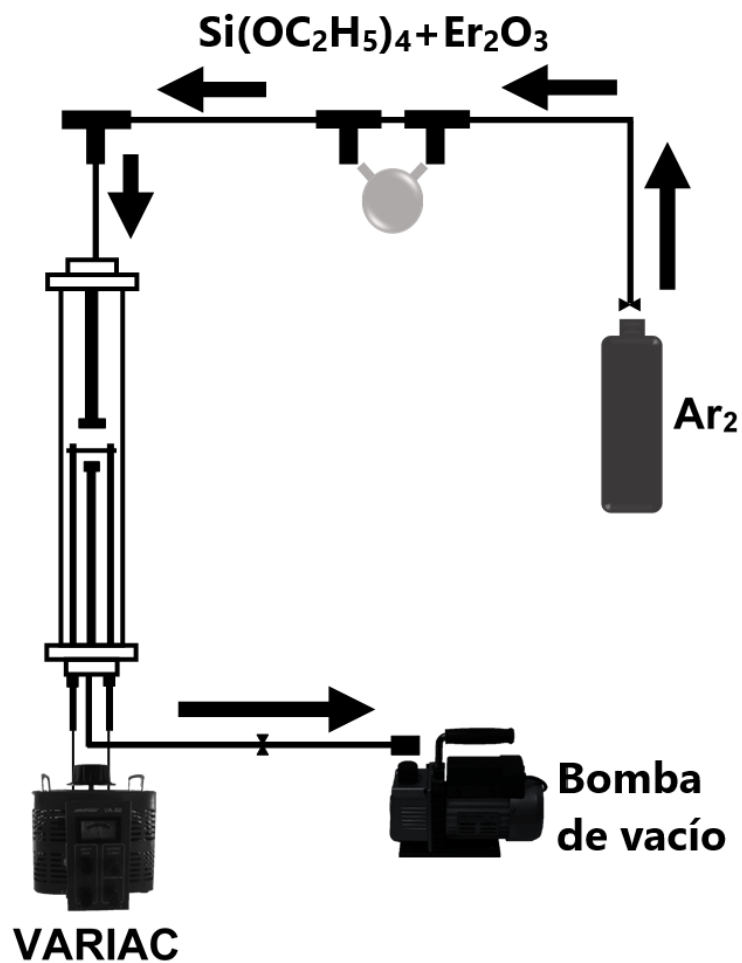


Figura 3. 1. Diagrama representativo de los componentes del sistema Cat-CVD.

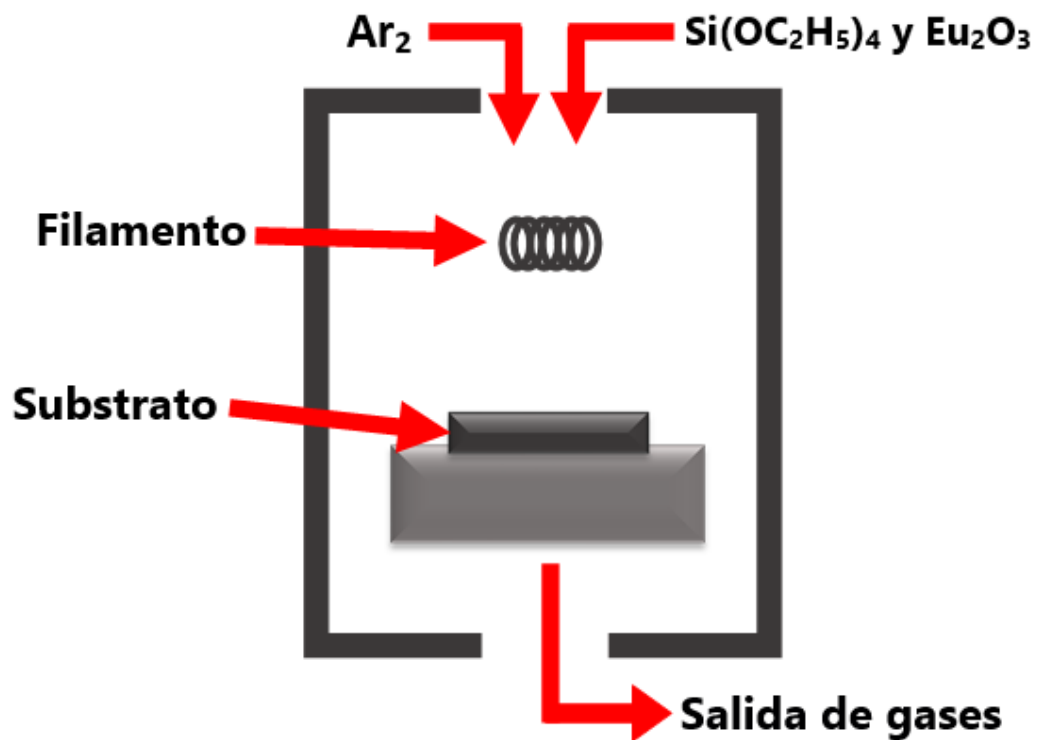


Figura 3. 2. Diagrama esquemático de los componentes utilizados dentro de la cámara de reacción del sistema Cat-CVD.

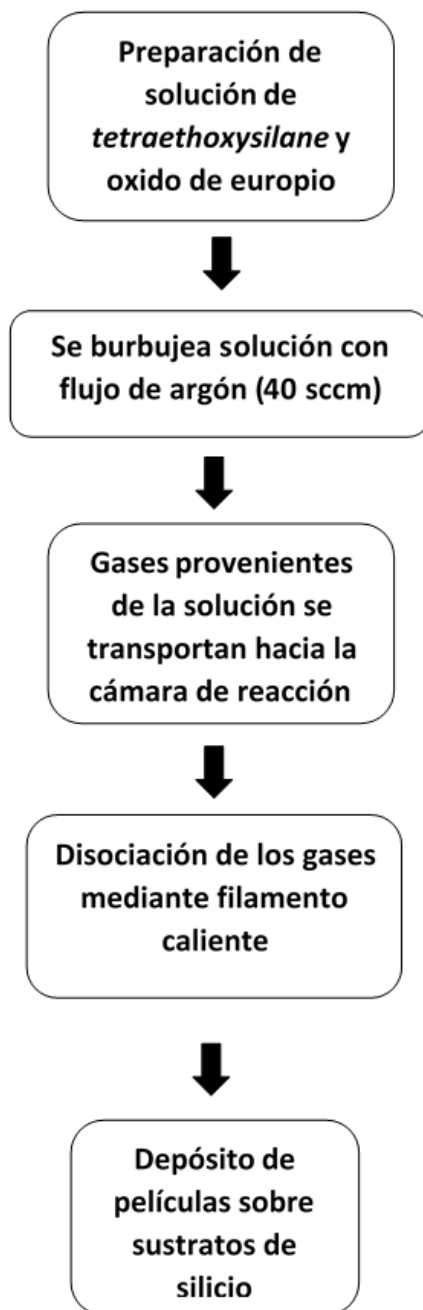


Figura 3. 3. Diagrama de flujo del proceso para obtener películas de oxicarburo de silicio con incorporación de europio mediante la técnica Cat-CVD.

Tabla 3. 1. Soluciones utilizadas para depositar películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio.

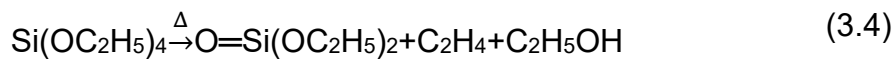
Solución	Soluto	Solvente	Molaridad
1	0.0 g Eu_2O_3	25 ml TEOS	0.00 mol/L
2	0.5 g Eu_2O_3	25 ml TEOS	0.05 mol/L
3	1.0 g Eu_2O_3	25 ml TEOS	0.11 mol/L
4	1.5 g Eu_2O_3	25 ml TEOS	0.17 mol/L
5	2.0 g Eu_2O_3	25 ml TEOS	0.22 mol/L

3.2. Depósito de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio

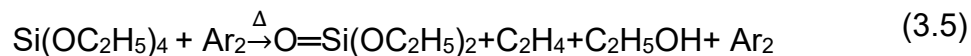
También se depositaron películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio por medio de la técnica Cat-CVD usando TEOS y Er_2O_3 como reactivos. Se llevó a cabo un proceso similar al reportado en la sección 3.1. Se usaron diferentes soluciones para preparar las muestras. La cantidad de Er_2O_3 varió entre 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 g, para su uso como soluto. Se agregaron 25 ml de TEOS como solvente en todas las soluciones. El proceso se realizó en un sistema Cat-CVD con una cámara de depósito en vacío a una presión base de 14 KPa. Se usó argón como gas de arrastre con un flujo de 40 sccm. Las películas delgadas fueron depositadas sobre sustratos de silicio tipo p con un espesor de $279 \pm 20 \mu\text{m}$ y una resistividad de 1-10 Ωcm . Los sustratos se limpiaron siguiendo la metodología RCA 1 and 2 [3, 4].

Para realizar el proceso de depósito, una solución de TEOS con Er_2O_3 se vertió en un matraz de dos bocas, una de las cuales estaba conectada a un tanque de gas de argón de ultra alta pureza y la otra a la cámara de reacción del sistema Cat-CVD. Se permitió la entrada de flujo de argón en el matraz para burbujear a través del líquido. El gas que contiene moléculas de TEOS y Er_2O_3 se libera hacia la cámara de reacción y se disocia usando un filamento de tungsteno

caliente, el cual funciona como catalizador. Un diagrama de los componentes usados dentro de la cámara de reacción se muestra en la figura 3.4. El control de temperatura se llevó a cabo variando el voltaje de alimentación del filamento, usando un VARIAC (*Variable Alternating Current Transformer*). Un diagrama de flujo de todo el proceso se muestra en la fig. 3.5. La temperatura del filamento se monitoreó con un detector IR, modelo Omega OS524E a través de la ventana de la cámara. Usando el filamento de tungsteno caliente se disociaron las moléculas de TEOS y Er_2O_3 en fase gaseosa. La cinética de crecimiento del TEOS a altas temperaturas ocurre según la ecuación 3.4 propuesta por *Coltrin et al.* (2000) [5]. La tabla 3.2 muestra las soluciones utilizadas para obtener las películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio. Se muestran los contenidos de soluto y solvente utilizados, así como las molaridades de cada solución.



Si agregamos Ar_2



Si agregamos Er_2O_3

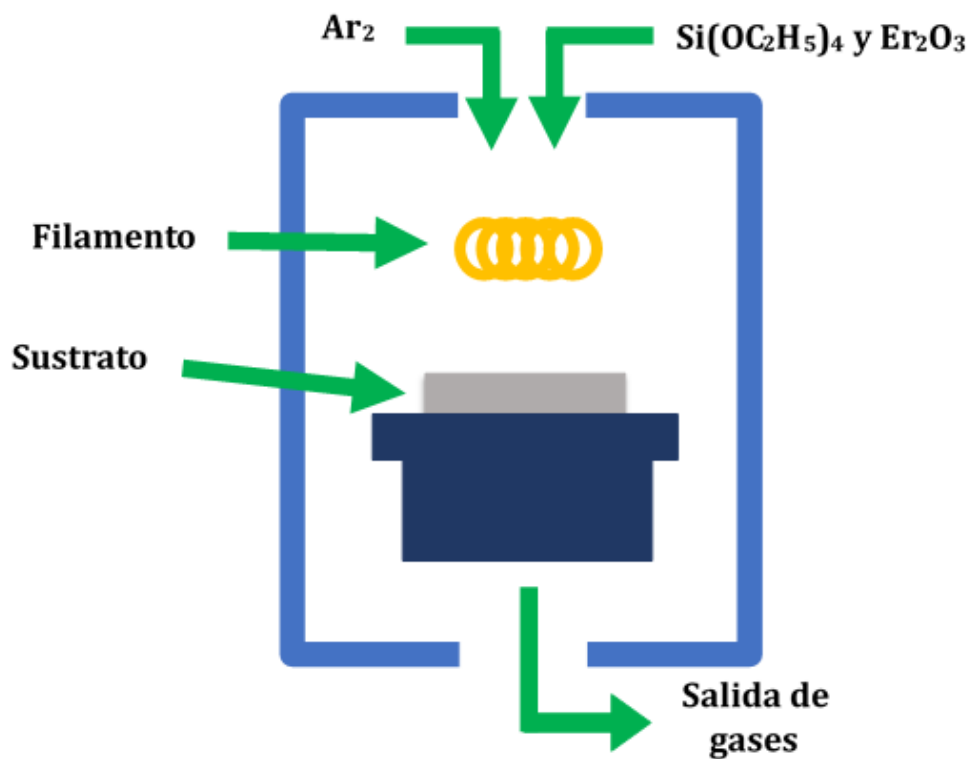
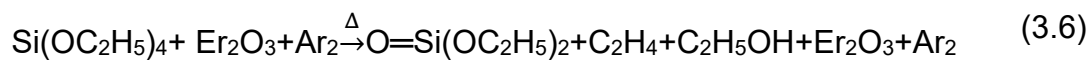


Figura 3. 4. Diagrama de los componentes internos del sistema Cat-CVD.

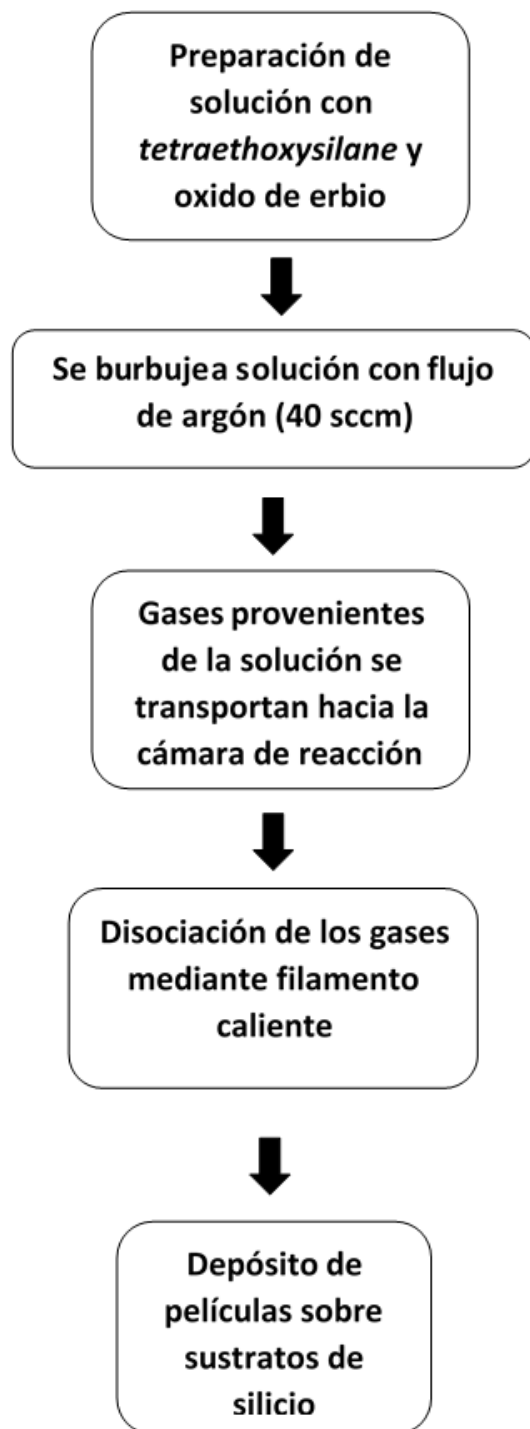


Figura 3. 5. Diagrama de flujo para el depósito de películas de oxicarbono de silicio con incorporación de erbio mediante la técnica Cat-CVD.

Tabla 3. 2. Soluciones utilizadas para depositar películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio.

Solución	Soluto	Solvente	Molaridad
1	0.0 g Er ₂ O ₃	25 ml TEOS	0.00 mol/L
2	0.5 g Er ₂ O ₃	25 ml TEOS	0.05 mol/L
3	1.0 g Er ₂ O ₃	25 ml TEOS	0.10 mol/L
4	1.5 g Er ₂ O ₃	25 ml TEOS	0.15 mol/L
5	2.0 g Er ₂ O ₃	25 ml TEOS	0.20 mol/L

3. 3. Técnicas de caracterización

3.3.1. Difracción de rayos X

Los electrones en un átomo pueden dispersar las ondas electromagnéticas coherentemente. De este modo, podemos considerar cada átomo como un dispersor puntual coherente de ondas. Los átomos en un cristal están ordenados en un arreglo periódico y por lo tanto pueden difractar ondas electromagnéticas con una longitud de onda correspondiente a los rayos X. Un arreglo regular de átomos produce un arreglo regular de ondas esféricas. Estas ondas se cancelan unas a otras en la mayoría de las direcciones en lo que se conoce como interferencia destructiva [6]. Las ondas se agregan mediante interferencia constructiva en pocas direcciones específicas determinadas mediante la ley de Bragg que se muestra en la ecuación 3.7:

$$N\lambda=2dsen\theta \quad (3.7)$$

Donde d es el espacio entre planos de difracción, θ es al ángulo incidente, n es un número entero y λ es la longitud de onda del haz incidente. De este modo la posición y los picos de difracción dependen directamente de la distancia entre planos de difracción. Cada material presenta una estructura cristalográfica característica y por lo tanto genera un patrón de difracción único. La figura 3.6 muestra una representación esquemática de la ley de Bragg.

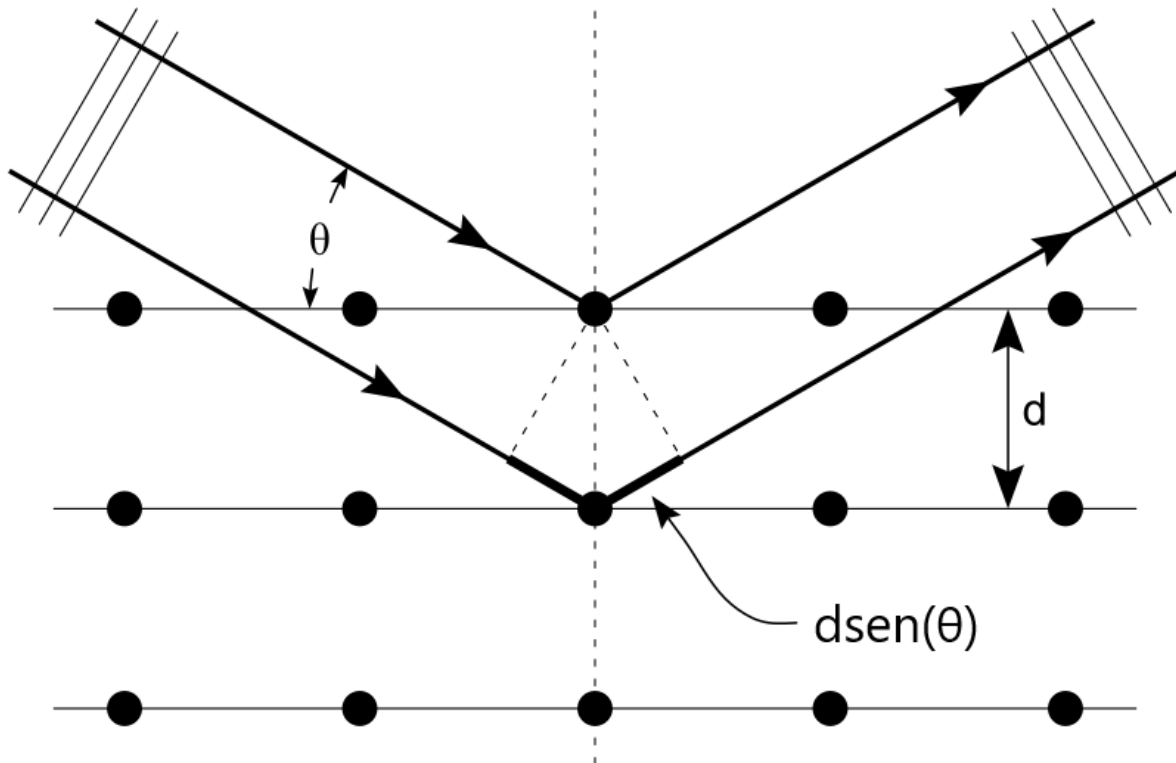


Figura 3. 6. Representación esquemática de la ley de Bragg.

3.3.2. Microscopía electrónica de barrido

Se realizó análisis FE-SEM (Field Effect scanning electron microscopy) para las películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio y erbio en un equipo FE-SEM Auriga 3916, usando un voltaje de operación de 1 KV.

Un microscopio de electrones de barrido es un tipo de microscopio que produce imágenes de una muestra, escaneando la superficie con un haz focalizado de electrones. Dichos electrones interactúan con átomos, produciendo varias

señales que contienen información sobre la topografía y composición de la muestra. El haz de electrones es escaneado en un patrón de mapa de bits y la posición del haz se combina con la intensidad de la señal detectada para producir una imagen. Los electrones secundarios emitidos por átomos excitados por un haz de electrones son detectados usando un detector que generalmente es Everhart–Thornley. El número de electrones secundarios que pueden ser detectados y la señal de intensidad dependen de la topografía del espécimen [7].

La señal usada por un equipo SEM para producir una imagen resulta de interacciones de un haz de electrones con átomos a diferentes profundidades dentro de la muestra. Durante la interacción del haz de electrones se producen varios tipos de señales, incluyendo electrones secundarios, electrones retro dispersados, rayos X característicos catodoluminiscencia y electrones transmitidos. Los electrones secundarios tienen energías del orden de 50 eV, lo cual limita su camino libre medio en materia sólida. La señal de los electrones secundarios tiende a ser altamente localizada en el punto de impacto del haz de electrón primario [6]. La figura 3.7 muestra un diagrama de los componentes del equipo SEM.

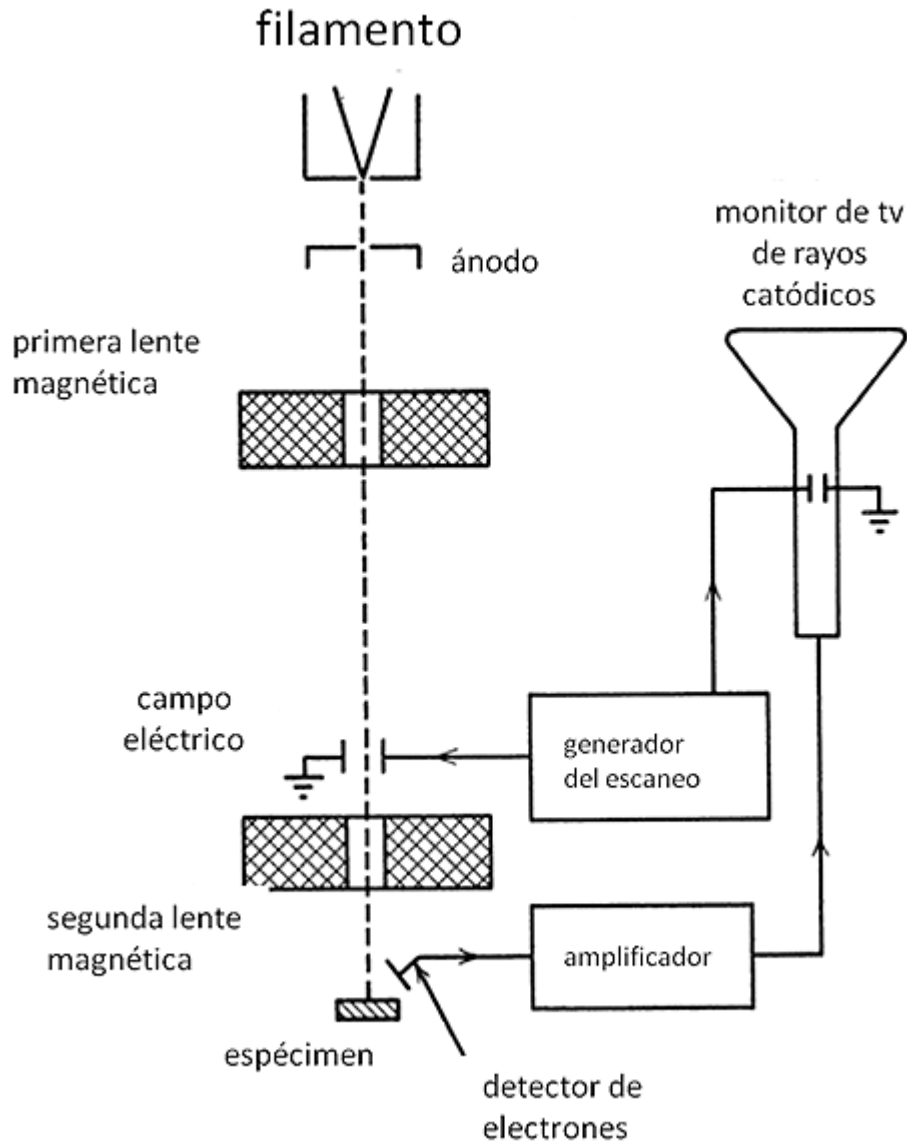


Figura 3. 7. Diagrama simplificado de los componentes de un equipo SEM.

3.3.3. Espectroscopía de energía dispersiva

Además, se realizaron mediciones EDS (*Energy dispersive spectroscopy*) con el mismo equipo FE-SEM Auriga 3916 con un rango de aceleración de voltaje de 1-3 KeV.

Espectroscopia de energía dispersiva es una técnica usada para realizar análisis elemental o caracterización química de una muestra. Consiste en la

interacción de una fuente de excitación de rayos X con una muestra. Realizar dicho análisis es posible debido al principio fundamental de que cada elemento químico tiene una estructura atómica única permitiendo así, un espectro de emisión electromagnético característico. La posición de los picos se puede predecir mediante la ley de Moseley [8].

Para estimular la emisión de rayos X característicos de un espécimen, se focaliza un haz de electrones en una muestra. En un estado no excitado, los átomos dentro de la muestra contienen electrones en estado estacionario. El haz incidente excita un electrón de los orbitales internos, expulsándolo del orbital y creando así un hueco donde se encontraba el electrón. Un electrón localizado en un nivel de energía más alto, llena el hueco y la diferencia en energía entre los orbitales se libera en forma de rayos X. La energía de los rayos X emitidos se mide con un espectrómetro de energía dispersiva. Cuando la energía de los rayos X emitidos coincide con la energía característica de la diferencia en energía entre los dos orbitales y la estructura atómica de algún elemento de la tabla periódica, la técnica EDS permite determinar la composición elemental de la muestra [8]. La figura 3.8 muestra un esquema descriptivo de cómo se lleva a cabo la formación de rayos X característicos.

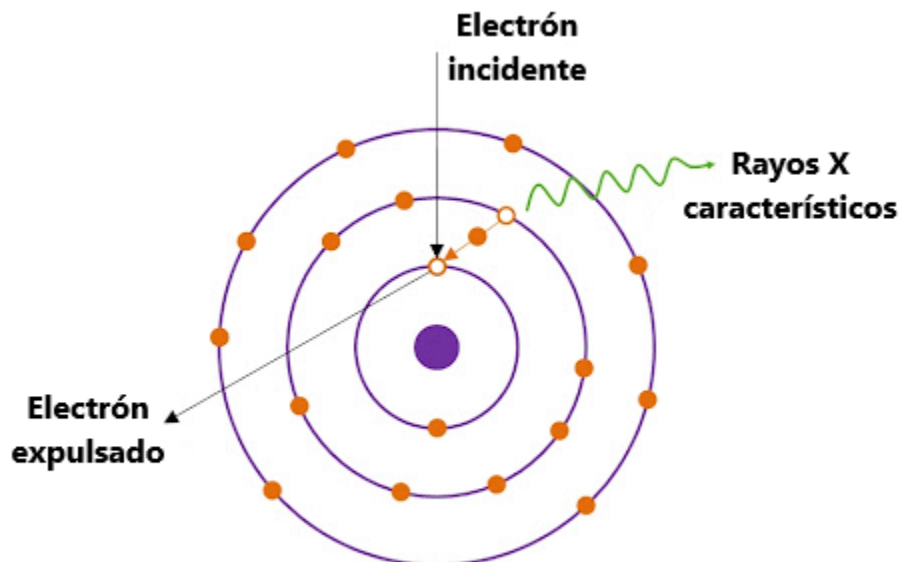


Figura 3. 8. Esquema descriptivo de la formación de rayos X característicos.

3.3.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Se realizaron mediciones FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectrscopy*) usando un equipo Bruker Vector 22 con un rango de número de onda de 4000-400 cm^{-1} .

Espectroscopia por infrarrojo es la medida de la interacción de radiación electromagnética en el rango infrarrojo con la materia, la cual se puede llevar a cabo mediante absorción, emisión o reflexión. Se usa para identificar sustancias químicas y grupos funcionales en forma sólida, líquida o gaseosa. La técnica se lleva a cabo con un instrumento llamado espectrómetro de infrarrojo, el cual produce un espectro en el rango infrarrojo [9].

La espectroscopia en infrarrojo aprovecha el hecho de que las moléculas absorben ondas con ciertas frecuencias dependiendo de las características de su estructura atómica. Estas absorciones ocurren a ciertas frecuencias de resonancia. Dichas frecuencias de resonancia son las frecuencias de radiación absorbida que igualan las frecuencias vibracionales de los átomos en las moléculas [9]. Por otra

parte, la transformada de Fourier es una transformada matemática que descompone funciones que dependen del espacio o tiempo en funciones que dependen de la frecuencia espacial o temporal. La figura 3.9 muestra un esquema del interferómetro de Michelson usado para la modulación de señal en espectroscopia FTIR.

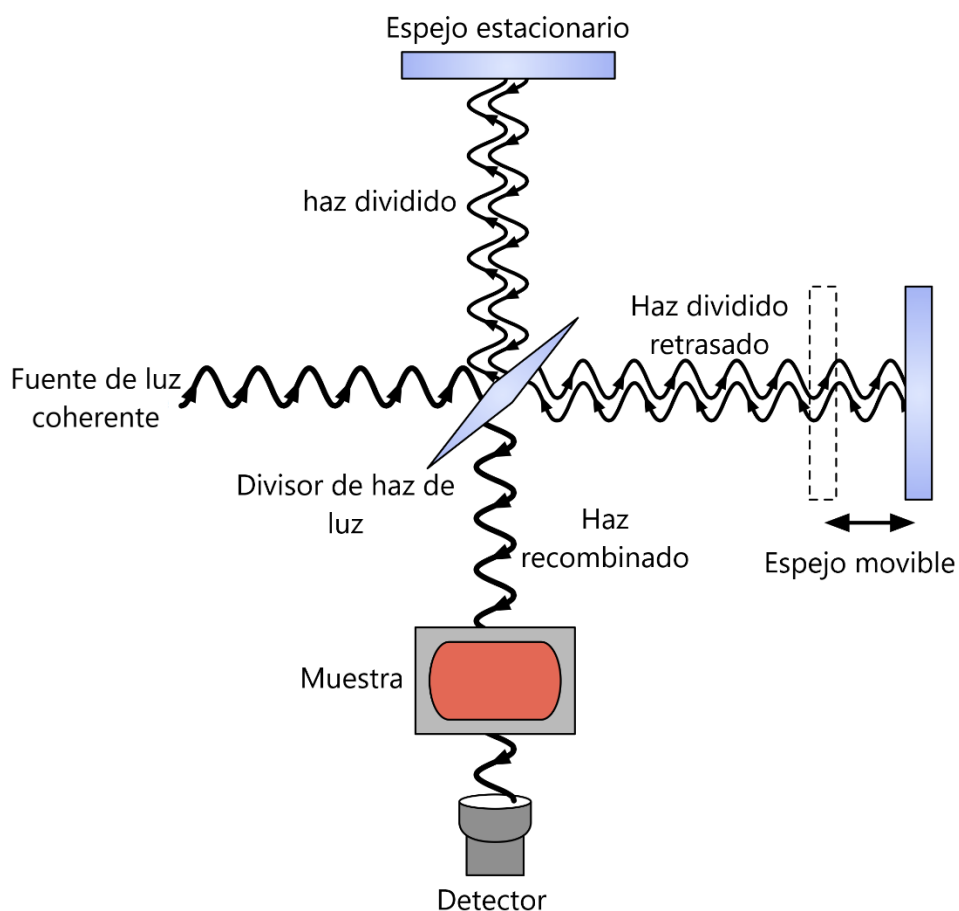


Figura 3. 9. Interferómetro de Michelson para la modulación de señal en espectroscopia FTIR.

3.3.5. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

Se realizaron mediciones XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) usando un equipo XPS escalab 250 Xi thermofisher con un haz de 15-20 KV.

Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X es una técnica cuantitativa sensible en la superficie las muestras. Se basa en el efecto fotoeléctrico que puede identificar elementos químicos que existen dentro de un material o están cubriendo su superficie, así como sus estados químicos y estructura electrónica. Esta técnica no sólo muestra los elementos que están presentes en el material analizado, sino que además da información sobre con qué elementos están enlazados. Esta técnica puede mostrar un perfil lineal de la composición elemental a través de la superficie o un perfil de profundidad cuando se usa junto con la técnica *ion beam etching* [10].

XPS pertenece a la familia de espectroscopias de fotoemisión, en la cual, los espectros se obtienen por medio de irradiar un material con un haz de rayos X. Las propiedades del material se infieren de la medición de la energía cinética y el número de electrones expulsados [10].

La técnica XPS detecta todos los elementos químicos a excepción de hidrogeno y helio. El límite de detección está en el rango de partes por mil, sin embargo, también es posible conseguir partes por millón con largos tiempos de colección. La figura 3.10 muestra un esquema descriptivo del proceso de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.

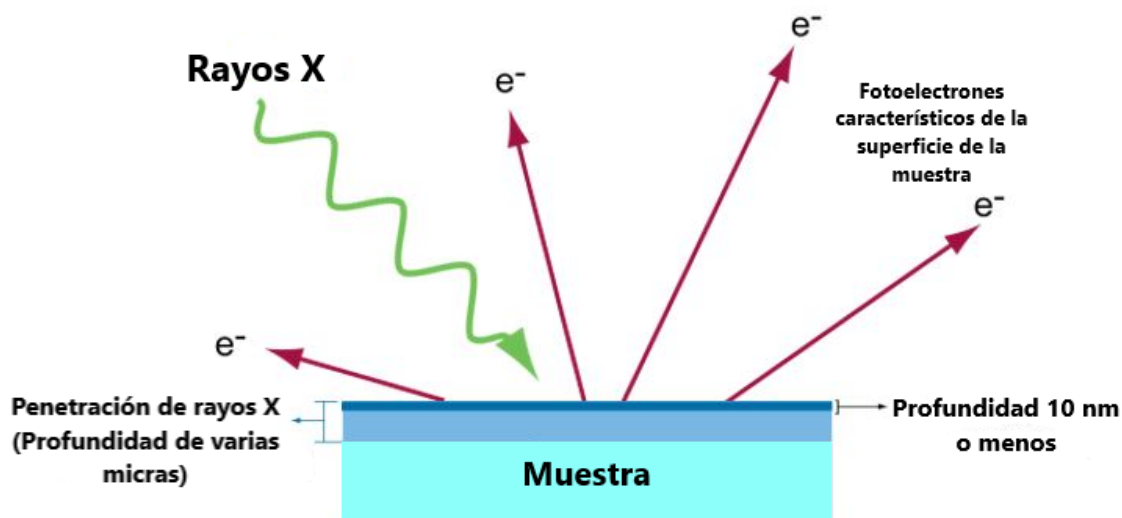


Figura 3. 10. Esquema descriptivo del proceso de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.

3.3.6. Elipsometría

Mediciones de elipsometría se realizaron usando un equipo Horiba Uvisel Plus a una longitud de onda de 632.8 nm. Se usó el modelo Cauchy en un software DeltaPsi2 para determinar el espesor de la película. La precisión del instrumento es ± 0.002 nm para determinar el espesor y 0.00002 para determinar el índice de refracción. Se consideró un promedio de 5 mediciones por muestra. Para obtener los valores de índice de refracción se utilizó un haz de luz incidente con una longitud de onda de 632.8 nm.

Elipsometría es una técnica óptica para determinar las propiedades dieléctricas (índice de refracción complejo y función dieléctrica) de películas delgadas. La elipsometría mide el cambio de polarización por reflexión o transmisión y lo compara con un modelo [11].

Se puede usar para caracterizar la composición, rugosidad, espesor, cristalinidad, concentración de dopaje y conductividad de un material. Es muy

sensible al cambio en la respuesta óptica de la radiación incidente que interactúa con material que se está analizando [11]. La figura 3.11 muestra un diagrama de la configuración de un equipo de elipsometría.

La señal medida es el cambio en la polarización en relación con la radiación incidente que interactúa con la estructura del material de interés. Dicha radiación puede ser reflejada, absorbida, dispersada o transmitida. El cambio en la polarización es cuantificado por la razón de amplitud Ψ , y la diferencia de fase Δ . Debido a que la señal depende del espesor, así como de las propiedades del material, la elipsometría es una herramienta para determinar el espesor y constantes ópticas de las películas [11].

La elipsometría mide la razón de reflectancia compleja de un sistema ρ , el cual se parametriza por la componente de amplitud Ψ y la diferencia de fase Δ . El estado de polarización de la luz incidente sobre la muestra se puede descomponer en los componentes s y p (el componente s oscila perpendicular al plano de incidencia y paralelo a la superficie de la muestra y p es el componente de oscilación paralelo al plano de incidencia). Las amplitudes de las componentes s y p, después de reflexión y normalizadas a su estado inicial se denotan por r_s y r_p respectivamente. El ángulo de incidencia se elige cercano al ángulo Brewster de la muestra para asegurar una máxima diferencia en r_p y r_s . Elipsometría mide la razón de reflectancia compleja, la cual está en función de r_p sobre r_s . La ecuación 3.8 muestra cómo obtener la reflectancia compleja de un sistema.

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi * e^{i\Delta} \quad (3.8)$$

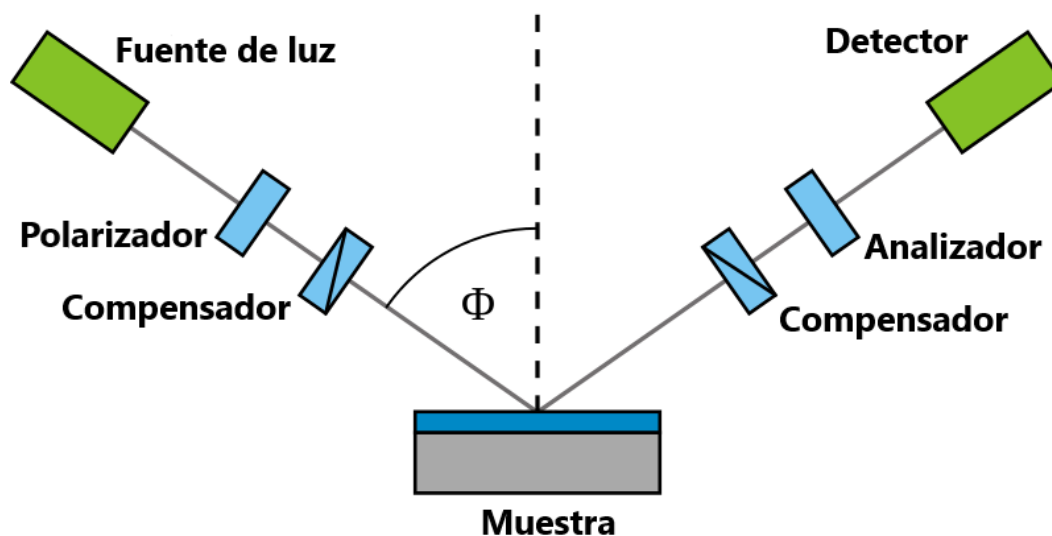


Figura 3. 11. Diagrama de la configuración de un equipo de elipsometría.

3.3.7. Fotoluminiscencia

Se realizó análisis mediante fotoluminiscencia usando un espectrómetro de fluorescencia Fluoromax-3 con una lámpara de Xe a 150 W, con un tubo fotomultiplicador R928P como detector de señal. Las muestras se caracterizaron a 20 °C con una longitud de onda de excitación de 330 nm y un filtro de 370 nm.

Fotoluminiscencia es la emisión de luz de cualquier forma de materia después de la absorción de fotones. Es una de las varias formas de luminiscencia y es iniciada por foto excitación, esto es fotones que excitan electrones a un nivel de energía más alto de su estado estacionario en un átomo. Siguiendo con el proceso de excitación, varios procesos de relajación ocurren, en los cuales, debido a la liberación de energía, otros fotones son emitidos [12].

Los procesos de fotoluminiscencia se pueden clasificar por varios parámetros tales como la energía de excitación del fotón con respecto a la emisión.

Particularizando en los elementos semiconductores, cuando son excitados con una fuente de luz que suministra fotones con una energía mayor a la de su *bandgap*, la luz incidente excita a electrones que pasan de la banda de valencia a

la banda de conducción, formando excitones (pares electrón-hueco) con un momento finito entre bandas. Posteriormente, los electrones excitados en la banda de conducción se recombinan con los huecos en la banda de valencia, librando fotones con una energía característica. A este proceso se le denomina recombinación radiativa [12]. La figura 3.12 muestra un diagrama descriptivo del proceso de generación de fotoluminiscencia.

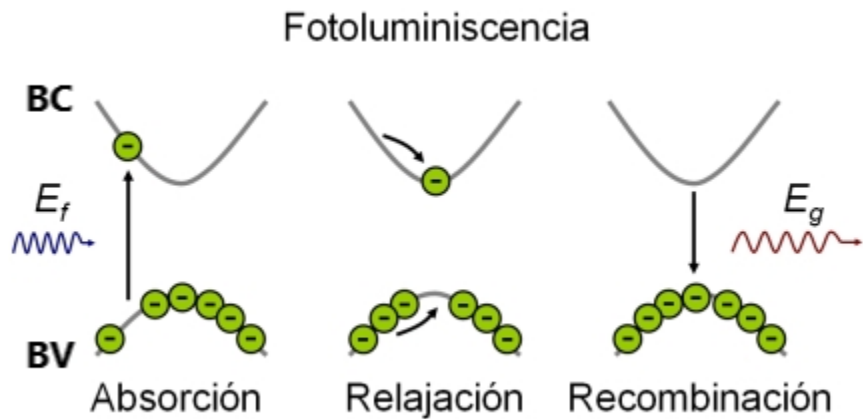


Figura 3. 12. Diagrama descriptivo del proceso de generación de fotoluminiscencia.

3.3.8. Fotoluminiscencia resuelta en tiempo

Se realizaron mediciones de fotoluminiscencia resuelta en tiempo usando un equipo Horiba Jobin Yvon Nanolog FR3 con una lámpara de Xe a 450 W, a una longitud de onda de excitación de 375 nm.

Fotoluminiscencia resuelta en tiempo es una herramienta utilizada para estudiar procesos de recombinación electrónicos que resultan en la emisión de fotones, un proceso llamado fluorescencia. El tiempo de vida de una molécula en su estado de excitación más bajo generalmente está en el rango de picosegundos a nanosegundos. El tiempo de vida de fluorescencia puede estar influenciado por la interacción con otras moléculas. Cambios en los tiempos de vida de portadores pueden brindar información sobre los mecanismos de transición entre niveles de energía [13].

Para realizar las mediciones, la muestra se excita con una fuente de luz pulsada, que puede ser Laser, Led o lámpara de Xe. Para detectar la emisión, se utiliza un detector con una sensibilidad en la región UV-Vis o NIR [13].

La selección de la longitud de onda de emisión se hace por medio de un monocromador, *long pass*, *band pass* o un filtro variable. La figura 3.13 muestra un diagrama descriptivo del funcionamiento de un equipo de fotoluminiscencia resuelta en tiempo.

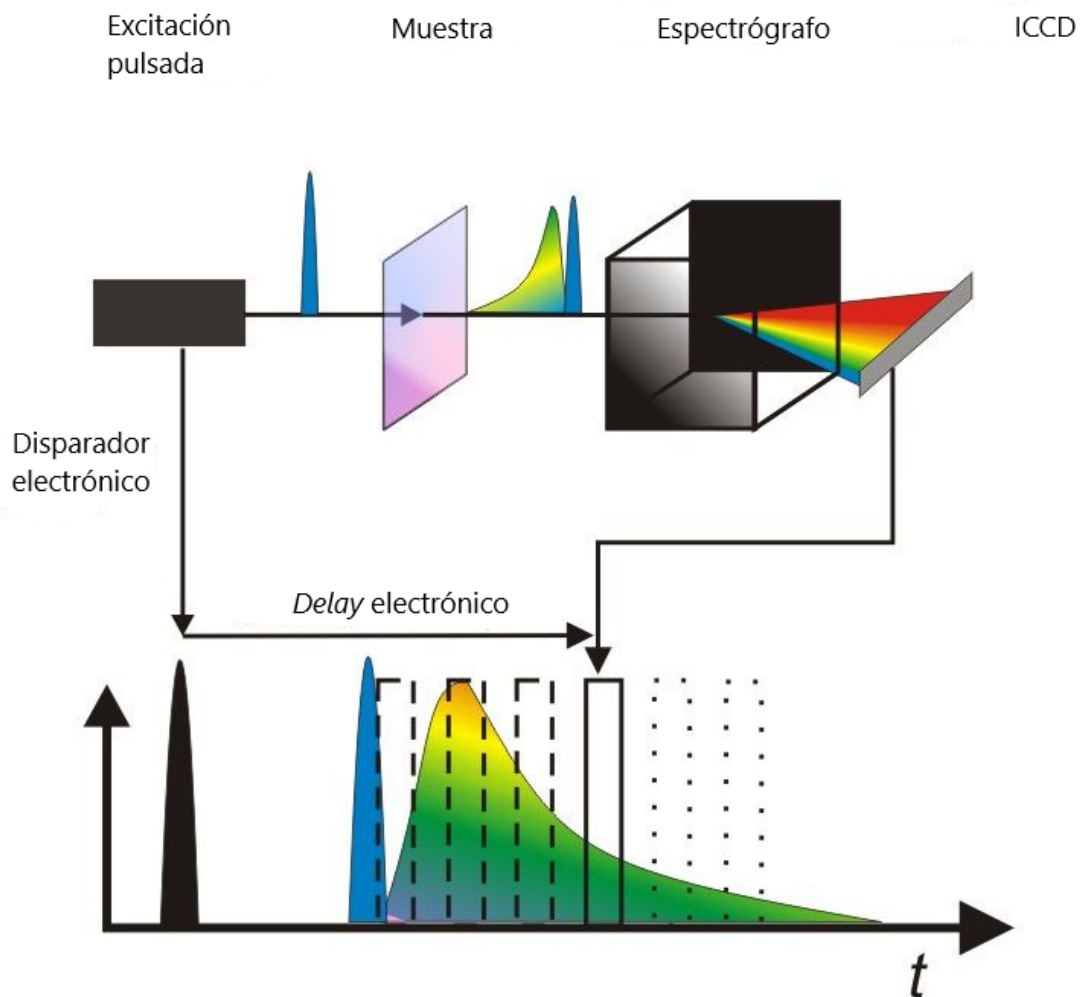


Figura 3. 13. Diagrama descriptivo del funcionamiento de un equipo de fotoluminiscencia resulta en tiempo.

Referencias capítulo 3

- [1] Lin, T., Yu, G. Y., Wee, A. T. S., Shen, Z. X., & Loh, K. P. (2000). Compositional mapping of the argon–methane–hydrogen system for polycrystalline to nanocrystalline diamond film growth in a hot-filament chemical vapor deposition system. *Applied Physics Letters*, 77(17), 2692-2694.
- [2] Zhang, Y. F., Zhang, F., Gao, Q. J., Peng, X. F., & Lin, Z. D. (2001). The roles of argon addition in the hot filament chemical vapor deposition system. *Diamond and Related Materials*, 10(8), 1523-1527.
- [3] Bachman, M. (1999). RCA-1 Silicon wafer cleaning. INRF application note Engineering of Microworld at the University of California. Irvine.
- [4] Bachman, M. (1999). RCA-2 Silicon wafer cleaning. INRF application note Engineering of Microworld at the University of California. Irvine.
- [5] Coltrin, M. E., Ho, P., Moffat, H. K., & Buss, R. J. (2000). Chemical kinetics in chemical vapor deposition: growth of silicon dioxide from tetraethoxysilane (TEOS). *Thin Solid Films*, 365(2), 251-263.
- [6] Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing.
- [7] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer.
- [8] Jenkins, R., & De Vries, J. L. (1970). *Practical X-ray spectrometry*. Macmillan International Higher Education.
- [9] Schrader, B. (Ed.). (2008). *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*. John Wiley & Sons.
- [10] Hüfner, S. (2013). *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*. Springer Science & Business Media.

[11] Tompkins, H., & Irene, E. A. (2005). Handbook of ellipsometry. William Andrew.

[12] Kira, M., & Koch, S. W. (2011). Semiconductor quantum optics. Cambridge University Press.

[13] Prasankumar, R. P., & Taylor, A. J. (Eds.). (2016). Optical techniques for solid-state materials characterization. CRC press.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante el desarrollo de este trabajo de investigación se llevaron a cabo depósitos de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio y/o erbio mediante la técnica Cat-CVD. Las propiedades del material obtenido son de suma importancia, debido a sus posibles aplicaciones en diversos dispositivos optoelectrónicos. Para dilucidar los alcances de las muestras obtenidas se han determinado sus propiedades.

Es este capítulo se presenta un análisis detallado de las propiedades ópticas, composicionales y morfológicas de las películas obtenidas.

4.1. Películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio

4.1.1. Difracción de rayos X

La figura 4.1 muestra los patrones de difracción de rayos X obtenidos para las películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio usando a) 25 ml de TEOS y b) 25 ml de TEOS y 2 g de óxido de europio como reactivos. De acuerdo

con los resultados obtenidos para ambas muestras, se puede observar la presencia de un único pico ancho centrado en 21.5° y la ausencia de picos de difracción estrechos y agudos. Por lo tanto, se puede concluir que ambas muestras están compuestas por una estructura amorfa.

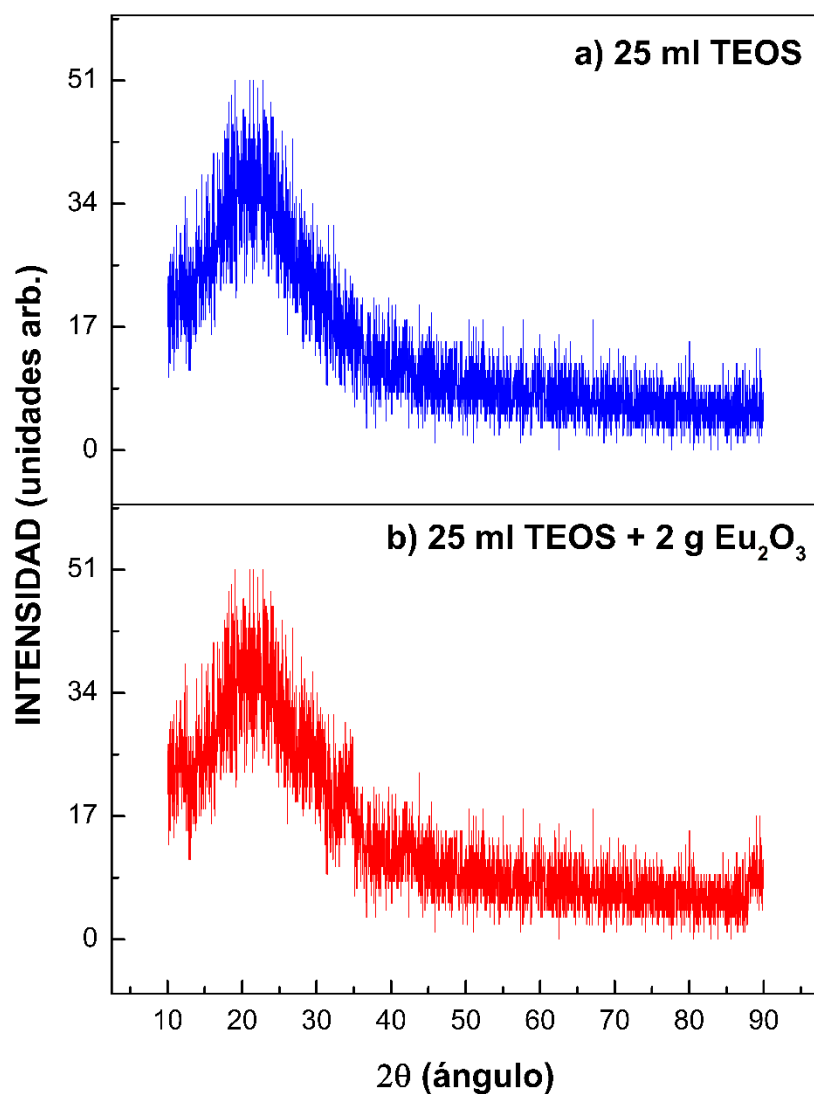


Figura 4. 1. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio depositadas usando a) 25 ml de TEOS y b) 25 ml de TEOS y 2 g de óxido de europio como reactivos.

4.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La figura 4.2 muestra los espectros EDS de las películas de oxicarbonuro de silicio con incorporación de europio obtenidos mediante la técnica Cat-CVD usando a) solamente 25 ml de TEOS y b) 25 ml de TEOS y 2.0 g de Eu_2O_3 como reactivos. Los resultados muestran las contribuciones elementales de Si, O y C en ambas muestras, los cuales son los elementos químicos esperados debido al uso de TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) como reactivo. Cabe resaltar que en la figura 4.2 b), no es posible observar la contribución elemental del europio, esto podría ser debido a su bajo porcentaje atómico comparado con otros elementos, ya que la exactitud total del equipo usado fue de aproximadamente 1% porcentaje en peso (wt%) y la sensibilidad de aproximadamente 0.1% porcentaje en peso (wt%). Sin embargo, se puede observar una señal más intensa de O, la cual puede ser debido a la interacción de especies basadas en O con la matriz huésped. Dichas especies se incorporan debido a la presencia de Eu_2O_3 como reactivo durante el proceso de depósito.

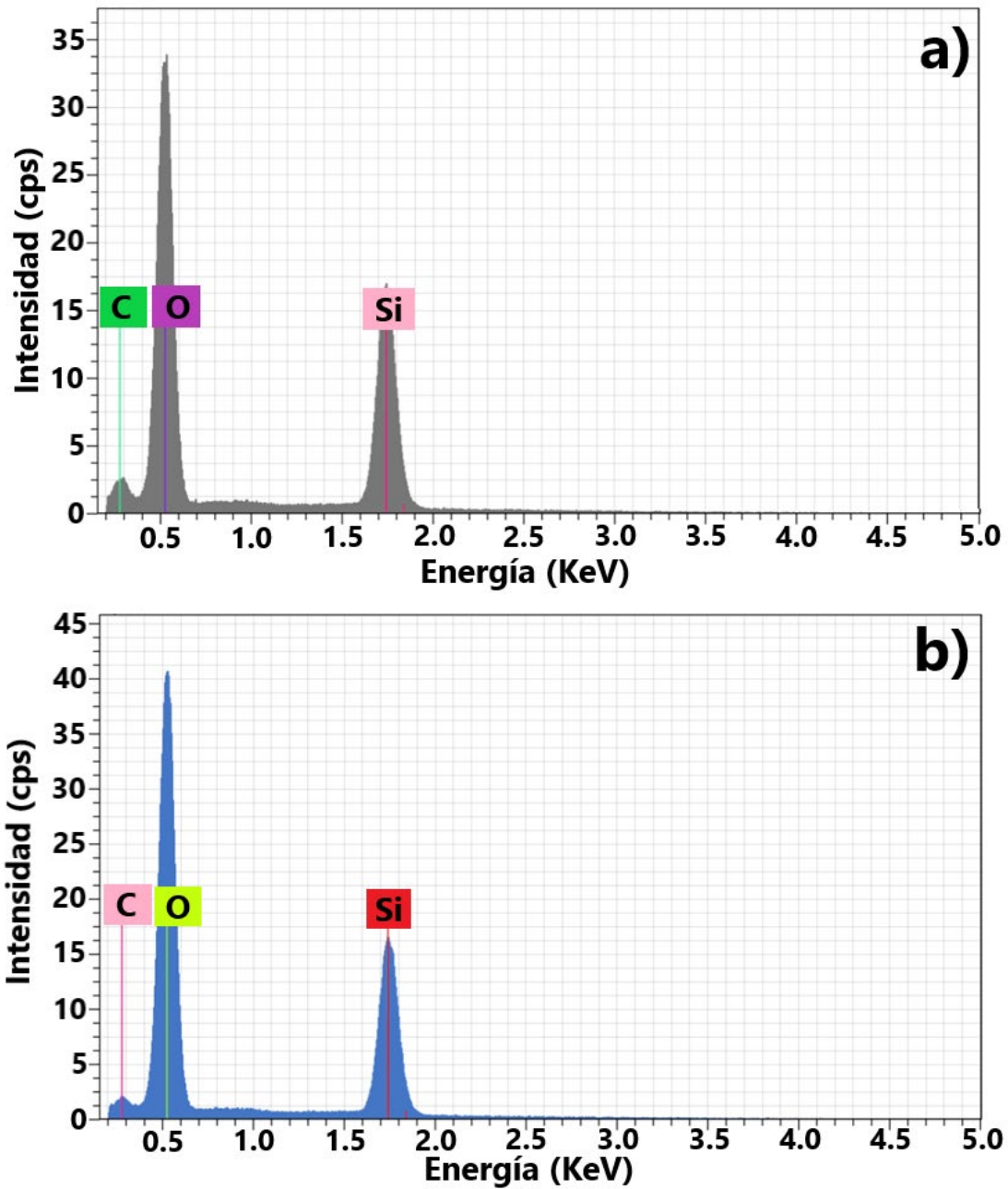


Figura 4. 2. Espectros EDS de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio depositadas mediante Cat-CVD para las muestras obtenidas usando a) 25 ml de TEOS y b) 25 ml de TEOS y 2 g de óxido de europio.

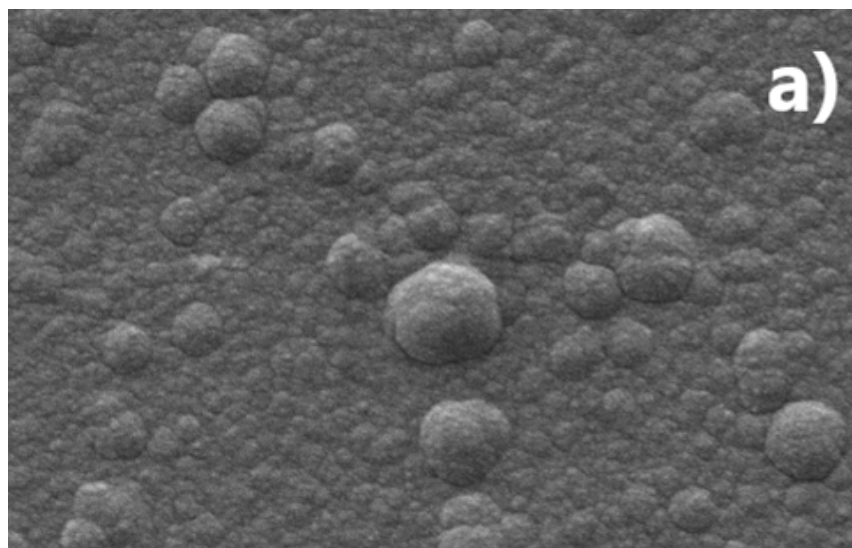
Tabla 4. 1. Porcentaje atómico de película depositada usando únicamente 25 ml de TEOS.

Elemento	% atómico
Si	29.9
O	62.5
C	7.6

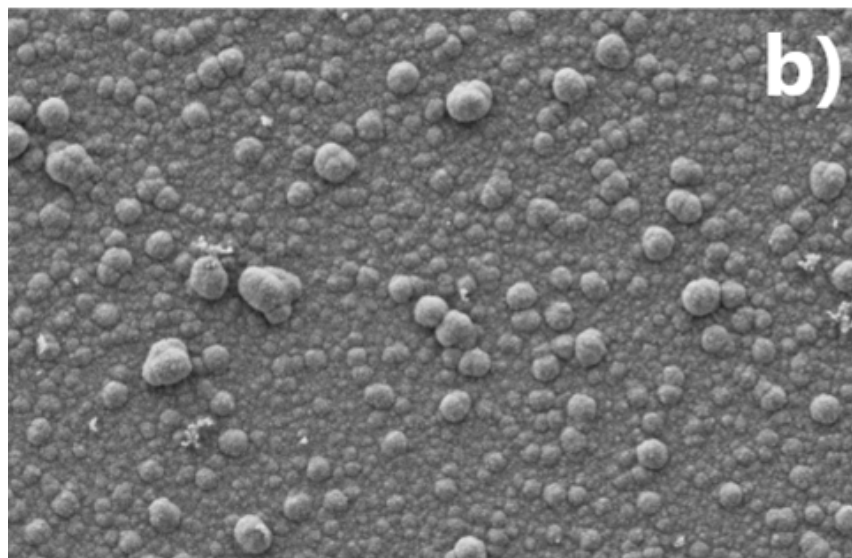
Tabla 4. 2. Porcentaje atómico para películas depositadas usando 25 ml de TEOS y 2 g de óxido de europio como reactivos.

Elemento	% atómico
Si	30.5
O	65.3
C	4.1

Se realizó análisis FE-SEM para investigar el efecto del europio en la topografía de las películas. La figura 4.3 a) muestra la micrografía FE-SEM de la muestra depositada usando solamente TEOS como reactivo, mientras que la figura 4.3 b) muestra la micrografía FE-SEM para la muestra preparada usando 25 ml de TEOS y 2 gr de Eu_2O_3 como reactivos. Cabe resaltar que ambas películas muestran una superficie compacta con *clusters* globulares distribuidos heterogéneamente, cuyo tamaño de partícula es de aproximadamente 200 nm, lo cual es consistente con reportes previos mostrados por Chen *et al.* (2012) [1]. De acuerdo con la micrografía mostrada en la figura 4.3 b) la presencia de Eu_2O_3 usado durante el proceso de depósito podría afectar la topografía de las muestras debido a que la formación de aglomerados globulares es mayor para la muestra que fue preparada usando Eu_2O_3 como reactivo. Una mayor contribución de átomos de O reduce la energía de activación de la matriz huésped SiC_xO_y . Debido a este efecto, la energía requerida para que se lleven a cabo las transiciones de fase para la formación de aglomerados es menor.



200 nm EHT=1.00 KV Signal A=SE2 Pixel Size=5.583 nm
WD=4.2 nm Mag=20.00 K X Aperture Size=30.00 μm



200 nm EHT=1.00 KV Signal A=SE2 Pixel Size=5.583 nm
WD=4.3 nm Mag=20.00 K X Aperture Size=30.00 μm

Figura 4. 3. Micrografías FE-SEM obtenidas para películas de oxicarbono de silicio con incorporación de europio depositadas mediante Cat-CVD, usando a) 25 ml de TEOS y b) 25 ml de TEOS y 2.0 g de óxido de europio como reactivos.

4.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La figura 4.4 muestra los espectros de absorbancia FTIR de las películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio en el rango de 400-2200 cm^{-1} . La figura 4.4. muestra los espectros absorbancia FTIR deconvolucionados en el rango entre 890 y 1513 cm^{-1} para la película que fue depositada usando 25 ml de TEOS y 2 g de Eu_2O_3 como reactivos. En la figura 4.4 todos los espectros muestran tres bandas de absorbancia centradas en 460, 810 y 1080 cm^{-1} , asignadas a los modos vibracionales *rocking*, *bending* y *stretching* del enlace Si-O-Si [2]. Además, se puede observar un hombro localizado en 1150 cm^{-1} , el cual se atribuye a la presencia de grupos Si-O-C [3]. La presencia de las bandas de absorbancia traslapadas en la región entre 950 y 1300 cm^{-1} que corresponden a enlaces Si-O-Si y Si-O-C se pueden observar de manera más clara en los espectros deconvolucionados mostrados en la figura 4.5.

Además, en la figura 4.4 se puede observar una banda de absorbancia adicional, la cual aparece en 1270 cm^{-1} , la cual se atribuye a la presencia de grupos Si-CH₃ [4]. Por otro lado, para la película depositada usando únicamente TEOS como reactivo, es posible observar la presencia de una banda de absorbancia localizada en 660 cm^{-1} , la cual se atribuye a la presencia de grupos Si-Si [5]. La presencia de enlaces basados en Si, O y C concuerda con los resultados obtenidos mediante el análisis EDS. Estos enlaces se atribuyen al uso de TEOS como reactivo. Cabe resaltar que la presencia de enlaces basados en europio no se detectó directamente, ya que la técnica no es sensible a estos enlaces.

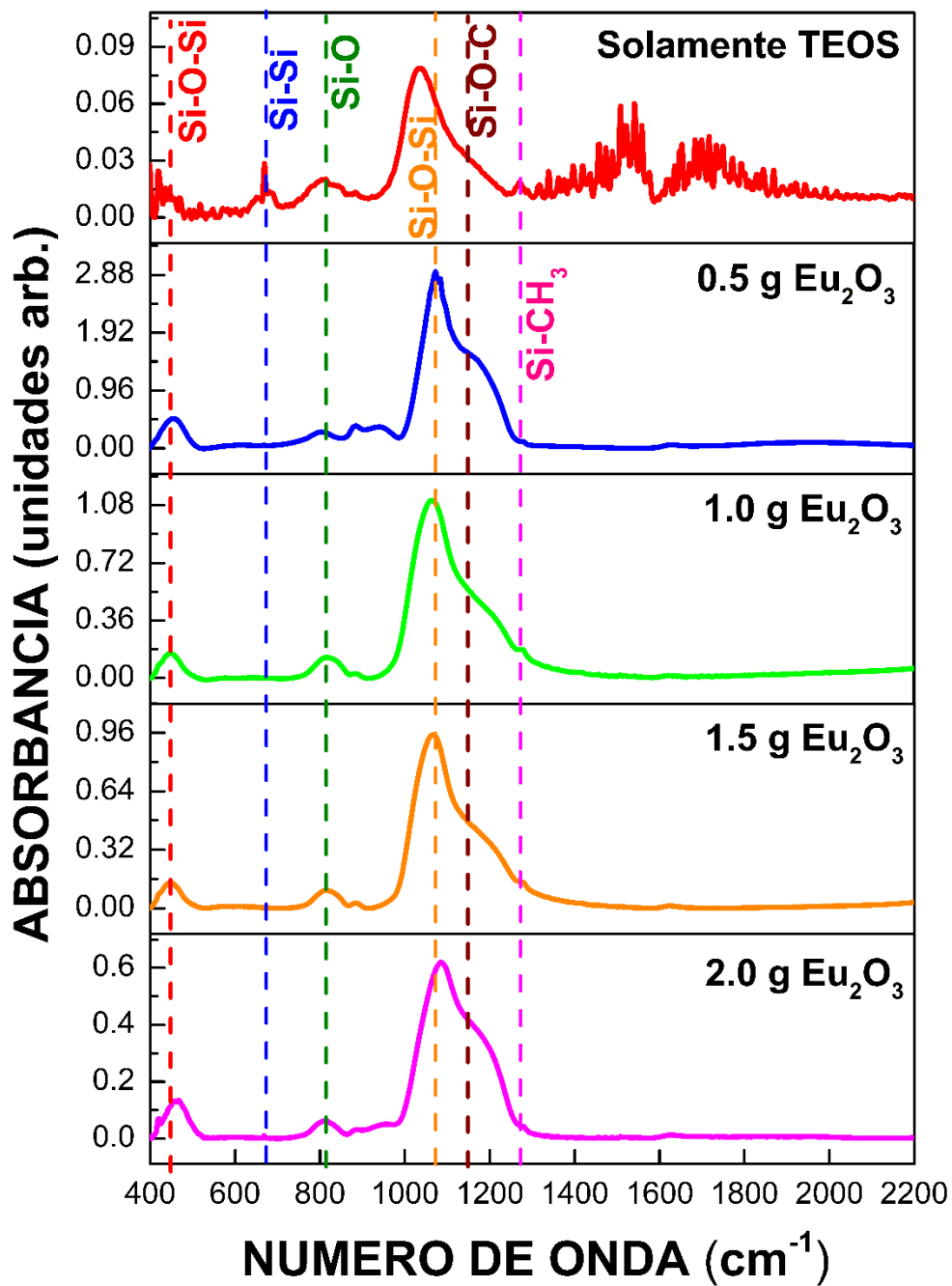


Figura 4. 4. Espectros FTIR de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio obtenidas mediante Cat-CVD.

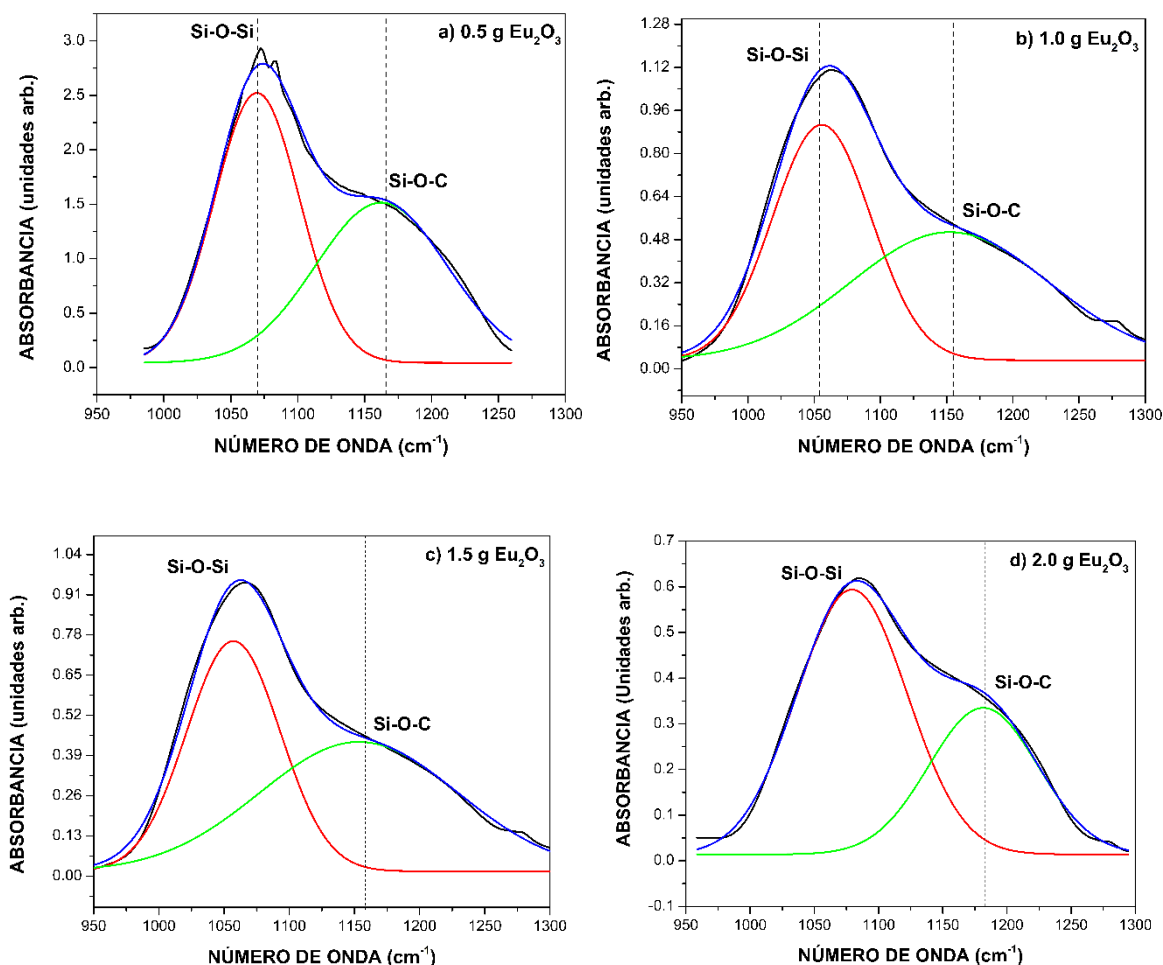


Figura 4. 5. Espectros de absorbancia FTIR deconvolucionados en el rango entre 950 y 1300 cm⁻¹ para las películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio.

4.1.4. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La figura 4.6 muestra los resultados obtenidos para las muestras preparadas usando 25 ml de TEOS y a) 0.5 g de Eu₂O₃ y b) 2 g de Eu₂O₃ como reactivos. Los resultados obtenidos muestran la presencia de silicio, oxígeno y carbono como los principales constituyentes de las películas depositadas. Estos resultados corroboran la composición elemental de la matriz de oxycarburo de silicio como se mostró previamente en los resultados obtenidos mediante EDS y FTIR. Además, se puede

observar que la contribución de C 1s es mayor para las muestras preparadas solamente con 0.5 g de Eu_2O_3 , esto podría causar una reducción de los iones Eu^{3+} a los iones Eu^{2+} , lo cual podría llevar a mayor presencia de iones Eu^{2+} en las muestras. Por otra parte, también es posible observar que la contribución de O 1s es mayor para las mismas muestras, lo cual podría indicar que esta concentración de Eu_2O_3 usada durante el proceso de depósito estimula una mayor afinidad de especies químicas basadas en Eu que son compatibles con el O.

La figura 4.7 muestra el espectro de los niveles O 1s de las mismas muestras. Haciendo una deconvolución de las gráficas se puede mostrar que los espectros consisten en dos bandas Gaussianas localizadas en 532.2 y 531.5 eV, los cuales, de acuerdo con reportes previos, se atribuyen a los compuestos SiO_2 y EuSiO_3 , respectivamente [6]. Esto da algunos indicios sobre la presencia de Eu en las muestras. Clusters nanométricos amorfos en las películas delgadas se pueden atribuir a EuSiO_3 . El aumento de intensidad en la banda ancha de excitación surge de la absorción directa de clusters de EuSiO_3 [7]. Por lo tanto, los iones Eu^{2+} disueltos en la matriz de oxycarburo de silicio pueden ser excitados por medio de la transferencia de energía de los clusters de EuSiO_3 nanoestructurado [8]. De esta manera, los clusters de EuSiO_3 actúan como el principal sensibilizador de los iones Eu^{2+} en la matriz huésped de SiC_xO_y , la cual contribuye a la emisión mejorada en azul [6]. Esta banda confirma la contribución de europio en las muestras analizadas.

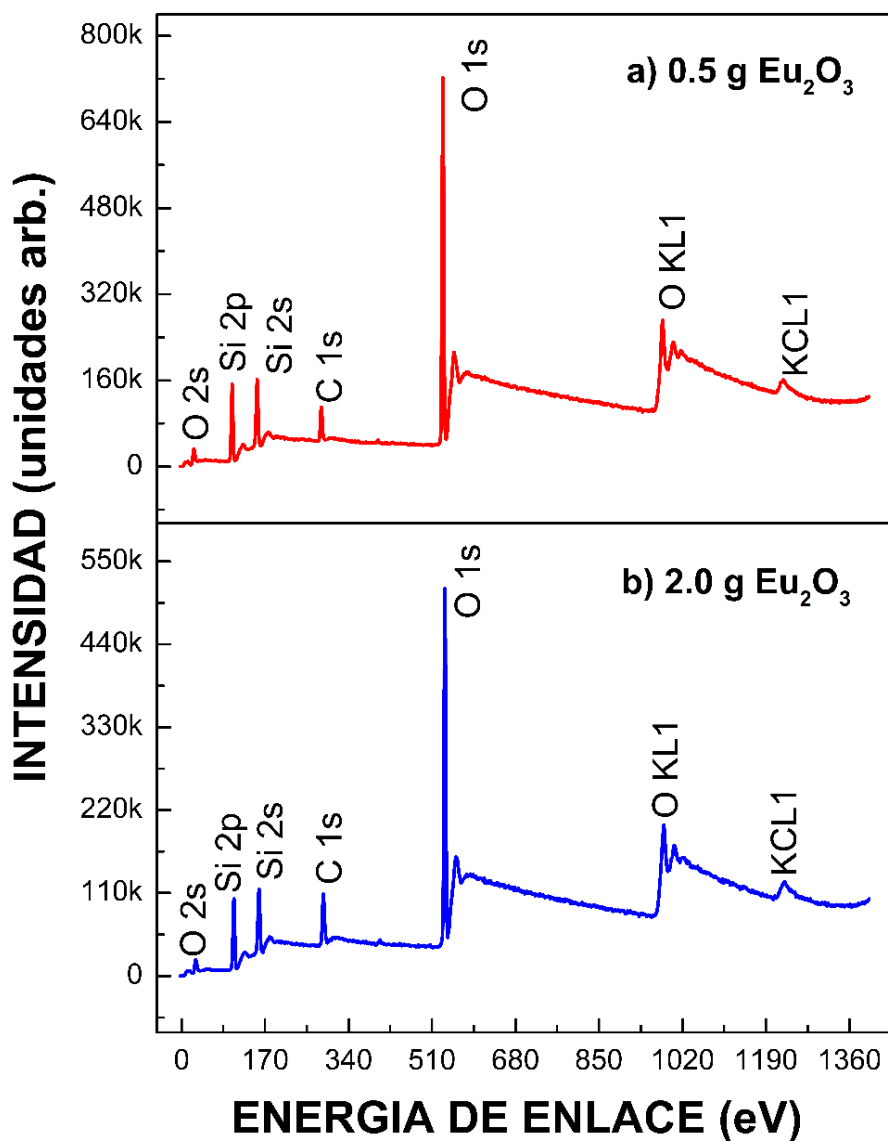


Figura 4. 6. Espectros XPS para películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio depositadas mediante Cat-CVD, usando 25 ml de TEOS y a) 0.5 g de óxido de europio y b) 2.0 g de óxido de europio como reactivos.

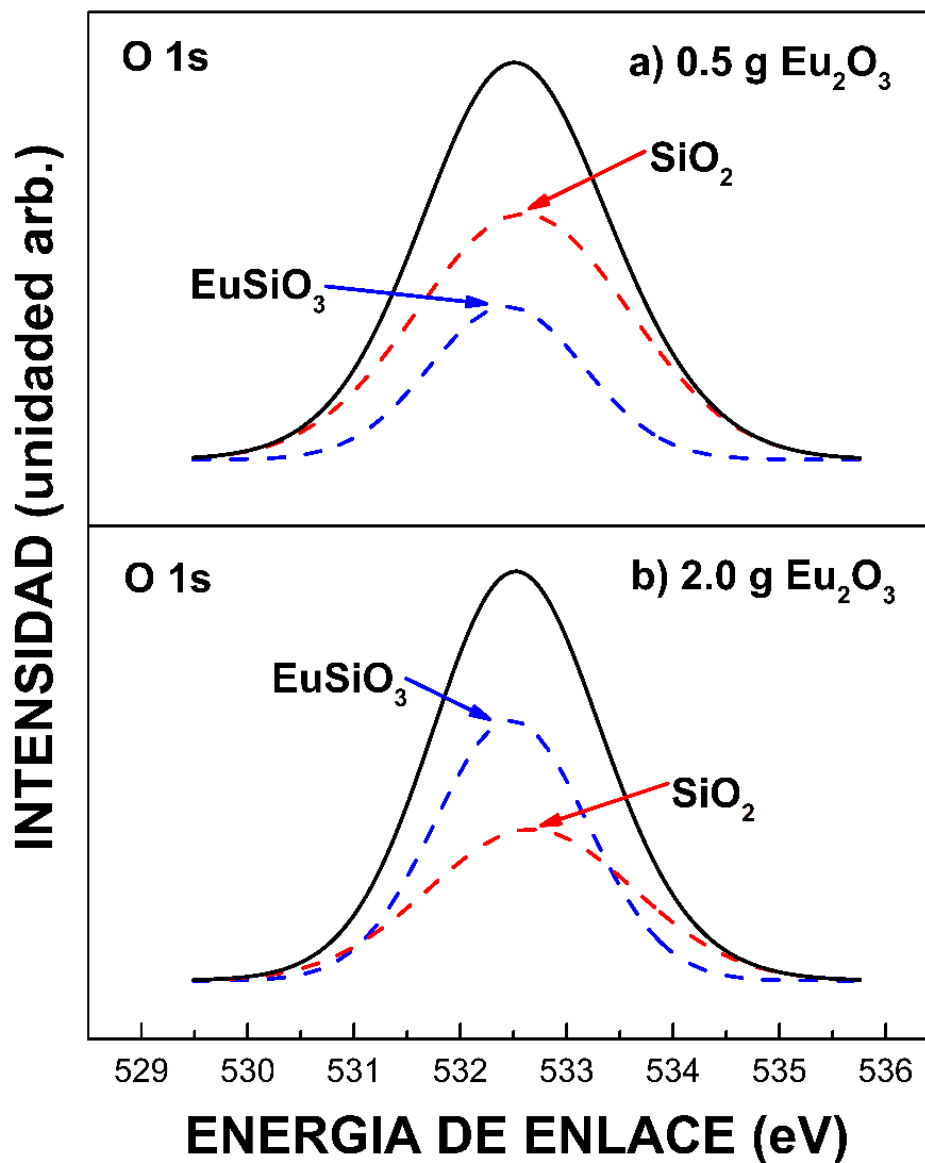


Figura 4. 7. Espectro XPS de alta resolución O(1s) de películas de oxiacarburo de silicio con incorporación de europio depositadas mediante Cat-CVD usando 25 ml de TEOS y a) y 0.5 g de óxido de europio y b) 2.0 g de óxido de europio como reactivos.

4.1.5. Elipsometría

La tabla 4.3 muestra los índices de refracción y espesor de las películas de oxicarbonuro de silicio con europio incorporado depositadas por Cat-CVD usando diferentes concentraciones de óxido de europio. Estas propiedades fueron determinadas por elipsometría. Se consideraron un promedio de cinco mediciones por muestra. Los índices de refracción reportados corresponden a una longitud de onda de 632.8 nm.

La tabla 4.3 muestra el índice de refracción de todas las muestras con un valor cercano a 1.73 que es el valor reportado para el SiO_xC_y [9]. De acuerdo con los resultados obtenidos, el índice de refracción varía según el contenido de Eu_2O_3 usado como reactivo durante el proceso de depósito. Cuando el contenido de Eu_2O_3 aumenta, el valor del índice de refracción tiende a disminuir. Esto demuestra que el uso de Eu_2O_3 como reactivo afecta de manera directa el valor del índice de refracción. Este hecho también se puede relacionar con la presencia de C presente en la estructura del material. De acuerdo con reportes previos, la cantidad de C está directamente correlacionada con el valor del índice de refracción del SiC_xO_y . Cuando el contenido de C disminuye, el valor del índice de refracción disminuye también [10]. De acuerdo con los resultados obtenidos, algunos átomos de Eu que se están incorporando en la estructura de la matriz huésped de SiO_xC_y están sustituyendo átomos de C, provocando así, una disminución del índice de refracción.

Adicionalmente en la tabla 4.3 se puede observar que todas las muestras presentan un valor de espesor en el rango 219-223 nm. Todas las muestras analizadas presentan una variación de espesor de aproximadamente 4 nm. Se puede deducir que no hay una correlación directa entre la cantidad de óxido de europio usado durante el proceso de depósito y el espesor de las muestras. La muestra con mayor espesor se preparó usando 0.5 gr de óxido de europio y tuvo un valor de 223 nm, mientras que la muestra más delgada se preparó usando 1.5 g de

óxido de europio y tuvo un valor de 218 nm. Todas las muestras preparadas mostraron un espesor homogéneo durante todos los procesos de depósito.

Tabla 4. 3. Índice de refracción y espesor de películas usando diferentes concentraciones de óxido de europio durante el proceso de depósito.

Cantidad de óxido de europio en 25 ml de TEOS (g)	Índice de refracción	Espesor (nm)
0.5	1.73	223
1	1.71	221
1.5	1.66	218
2	1.62	219

4.1.6. Fotoluminiscencia

La figura 4.8 muestra los espectros de fotoluminiscencia para las películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio. Las muestras fueron preparadas usando 25 ml de TEOS y b) 0.5 g de Eu_2O_3 , c) 1 g de Eu_2O_3 , d) 1.5 g de Eu_2O_3 y e) 2 g de Eu_2O_3 como reactivos. La figura 4.6 b) muestra el espectro de fotoluminiscencia deconvolucionado, en la región entre 350 y 600 nm, para la película que fue depositada usando 25 ml de TEOS y 1.5 g de Eu_2O_3 como reactivos.

En la figura 4.8 se puede observar que la muestra que fue preparada usando solamente TEOS como reactivo no muestra ninguna emisión mediante la técnica de fotoluminiscencia. Por otro lado, todos los espectros de las muestras que fueron preparadas usando TEOS y Eu_2O_3 como reactivos muestran dos bandas de emisión anchas, las cuales presentan su pico más alto aproximadamente en 400 y 760 nm. De acuerdo con reportes previos, la banda de emisión localizada en 400 nm surge

de las transiciones $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de los iones Eu^{2+} [11]. Mientras que una emisión de banda ancha más débil ubicada en 760 nm corresponde a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de los iones Eu^{3+} [12]. El contenido de carbono en las películas de oxycarburo de silicio con europio incorporado promueven la reducción de iones Eu^{3+} y así incrementan la concentración de iones Eu^{2+} . Los iones Eu^{2+} disueltos en la matriz de oxycarburo de silicio pueden ser más eficientemente activos [6]. La luminiscencia y la posición de picos Eu^{2+} varía más intensamente con la presencia de la matriz huésped, lo cual es consistente con lo reportado previamente por Rubio *et al.* (1991) [13]. En la figura 4.9 se puede observar la presencia de dos bandas de emisión traslapadas en la región entre 350 y 600 nm, las cuales se atribuyen a las transiciones previamente mencionadas $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de los iones Eu^{2+} y a efectos de confinamiento cuántico inducidos por la formación de nanocristales de Si en la matriz huésped de SiC_xO_y [14]. Según Frazo *et al.* (1999) excitones confinados nanocristales de Si contribuyen a la transferencia de energía hacia iones lantánidos [15]. De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede deducir que la presencia de europio tiene un impacto significativo en las características de fotoluminiscencia de las muestras.

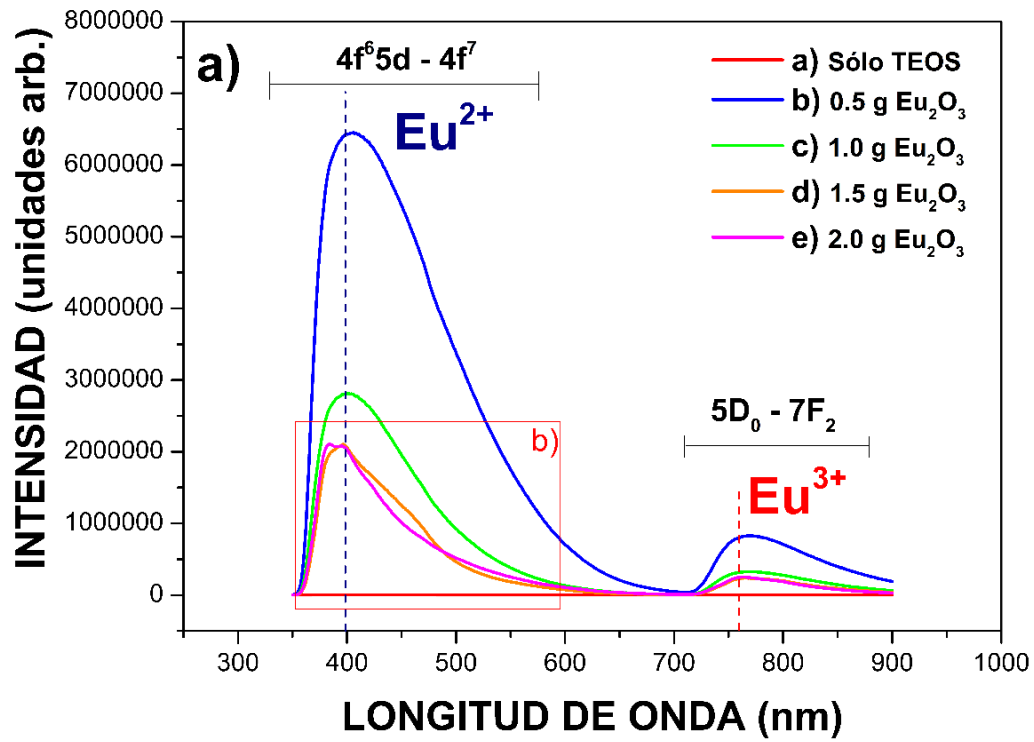


Figura 4. 8. Espectros de fotoluminiscencia obtenidos para películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio obtenidas mediante Cat-CVD.

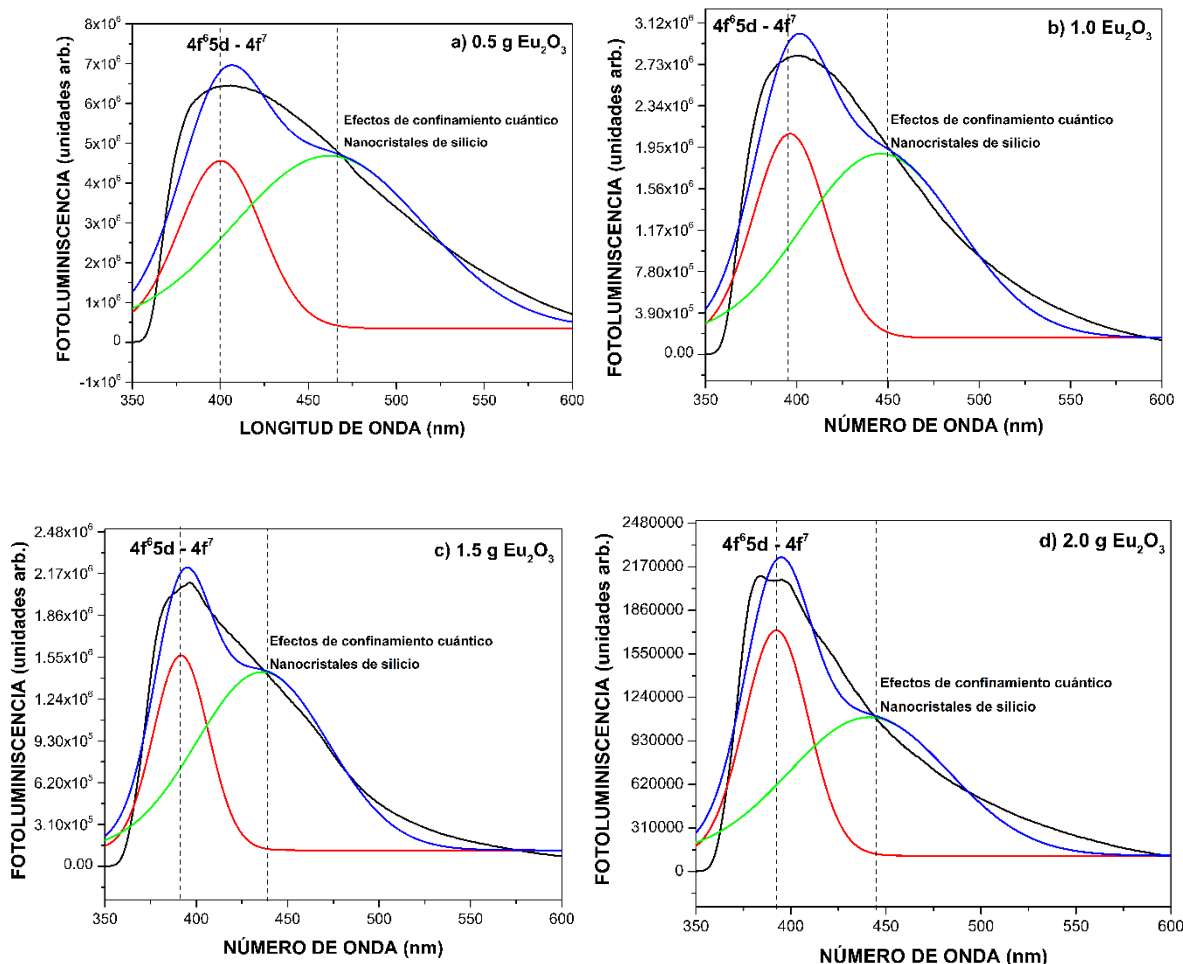


Figura 4. 9. Espectros de fotoluminiscencia deconvolucionados en la región entre 350 y 600 nm para las películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio.

4.1.7. Fotoluminiscencia resuelta en tiempo

Para dilucidar las características de fotoluminiscencia de las películas delgadas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio, se llevaron a cabo mediciones de decaimiento de luminiscencia. Los tiempos de vida de las muestras se midieron con haz incidente de 390 nm. Las muestras analizadas tenían una concentración de a) 0.5 g y b) 2 g de Eu₂O₃ como se muestra en la Fig. 4.10. De

acuerdo con Zhenxu *et al.* (2016). El proceso de decaimiento se puede ajustar con una función exponencial doble (ecuación 4.1) [6].

$$I_t = I_0 + I_1 \cdot \exp(-t/t_1) + I_2 \cdot \exp(-t/t_2) \quad (4.1)$$

Donde I_0 es el nivel de referencia y I_i y t_i ($i=1,2$) son la amplitud y tiempo de vida de cada componente de decaimiento exponencial, respectivamente.

La banda ancha de emisión localizada en 400 nm tiene un tiempo de vida constante para ambas muestras. La película que fue preparada usando 0.5 g de Eu_2O_3 muestra tiempos de vida de transición de portadores de 19.68 μs , mientras que la película que fue preparada usando 2 g de Eu_2O_3 muestra tiempos de vida de transición de portadores de 20.5 μs . Los tiempos de vida de transición de portadores de ambas películas son del orden de microsegundos, los cuales son característicos de las transiciones $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ de iones Eu^{2+} [16]. Tiempos de vida similares se han reportado previamente por Bregolin *et al.* (2013), donde el origen de la PL fue asignado a las transiciones $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ de los iones Eu^{2+} incrustado en la matriz de SiC_xO_y [17]. De acuerdo con reportes previos, esta transición característica causa una emisión de banda ancha en la región azul del espectro visible [18]. Como se estableció previamente en los resultados obtenidos mediante XPS, los compuestos basados en Eu incrustados en las nanopartículas de SiO_2 dan lugar a la formación de clusters nanoestructurados en las películas delgadas. Una banda ancha más intensa surge debido a la absorción de fotones causados por los iones de Eu y clusters SiO_{4-x} [19]. De acuerdo con los resultados, iones Eu^{3+} incrustados en una matriz SiC_xO_y son excitados a través de transferencia de energía de nanopartículas formadas por complejos de Eu incrustados en nanopartículas de SiO_2 . La emisión de luz en la región IR-rojo se atribuye a las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ de los iones Eu^{3+} [20]. De acuerdo con Xinran *et al.* (2017), los iones Eu^{3+} incrustados en clusters de SiO_2 estimulan la emisión de fotoluminiscencia en la región roja del espectro visible [21]. Por otro lado, de acuerdo con Pei *et al.*, 1999, los iones Eu^{3+} incrustados en

una matriz huésped de SiC_xO_y se reducen a iones Eu^{2+} debido al efecto de reacciones de reducción, los cuales son causados por un comportamiento dinámico de átomos a altas temperaturas (1000 °C) [22]. La temperatura del filamento usado en el sistema Cat-CVD durante el proceso de depósito fue de aproximadamente 1800 °C. Altas temperaturas contribuyen a la reducción de iones Eu^{3+} a Eu^{2+} . Además, el C presente en las muestras estimula la reducción de iones Eu^{3+} a altas temperaturas, y por lo tanto la concentración de iones Eu^{2+} aumenta [23]. La fotoluminiscencia mejorada localizada en la región azul del espectro visible es causada por la interacción entre iones Eu^{2+} y la matriz huésped SiC_xO_y [24]. De este modo, podemos confirmar que la alta intensidad de la emisión en azul surge de los mecanismos de transferencia de energía que tiene lugar entre nanopartículas formadas por complejos de Eu incrustadas en SiO_2 . Esto concuerda con reportes previos donde la formación y crecimiento de Eu incrustado en nanoclusters de SiO_2 contribuye a una mejora de fotoluminiscencia en la región azul del espectro visible. Esta emisión de banda ancha es causada por transiciones $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ de iones Eu^{2+} [25]. Iones de Eu^{2+} incrustados en una matriz huésped SiC_xO_y se activan más eficientemente que aquellos que están en una matriz de SiO_x [26]. Los nanoclusters formados por complejos de Eu incrustados en SiO_x desempeñan un rol importante en la emisión de luz azul mejorada de las muestras.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la variación de intensidad de luminiscencia parece estar correlacionada con la concentración de europio, lo cual podría implicar algunas diferencias entre la absorción intrínseca de las diferentes muestras [27]. La luminiscencia y la posición del pico Eu^{2+} varía más fuertemente con el material huésped [28]. Basados en los resultados obtenidos, se puede concluir que la cantidad de óxido de europio usado durante el proceso de depósito juega un rol significativo en las características del tiempo de vida de la fotoluminiscencia de las muestras analizadas.

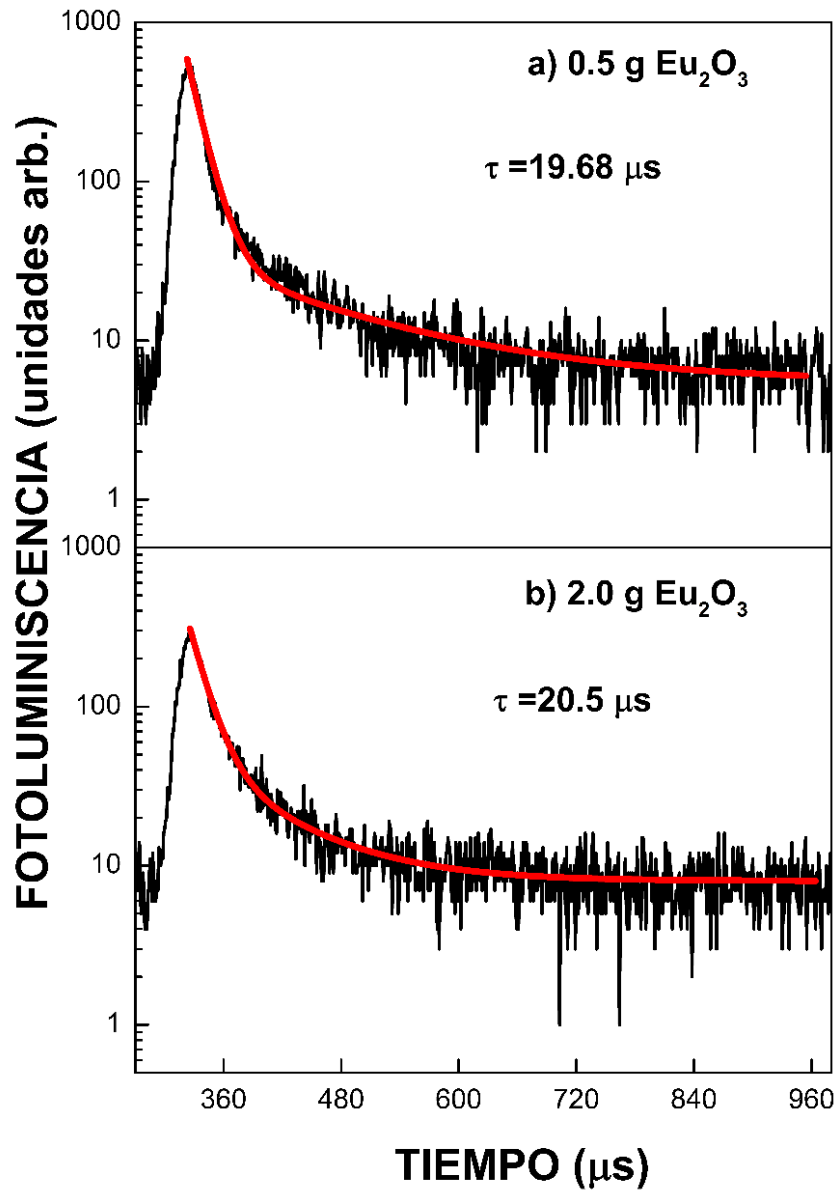


Figura 4. 10. Fotoluminiscencia resuelta en tiempo para películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio obtenidas mediante Cat-CVD usando 25 ml de TEOS y a) 0.5 g de óxido de europio y b) 2.0 g de óxido de europio como reactivos.

4.2. Películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio

4.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

La figura 4.11 muestra los patrones de difracción de rayos X obtenidos para las películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio usando a) 25 ml de TEOS y b) 25 ml de TEOS y 2 g de óxido de erbio como reactivos. De acuerdo con los resultados obtenidos para ambas muestras, se puede observar la presencia de un único pico ancho centrado en 21.5° y la ausencia de picos de difracción estrechos y agudos. Por lo tanto, se puede concluir que ambas muestras están compuestas por una estructura amorfa.

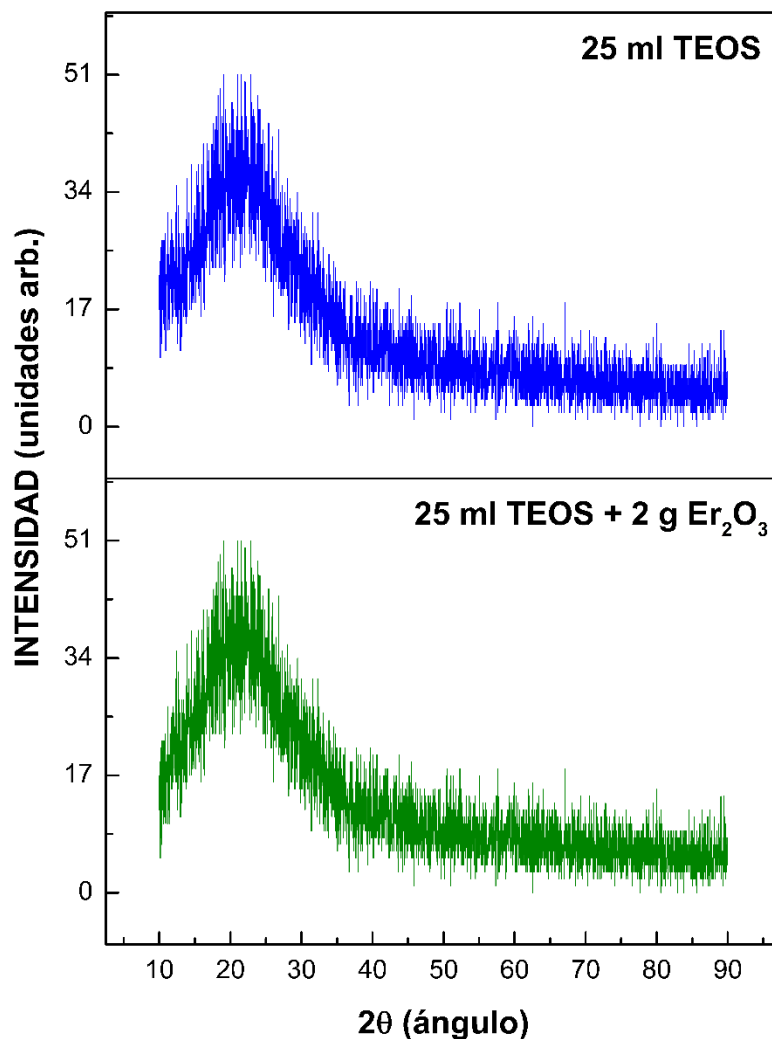


Figura 4. 11. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio depositadas usando a) 25 ml de TOES y b) 25 ml de TEOS y 2 g de óxido de erbio como reactivos.

4.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La figura 4.12 muestra un análisis elemental de las películas delgadas de SiC_xO_y con incorporación de Er, obtenidas mediante la técnica Cat-CVD. Las tablas 4.4 y 4.5 muestran el porcentaje atómico de los elementos químicos que componen las películas. Las muestras fueron obtenidas, usando a) solamente 25 ml de TEOS

y b) 25 ml de TEOS y 2 gr de Er_2O_3 como reactivos. El análisis fue realizado mediante la técnica “*Energy dispersive spectroscopy*” (EDS), usando un equipo FE-SEM Auriga 3916 con un rango de aceleración de voltaje de 1-3 KeV. Los resultados indican una contribución elemental de C, O, y Si en ambas muestras, los cuales son los elementos químicos esperados debido al uso de TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) como reactivo. Se puede observar una señal más intensa de Si para la película que fue depositada usando únicamente TEOS como reactivo como se muestra en la figura 4.12 a) y en la tabla 4.4, lo cual indica que el uso de este precursor favorece la formación de especies basadas en Si. Por otra parte, la señal de Si con una menor intensidad para la película que fue depositada usando TEOS y Er_2O_3 como reactivos, es debido a que el erbio que se incorpora en la estructura del material sustituye los átomos de Si. Es importante resaltar que en la figura 4.12 no es posible observar la contribución elemental del Er. Esto puede ser debido a su bajo porcentaje atómico comparado con otros elementos, ya que la exactitud total del equipo usado es de aproximadamente 1% porcentaje en peso y la sensibilidad de aproximadamente 0.1% porcentaje en peso.

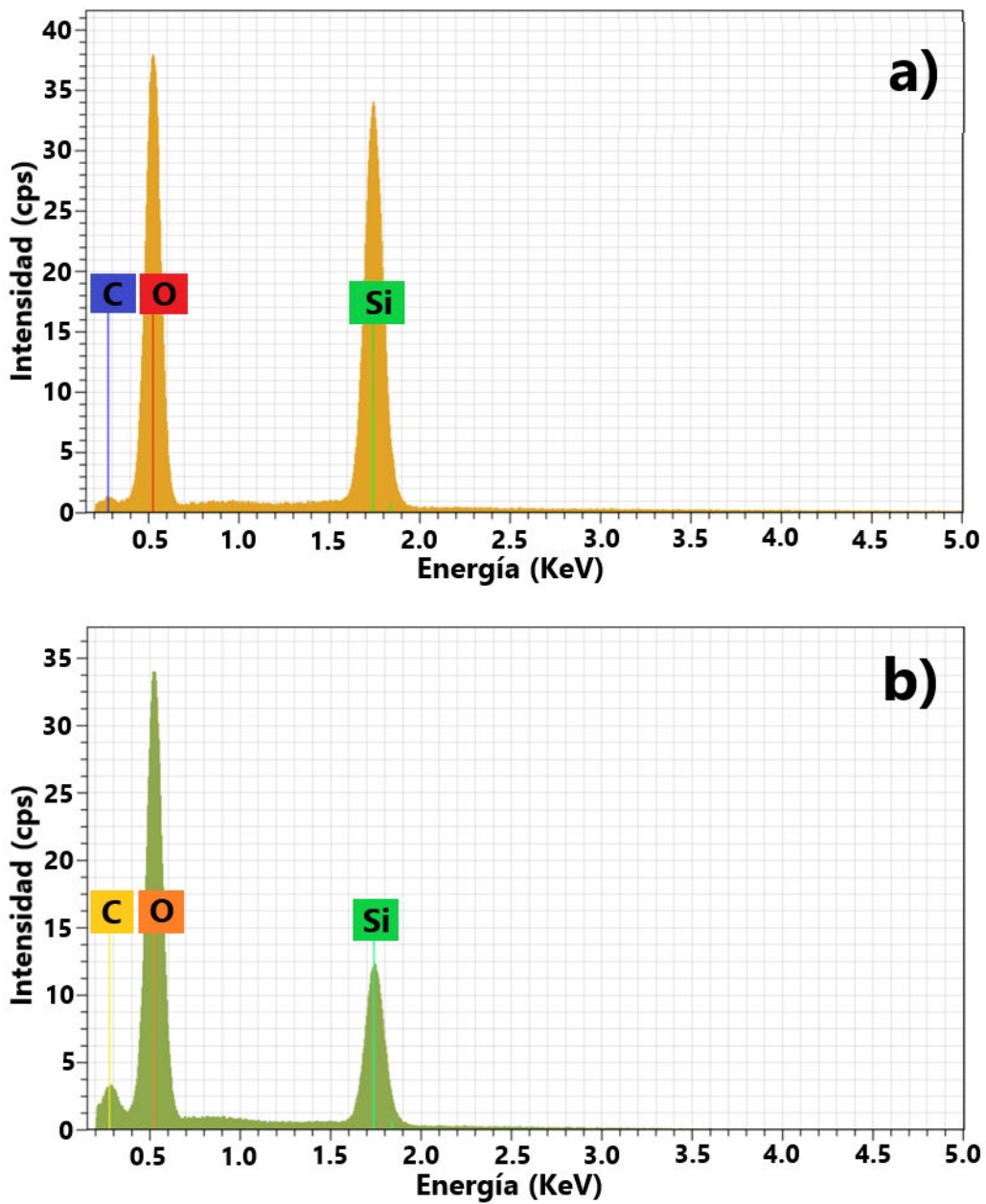


Figura 4. 12. Espectros EDS de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio usando 25 ml de TEOS y a) 1.5 gr de óxido de erbio y b) 2 g de óxido de erbio como reactivos.

Tabla 4. 4. Porcentaje atómico para películas depositadas usando únicamente TEOS como reactivo.

Elemento	% atómico
Si	45.2
O	49.6
C	5.2

Tabla 4. 5. Porcentaje atómico para películas depositadas usando 25 ml de TEOS y 2 g de óxido de erbio como reactivos.

Elemento	% atómico
Si	29.3
O	63.8
C	6.9

Se realizó análisis FE-SEM para investigar el efecto del Er en la topografía de las películas. La figura 4.13 (a) muestra la micrografía FE-SEM para la película delgada que fue depositada usando únicamente TEOS como reactivo, y la figura 4.13 (b) muestra la micrografía FE-SEM para la película que se preparó usando 25 ml de TEOS y 2 gr de Er_2O_3 como reactivos. Cabe mencionar que ambas muestras presentan una superficie compacta y lisa con aglomerados globulares distribuidos de manera heterogénea, con un tamaño de partícula de aproximadamente 200 nm, lo cual concuerda con resultados reportados previamente por Chen *et al.* (2012) [1]. Es posible observar que la figura 4.13 (b) la cual corresponde a la película depositada usando TEOS y Er_2O_3 como reactivos presenta un número menor de aglomerados. Esto se puede atribuir a que la presencia de Er y O en la estructura del material obtenido, provoca que la energía de activación que es necesaria para que se lleven a cabo las transiciones de fase para que se formen los aglomerados, es mayor. Lo cual resulta en menor formación de aglomerados. De acuerdo con las

micrografías la presencia de Er_2O_3 durante el proceso de depósito afecta significativamente la topografía de las muestras.

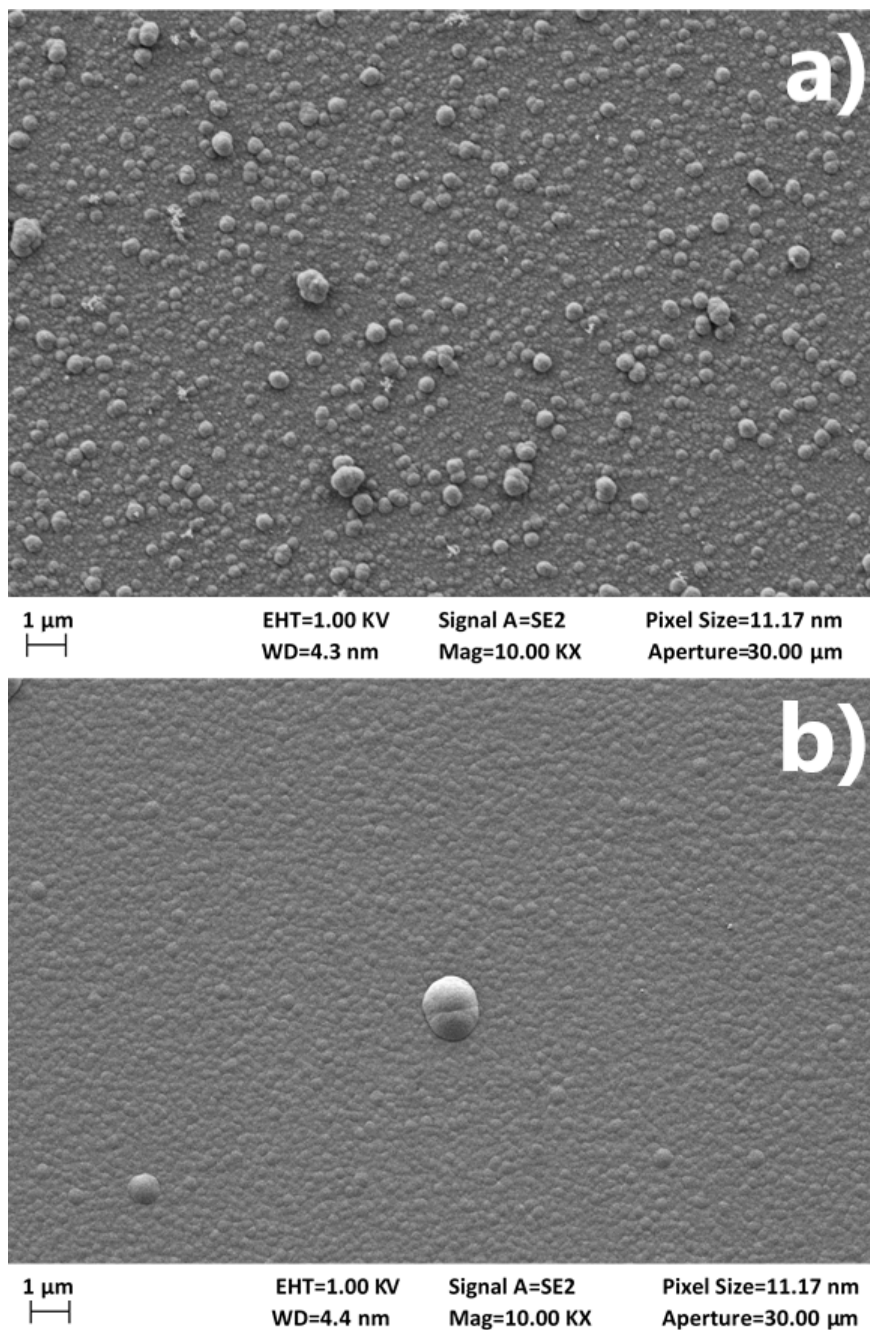


Figura 4. 13. Espectros EDS de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio usando 25 ml de TEOS y a) 1.5 gr de óxido de erbio y b) 2 g de óxido de erbio como reactivos.

4.2.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La figura 4.14 muestra los espectros de absorbancia FTIR para películas delgadas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio, en el rango de 400-2200 cm^{-1} . La figura 4.10 b) muestra el espectro de absorbancia FTIR deconvolucionado para la película que fue depositada usando 25 ml de TEOS y 1.5 g de Er_2O_3 como reactivos, en el rango de 950 a 1250 cm^{-1} .

La figura 4.14 muestra que todos los espectros se caracterizan por tres bandas de absorción asignadas a Si-O-Si rocking, Si-O bending y Si-O-Si *transverse stretching vibration* centrados en aproximadamente 440, 800 y 1080 cm^{-1} respectivamente [2]. Un hombro traslapado aparece en aproximadamente 1170 cm^{-1} , el cual se atribuye al enlace Si-O-C [3]. Adicionalmente una banda de absorbancia aparece en 1270 cm^{-1} , la cual se atribuye a la presencia de grupos Si-CH₃ [4]. Todos los enlaces observados muestran contribución elemental de Si, O y C, lo cual es consistente con los resultados mostrados previamente. La figura 4.15 corrobora la presencia de dos bandas de absorbancia traslapadas en la región entre 950 y 1300 cm^{-1} correspondientes a enlaces Si-O-Si y Si-O-C.

En la figura 4.14 también es posible observar un pico de absorbancia centrado en 660 cm^{-1} para la muestra que fue preparada usando solamente TEOS como reactivo, lo cual indica la presencia de grupos Si-Si [5]. La presencia de esta banda muestra una mayor contribución de silicio para la película delgada que fue preparada usando solamente TEOS como reactivo, lo cual concuerda con el análisis realizado previamente mediante EDS en la sección 4.2.2. Cabe resaltar que la presencia de enlaces basados en el elemento químico Er no se detectaron directamente, ya que esta técnica no es sensible a la presencia de estos enlaces.

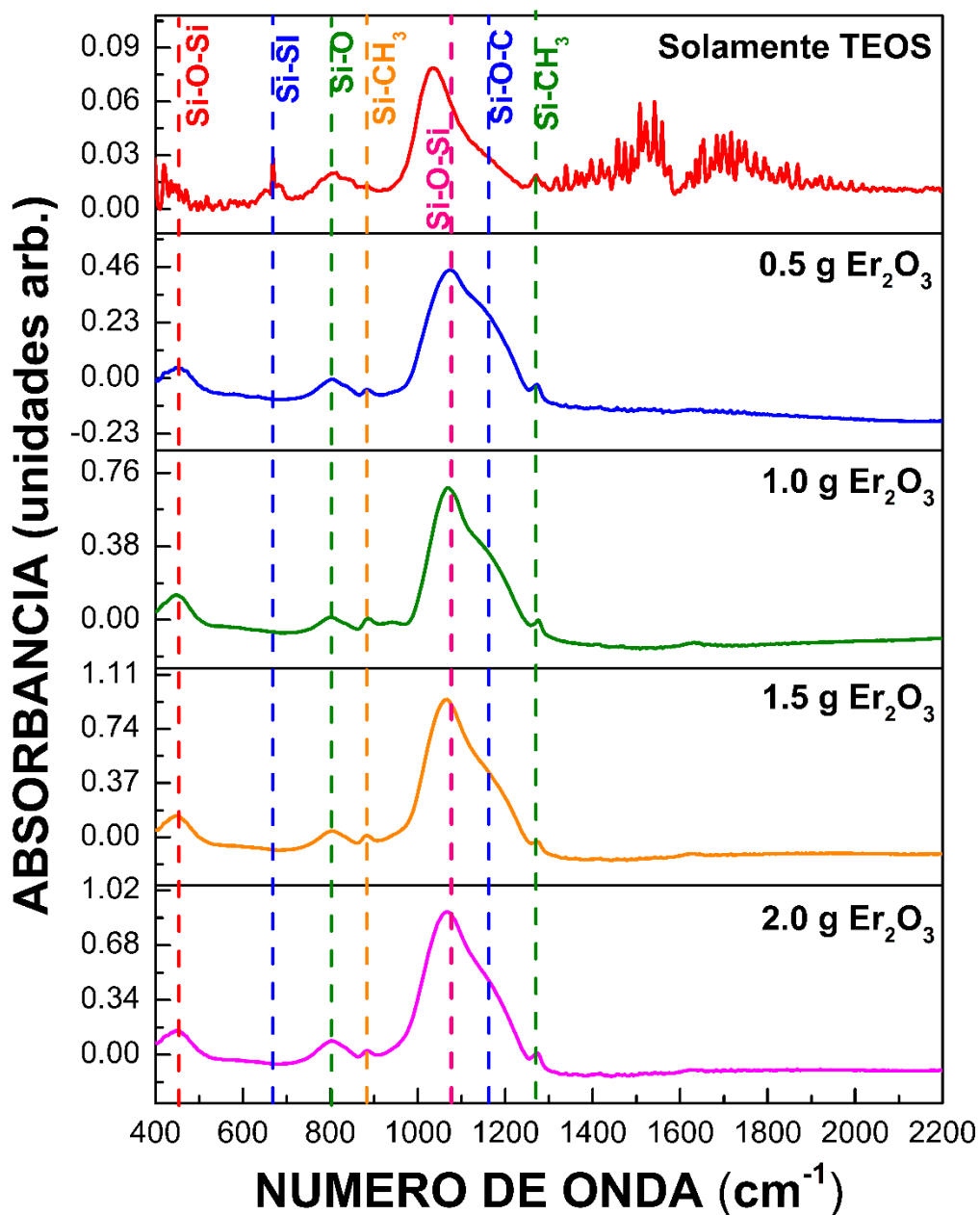


Figura 4. 14. Espectros de absorbanza FTIR de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio.

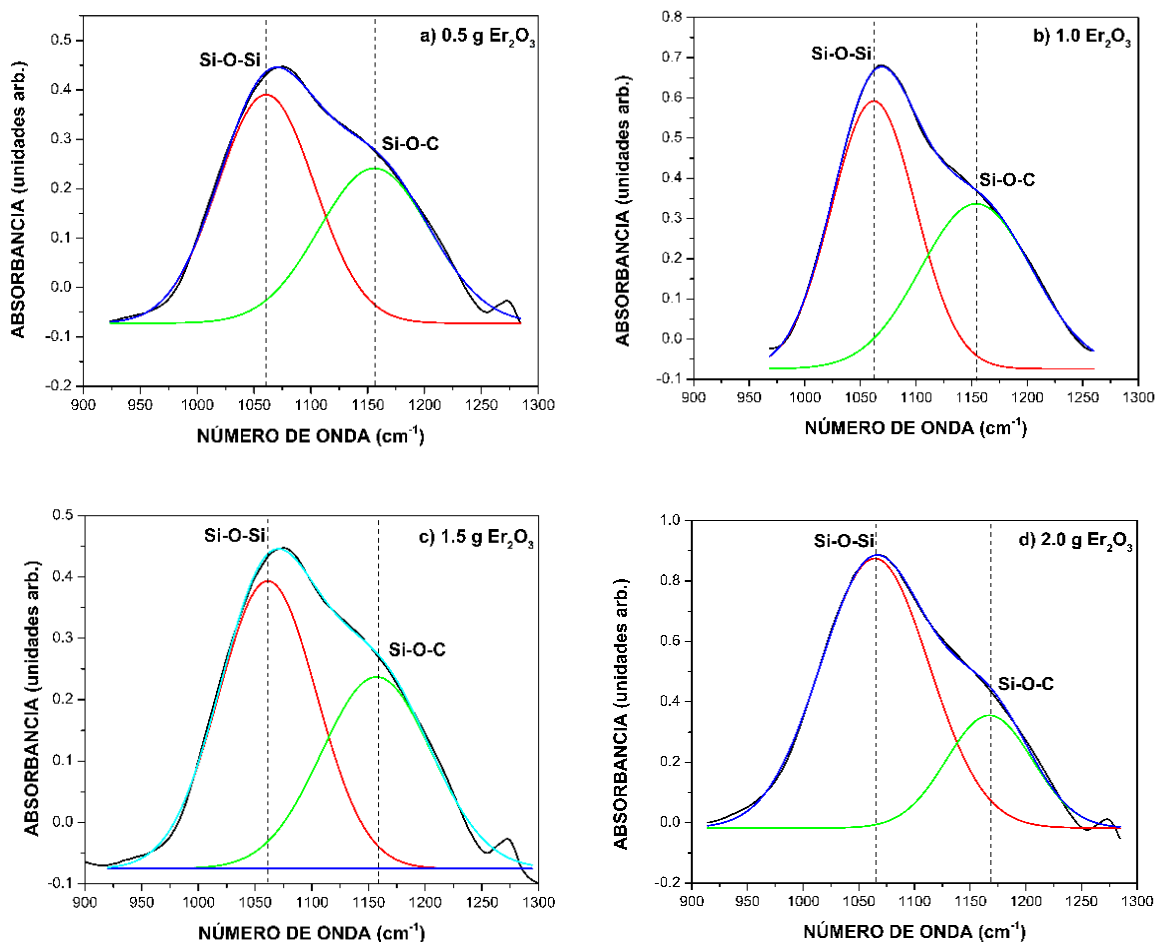


Figura 4. 15. Espectros de absorbancia FTIR deconvolucionados para películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio en la región entre 900 y 1300 cm⁻¹.

4.2.4. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La figura 4.16 muestra los espectros XPS para las películas de SiC_xO_y con incorporación de Er, usando a) 0.5 gr y b) 2 gr de Er₂O₃ como reactivo, respectivamente. Los espectros corroboran la contribución elemental del SiC_xO_y, el cual fue usado como matriz, tal como se mostró previamente en análisis de resultados mediante EDS y FTIR.

La figura 4.17 muestra la señal Si2p, centrada en aproximadamente 103.5 eV. Esta señal surge de la presencia de SiO₂ en las muestras [29]. Un análisis más detallado de esta señal muestra la presencia de dos componentes. El primero localizado en aproximadamente 103.2 eV, el cual está asociado con las especies de SiO₂ [30], mientras que el segundo, el cual se localiza en energías mayores y cuya contribución aumenta a mayores porcentajes de Er, se atribuye a especies Er-O-Si [31].

La figura 4.18 muestra el espectro de la señal O 1s de las mismas muestras. La señal O 1s centrada en aproximadamente 533 eV muestra una estructura asimétrica como se sugirió para el hombro traslapado en la banda a altas energías. Tal característica surge de la presencia de dos contribuciones mayores. La más predominante centrada en 533.3 eV, se relaciona con especies Er-O, mientras que la segunda ubicada en 532.6, se atribuye a la presencia de SiO₂ en las películas [32].

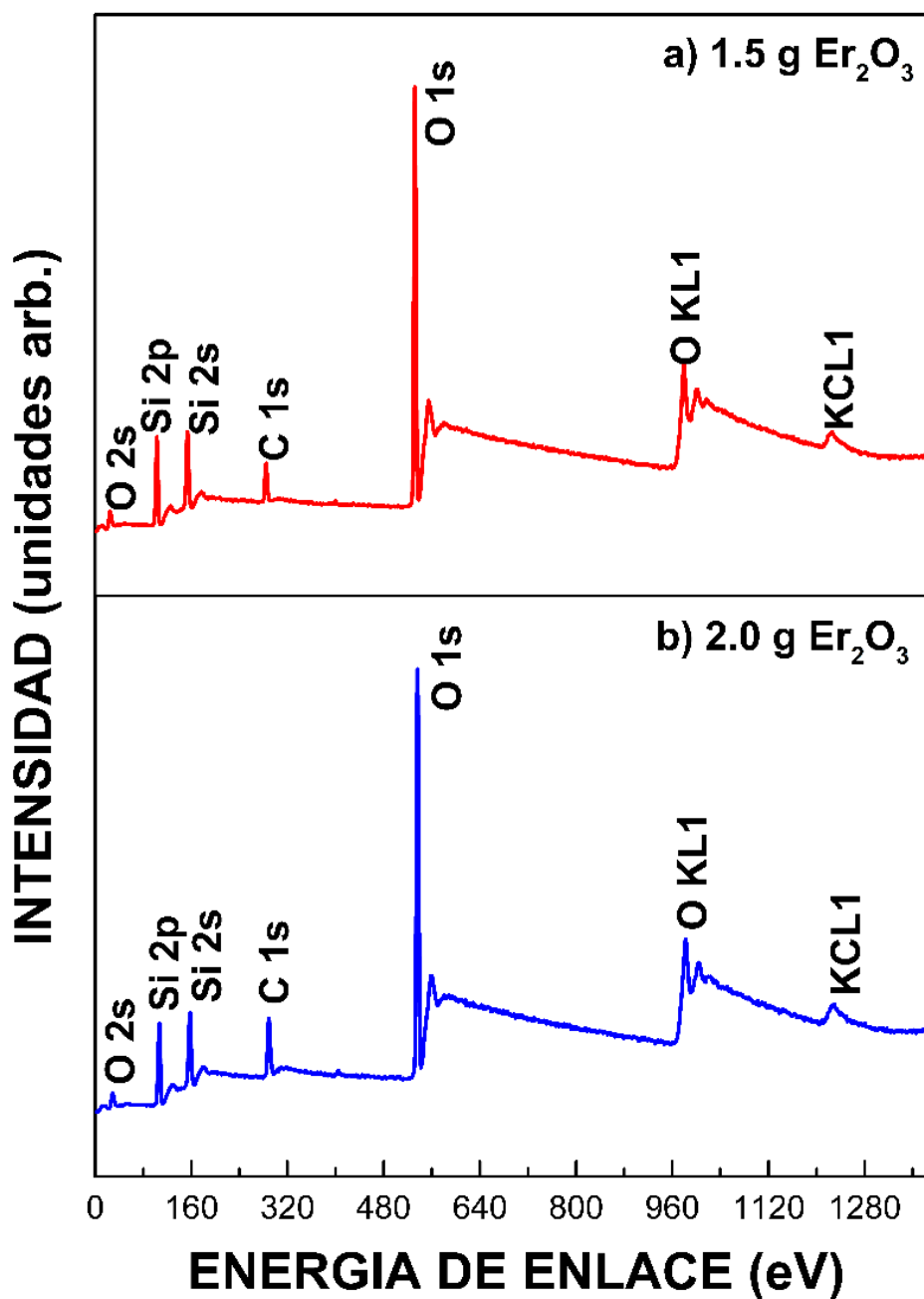


Figura 4. 16. Espectros XPS de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio depositadas mediante Cat-CVD, usando 25 ml de TEOS y a) 1.5 g de óxido de erbio y b) 2 g de óxido de erbio como reactivos.

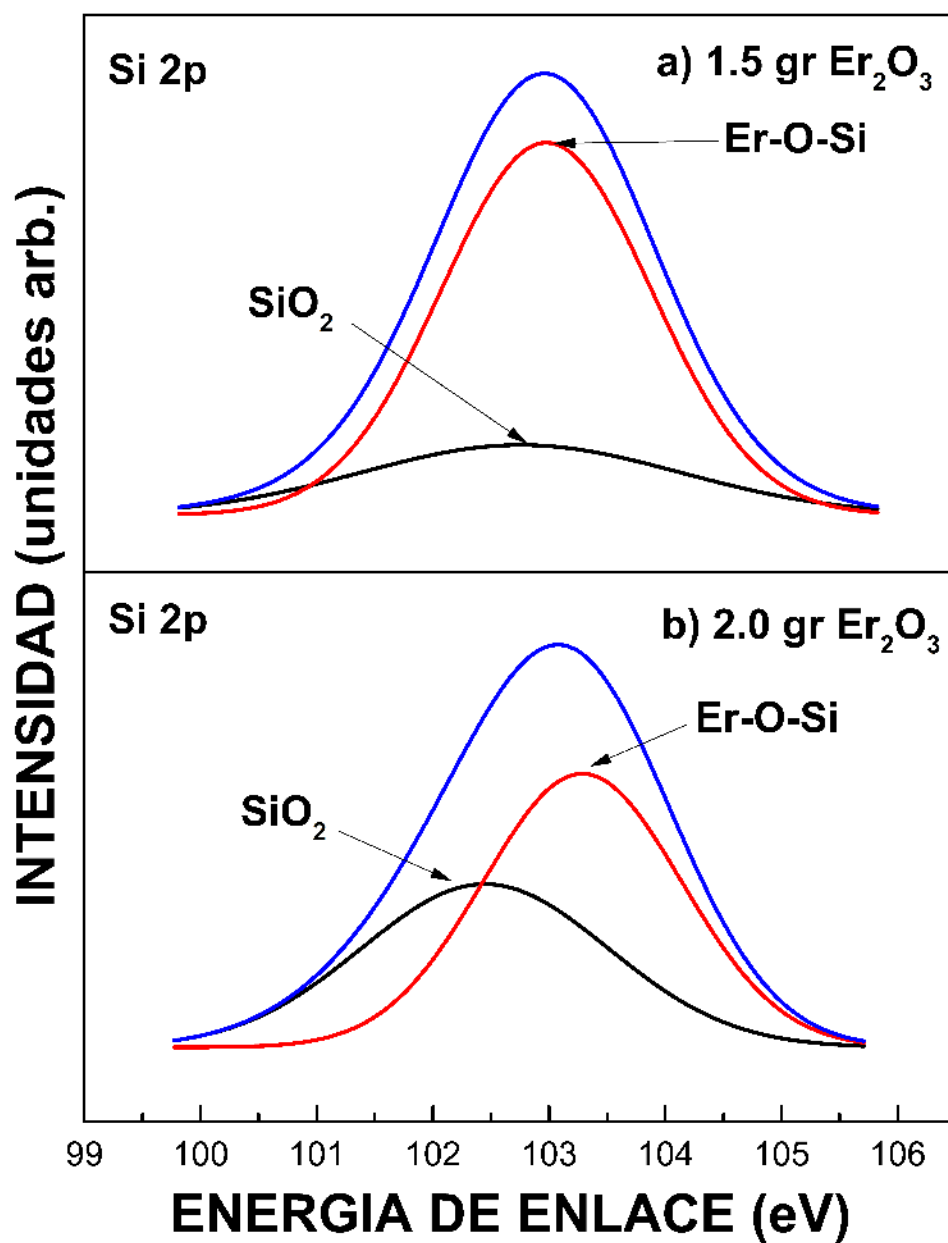


Figura 4. 17. Espectros XPS de alta resolución Si(2p) de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio depositadas mediante Cat-CVD, usando 25 ml de TEOS y a) 1.5 g de óxido de erbio y b) 2 g de óxido de erbio como reactivos.

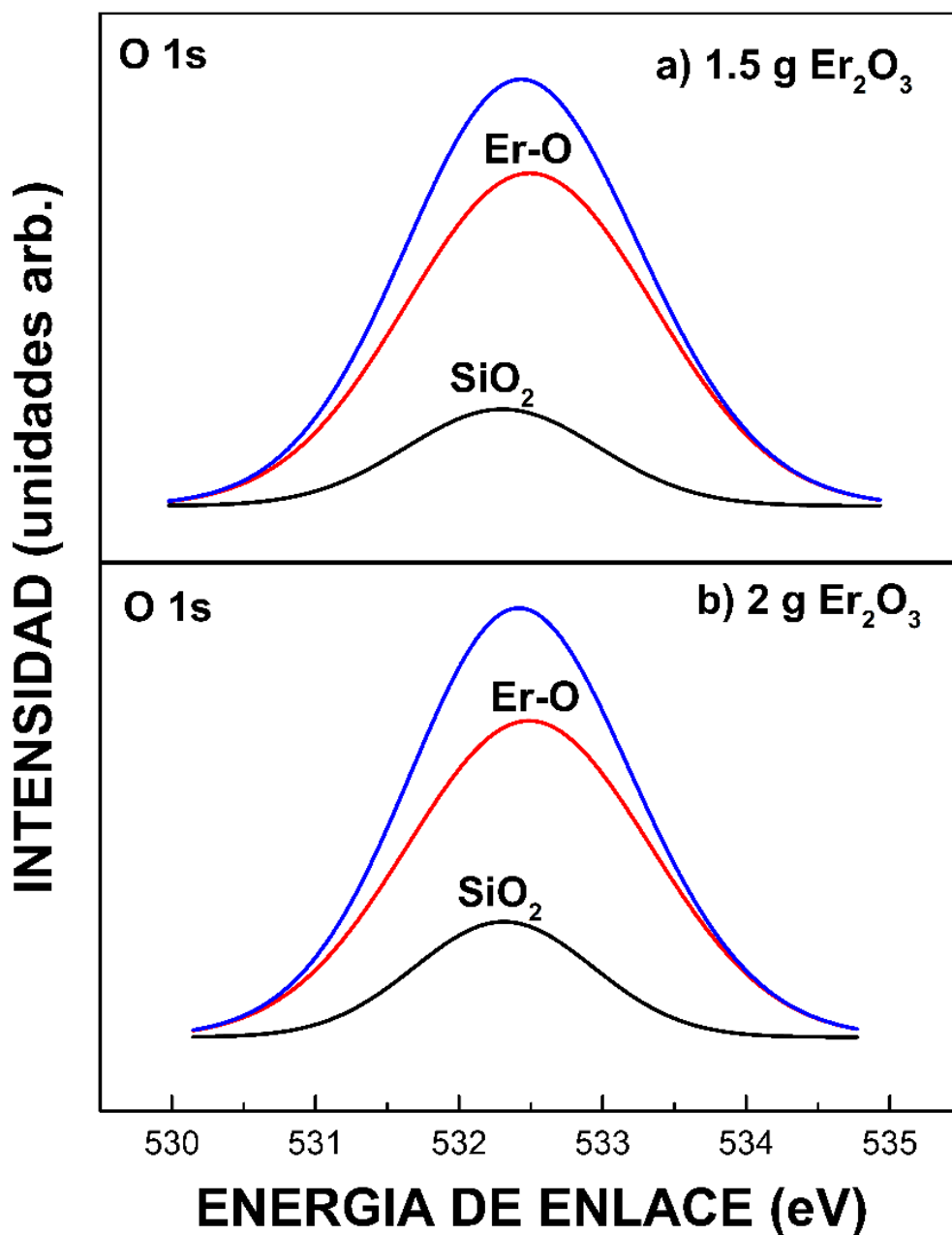


Figura 4. 18. Espectros XPS de alta resolución O(1s) de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio depositadas mediante Cat-CVD, usando 25 ml de TEOS y a) 1.5 g de óxido de erbio y b) 2 g de óxido de erbio como reactivos.

4.2.5. Elipsometría

La tabla 4.6 muestra el índice de refracción y el espesor de películas de SiC_xO_y con incorporación de Er depositadas mediante Cat-CVD usando diferentes concentraciones de Er_2O_3 . Las propiedades fueron determinadas mediante elipsometría. Se tomaron en promedio cinco mediciones por cada muestra. Los índices de refracción reportados corresponden a una longitud de onda de 632.8 nm.

La tabla 4.6 muestra el índice de refracción de todas las muestras. Todas las películas presentan un valor de índice de refracción cercano a 1.73, el cual es el valor reportado para el SiC_xO_y [9]. Se puede observar que el índice de refracción está directamente relacionado con la cantidad de Er_2O_3 usado como reactivo durante el proceso de depósito. Entre mayor es la cantidad de Er_2O_3 usado, el índice de refracción tiende a disminuir, lo cual indica que la presencia de Er_2O_3 como reactivo durante el proceso de depósito afecta de manera significativa el índice de refracción del material obtenido. Según reportes previos, el valor del índice de refracción para el SiO_xC_y está directamente relacionado con la cantidad de C presente en su estructura. Cuando el contenido de C aumenta, el índice de refracción tiende a aumentar y viceversa [10]. De este modo, el índice de refracción podría estar disminuyendo debido a que el contenido de C es menor en la estructura del material obtenido, lo cual podría ser causado por la incorporación de átomos de Er, los cuales está sustituyendo átomos de C en la red. Debido a esto, el índice de refracción está disminuyendo. Según la información obtenida, se puede deducir que la concentración de Er_2O_3 usada durante el proceso de depósito varía significativamente el índice de refracción de las muestras.

Adicionalmente, la tabla 4.6 muestra que el espesor de todas las películas obtenidas está en el rango de 247-252 nm. Todas las muestras analizadas muestran una variación de espesor de aproximadamente 5 nm. De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede deducir que no hay una correlación directa entre la cantidad de

Er₂O₃ usado durante el proceso de depósito y el espesor de las muestras. La muestra con mayor espesor se preparó usando 2 gr de Er₂O₃ y tuvo un valor de 252 nm, mientras que la muestra más delgada se preparó usando 0.5 gr de Er₂O₃ y tuvo un valor de 247 nm. Todas las películas delgadas preparadas mostraron un espesor homogéneo durante todos los procesos de depósito.

Tabla 4. 6. Índice de refracción y espesor de películas usando diferentes concentraciones de óxido de erbio durante el proceso de depósito.

Concentración de óxido de erbio (gr)	Índice de refracción	Espesor (nm)
0.5	1.74	247
1	1.71	251
1.5	1.70	248
2	1.66	252

4.2.6. Fotoluminiscencia

La figura 4.19 muestra los espectros de fotoluminiscencia de películas de SiC_xO_y con incorporación de Er, obtenidas mediante la técnica Cat-CVD. La figura 4.20 se muestran los espectros deconvolucionados para la banda ancha de fotoluminiscencia en la región entre 350 y 600 nm, En la figura 4.19 se puede observar que las muestras que fueron preparadas usando solamente TEOS como reactivo no muestran ninguna característica de fotoluminiscencia. Por otro lado, las muestras que fueron preparadas usando TEOS y Er₂O₃ como reactivos muestran dos bandas de emisión que aparecen aproximadamente en 430 y 770 nm, con espectros de banda ancha. Una banda más notable en la región azul-ultravioleta y una banda menos intensa en la región espectral rojo-infrarrojo.

El espectro mostrado en la figura 4.20 muestra que la banda de fotoluminiscencia centrada en 430 nm se compone por varias bandas de excitación traslapadas, las cuales se atribuyen a las transiciones $^2H_{11/2}$ - $^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2}$ - $^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2}$ - $^4I_{13/2}$ respectivamente, que son características de los iones Er^{3+} [33]. Los espectros indican un aumento en la fotoluminiscencia de salida en la región visible con relación al aumento del contenido de Er_2O_3 . Por otra parte, la banda de emisión centrada en 770 nm se atribuye a estados localizados en la superficie los cuales son inducidos por vacancias de oxígeno [34].

Según Franzo *et al.* (1999) [15], centros luminiscentes intrínsecos de erbio pueden ser activados ópticamente si están a una distancia máxima de 2 nm de los nanocristales de Si. Un excitón en un nanocristal se puede recombinar dando su energía a iones de tierras raras cercanos. En presencia de erbio, la energía de recombinación propia del excitón de los nanocristales de Si, se transfiere a los orbitales 4f de los iones de erbio. De este modo, los iones de erbio son excitados eficientemente a través de un proceso de transferencia de energía, que se debe a que los electrones están confinados en la cercanía de los nanocristales. Un diagrama del proceso de transferencia de energía de excitones confinados en los nanocristales de silicio hacia los iones Er^{3+} se muestra en la figura 4.21. La luminiscencia de erbio en nanocristales de Si es mucho más intensa que la observada en silicio en bulto debido a la ausencia de procesos de excitación no radiativos.

Se detectó una mayor intensidad de fotoluminiscencia para las películas que fueron depositadas usando 1.5 gr de Er_2O_3 . Cuando el contenido de Er_2O_3 fue mayor a 1.5 gr, se observó una disminución en la intensidad de fotoluminiscencia. Esto se atribuye al efecto de “*concentration quenching*” entre los iones Er^{3+} [35]. El incremento en la intensidad de fotoluminiscencia se debe a la migración de energía entre iones Er^{3+} .

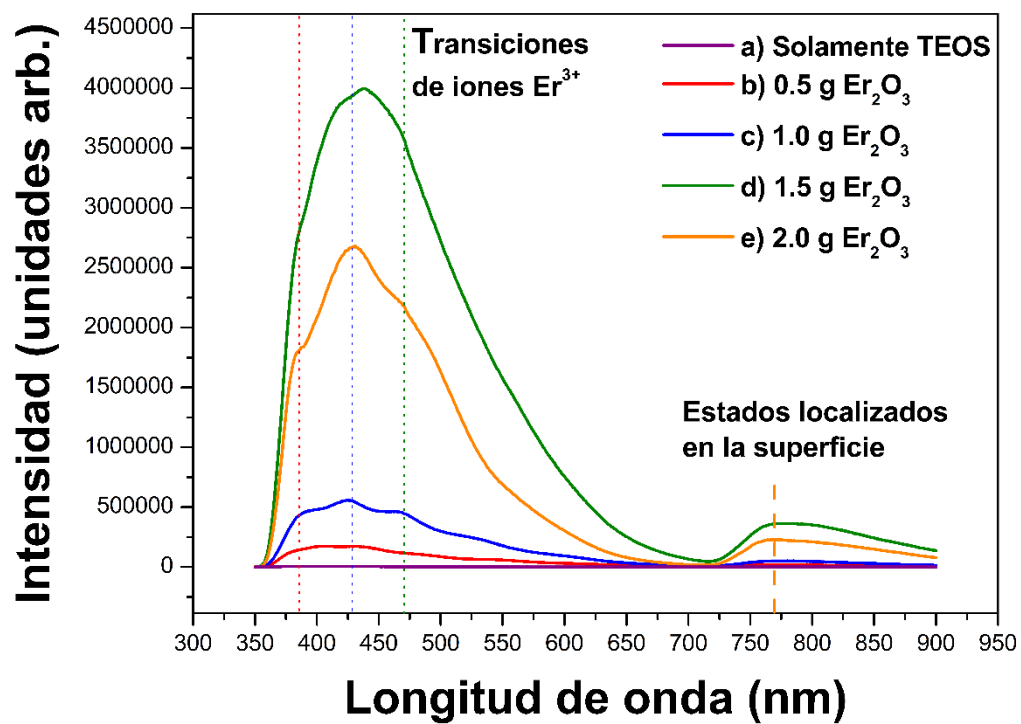


Figura 4. 19. Espectros de fotoluminiscencia obtenidos para películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio depositadas mediante Cat-CVD.

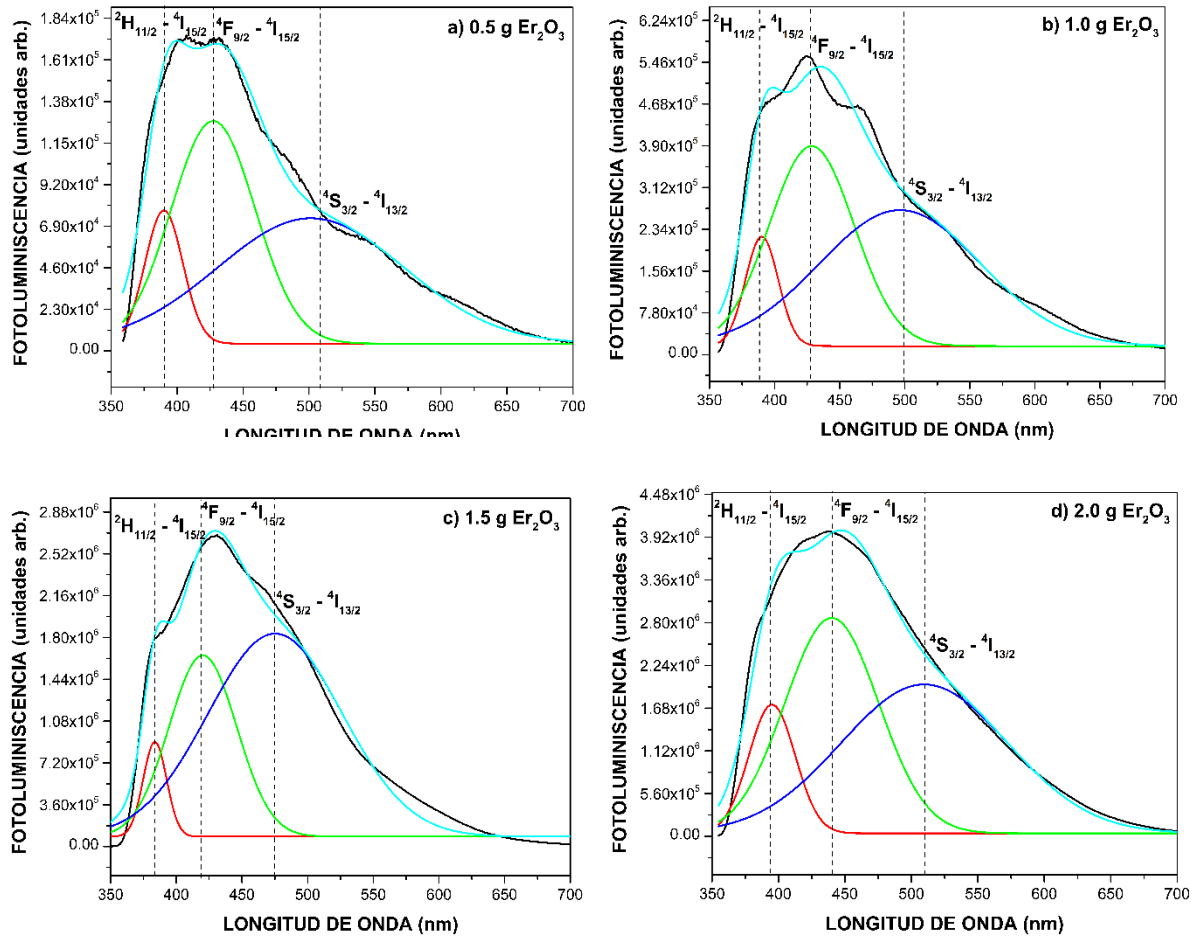


Figura 4. 20. Espectros de fotoluminiscencia deconvolucionados en la región entre 350 y 700 nm para las películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio.

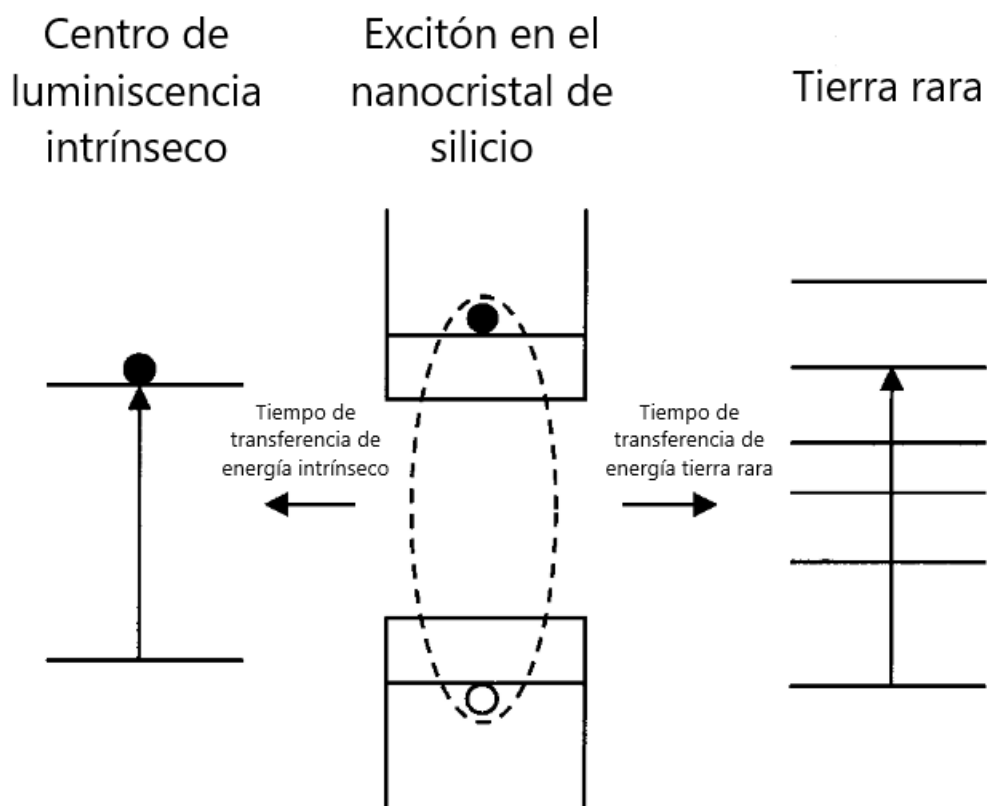


Figura 4. 21. Proceso de transferencia de energía de un excitón dentro del nanocristal de silicio hacia una tierra rara o un centro luminescente intrínseco.

4.2.7. Fotoluminiscencia resuelta en tiempo

Para comprender las características de fotoluminiscencia de las películas de SiC_xO_y con incorporación de Er, se llevaron a cabo mediciones de fotoluminiscencia resuelta en tiempo como se muestra en la figura 4.22. Las mediciones se realizaron usando un haz incidente de 390 nm, para las películas que fueron depositadas usando 1.5 y 2 gr de Er_2O_3 como reactivo. El tiempo de vida de transición de portadores para la película que fue depositada usando 1.5 g de Er_2O_3 es de 14.93 μs , mientras que el tiempo vida de transición de potadores para la película que se depositó usando 2.0 g de Er_2O_3 es de 15.84 μs . Ambas películas muestran transición de portadores con tiempos de vida del orden de μs , los cuales son

característicos de transiciones ${}^2H_{11/2}$ - ${}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{9/2}$ - ${}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2}$ - ${}^4I_{13/2}$ correspondientes a iones Er^{3+} [33]. De los espectros de fotoluminiscencia se puede observar que las muestras preparadas usando 1.5 gr de Er_2O_3 muestran una intensidad de emisión mayor, comparadas con las muestras preparadas con otras concentraciones de Er_2O_3 . Diferentes mecanismos de transferencia de energía de los iones Er^{3+} están involucrados en el proceso de emisión [36]. Los perfiles de decaimiento muestran una disminución en los valores del tiempo de vida de los portadores cuando la concentración de los iones de Er^{3+} aumenta, lo cual representa un aumento en la migración de energía no radiativa entre iones Er^{3+} vecinos y *quenching centers* como grupos OH^- en la matriz [35].

El comportamiento de decaimiento de los iones Er^{3+} para el estado ${}^4I_{13/2}$ a una excitación de 390 nm se muestra en las figuras 4.22 a) y b). Según los resultados obtenidos se puede notar que las concentraciones de 1.5 y 2 gr de Er_2O_3 en las películas, muestran una señal exponencial única. Según el ajuste de curvas, los tiempos de vida de las películas de SiC_xO_y con incorporación de Er se pueden calcular por teoría exponencial estándar. Se encontró que los tiempos de vida del ion Er^{3+} en el estado ${}^4I_{13/2}$ disminuyen con el incremento de la concentración de iones Er^{3+} .

De los espectros de fotoluminiscencia, se observa que las muestras preparadas con 1.5 gr de Er_2O_3 muestran mayor intensidad de emisión que otras concentraciones del ion Er^{3+} . Se estudiaron diferentes mecanismos de transferencia de energía involucrados con iones Er^{3+} . El perfil de decaimiento muestra una disminución en los valores del tiempo de vida con un incremento en la concentración de iones Er^{3+} , el cual representa un incremento en la migración de energía no radiativa entre iones Er^{3+} vecinos [37].

Un diagrama del proceso de transferencia de energía de excitones confinados en los nanocristales de silicio hacia los iones Er^{3+} se muestra en la figura 4.21. La luminiscencia de erbio en nanocristales de Si es mucho más intensa que la observada en silicio en bulto debido a la ausencia de procesos de excitación no radiativos.

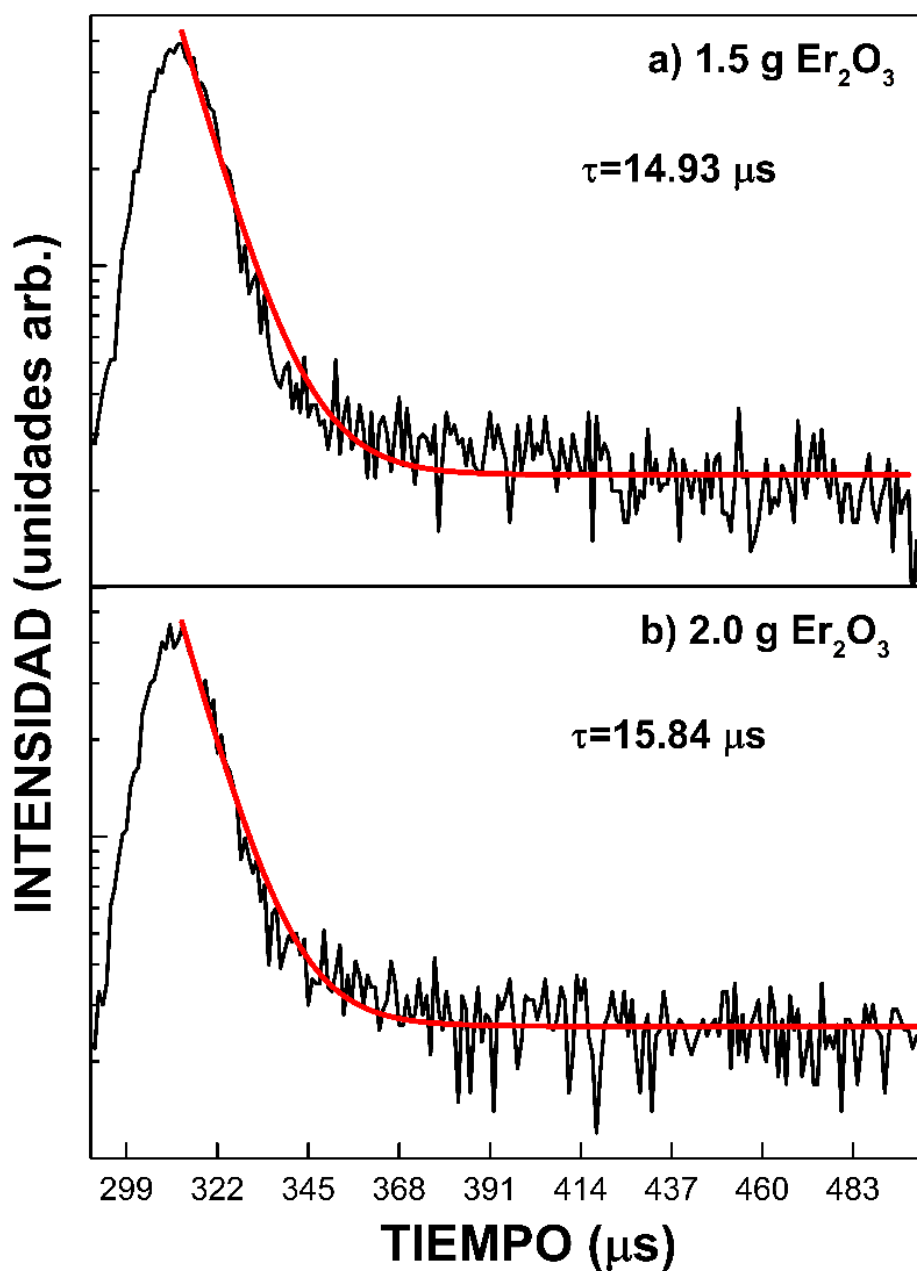


Figura 4. 22. Fotoluminiscencia resuelta en tiempo de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de erbio depositadas mediante Cat-CVD, usando 25 ml de TEOS y a) 1.5 g de óxido de erbio y b) 2 g de óxido de erbio como reactivos.

Referencias capítulo 4

- [1] Chen, T., & Wang, D. S. (2012). Study on Optical Properties of Silicon Oxycarbide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. In *Advanced Materials Research* (Vol. 482, pp. 1307-1312). Trans Tech Publications Ltd.
- [2] Kim, Y. H., Hwang, M. S., Kim, H. J., Kim, J. Y., & Lee, Y. (2001). Infrared spectroscopy study of low-dielectric-constant fluorine-incorporated and carbon-incorporated silicon oxide films. *Journal of Applied Physics*, 90(7), 3367-3370.
- [3] Matsumoto, Y., Asahi, S., Kita, T., Santoyo-Salazar, J., Ramos, C., Verma, B., ... & Dutt, A. (2019). Luminescence study of Si/SiC nano-particles embedded in SiO_xC_y matrix deposited using O-Cat-CVD. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 111, 179-184.
- [4] Dutt, A., Matsumoto, Y., Godavarthi, S., Santana-Rodríguez, G., Santoyo-Salazar, J., & Escobosa, A. (2014). White bright luminescence at room temperature from TEOS-based thin films via catalytic chemical vapor deposition. *Materials Letters*, 131, 295-297.
- [5] Mawhinney, D. B., Glass, J. A., & Yates, J. T. (1997). FTIR study of the oxidation of porous silicon. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(7), 1202-1206.
- [6] Lin, Z., Huang, R., Wang, H., Wang, Y., Zhang, Y., Guo, Y., ... & Li, H. (2017). Dense nanosized europium silicate clusters induced light emission enhancement in Eu-doped silicon oxycarbide films. *Journal of Alloys and Compounds*, 694, 946-951.
- [7] Li, L., Zheng, J., Zuo, Y., Cheng, B., & Wang, Q. (2013). Strong Eu 2+ light emission in Eu silicate through Eu 3+ reduction in Eu 2 O 3/Si multilayer deposited on Si substrates. *Nanoscale research letters*, 8(1), 1-5.
- [8] Qi, J., Matsumoto, T., Tanaka, M., & Masumoto, Y. (1999). Electroluminescence of europium silicate thin film on silicon. *Applied physics letters*, 74(21), 3203-3205.

[9] Memon, F. A., Morichetti, F., Abro, M. I., Iseni, G., Somaschini, C., Aftab, U., & Melloni, A. (2017). Synthesis, Characterization and Optical Constants of Silicon Oxycarbide. In EPJ Web of Conferences (Vol. 139, p. 00002). EDP Sciences.

[10] Gallis, S., Nikas, V., Huang, M., Eisenbraun, E., & Kaloyeros, A. E. (2007). Comparative study of the effects of thermal treatment on the optical properties of hydrogenated amorphous silicon-oxycarbide. *Journal of Applied Physics*, 102(2), 024302.

[11] Kim, D., Jin, Y. H., Jeon, K. W., Kim, S., Kim, S. J., Han, O. H., ... & Park, J. C. (2015). Blue-silica by Eu 2+-activator occupied in interstitial sites. *RSC advances*, 5(91), 74790-74801.

[12] You, H., & Nogami, M. (2004). Optical Properties and Local Structure of Eu³⁺ Ions in Sol–Gel TiO₂– SiO₂ Glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(32), 12003-12008.

[13] Rubio, O. (1991). Doubly-valent rare-earth ions in halide crystals. *J. Phys. Chem. Sol.*, 52(1), 101-174.

[14] Ledoux, G., Gong, J., Huisken, F., Guillois, O., & Reynaud, C. (2002). Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement. *Applied Physics Letters*, 80(25), 4834-4836.

[15] Franzò, G., Vinciguerra, V., & Priolo, F. (1999). The excitation mechanism of rare-earth ions in silicon nanocrystals. *Applied Physics A*, 69(1), 3-12.

[16] Jee, S. D., Park, J. K., & Sang-Hyuk, L. (2006). Photoluminescence properties of Eu 2+-activated Sr₃SiO₅ phosphors. *Journal of materials science*, 41(10), 3139-3141.

[17] Bregolin, F. L., Sias, U. S., & Behar, M. (2013). Photoluminescence and structural studies of Tb and Eu implanted at high temperatures into SiO₂ films. *Journal of luminescence*, 135, 232-238.

- [18] Zhang, X., Wang, J., Huang, L., Pan, F., Chen, Y., Lei, B., ... & Wu, M. (2015). Tunable luminescent properties and concentration-dependent, site-preferable distribution of Eu²⁺ ions in silicate glass for white LEDs applications. *ACS applied materials & interfaces*, 7(18), 10044-10054.
- [19] Suta, M., & Wickleder, C. (2019). Synthesis, spectroscopic properties and applications of divalent lanthanides apart from Eu²⁺. *Journal of Luminescence*, 210, 210-238.
- [20] Okada, K., Wang, Y. F., Chen, T. M., Kitamura, M., Nakaya, T., & Inoue, H. (1999). Bright red light-emitting organic electroluminescent devices based on a novel thiophene-containing europium complex as an emitting layer. *Journal of Materials Chemistry*, 9(12), 3023-3026.
- [21] Li, X., Ma, H., Deng, M., Iqbal, A., Liu, X., Li, B., ... & Qin, W. (2017). Europium functionalized ratiometric fluorescent transducer silicon nanoparticles based on FRET for the highly sensitive detection of tetracycline. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(8), 2149-2152.
- [22] Pei, Z., Zeng, Q., & Su, Q. (1999). A study on the mechanism of the abnormal reduction of Eu³⁺ → Eu²⁺ in Sr₂B₅O₉Cl prepared in air at high temperature. *Journal of Solid State Chemistry*, 145(1), 212-215.
- [23] Zhang, S. H., Chen, H. R., Cai, C., Zhang, Z. W., Zhao, Y. J., Zhang, L., ... & Yin, L. J. (2019). Achieving an efficient La₃Si₈N₁₁O₄: Eu²⁺ phosphor via chemical reduction of nano-scale carbon film: toward white light-emitting diodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 799, 360-367.
- [24] Bellocchi, G., Iacona, F., Miritello, M., Cesca, T., & Franzò, G. (2013). SiOC thin films: an efficient light source and an ideal host matrix for Eu²⁺ ions. *Optics express*, 21(17), 20280-20290.

[25] Sekine, D., Fujimoto, Y., Koshimizu, M., Nakauchi, D., Yanagida, T., & Asai, K. (2020). Photoluminescence and scintillation properties of Yb²⁺-doped SrCl₂ crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 59(1), 012005.

[26] Bellocchi, G., Fabbri, F., Miritello, M., Iacona, F., & Franzò, G. (2015). Multicolor depth-resolved cathodoluminescence from Eu-doped SiOC thin films. *ACS applied materials & interfaces*, 7(33), 18201-18205.

[27] Tanner, P. A., Yan, B., & Zhang, H. (2000). Preparation and luminescence properties of sol-gel hybrid materials incorporated with europium complexes. *Journal of materials science*, 35(17), 4325-4328.

[28] Matthews, L., & Knobbe, E. T. (1993). Luminescence behavior of europium complexes in sol-gel derived host materials. *Chemistry of materials*, 5(12), 1697-1700.

[29] Armelao, L., Barreca, D., Bottaro, G., Gasparotto, A., Leonarduzzi, D., Maragno, C., & Tondello, E. (2004). Silica-Supported Erbium-based Nanosystems: An XPS Characterization. *Surface Science Spectra*, 11(1), 26-32.

[30] Alfonsetti, R., Lozzi, L., Passacantando, M., Picozzi, P., & Santucci, S. (1993). XPS studies on SiO_x thin films. *Applied Surface Science*, 70, 222-225.

[31] d'Acapito, F., Mobilio, S., Scalese, S., Terrasi, A., Franzò, G., & Priolo, F. (2004). Structure of Er-O complexes in crystalline Si. *Physical Review B*, 69(15), 153310.

[32] Scalese, S., Franzo, G., Mirabella, S., Re, M., Terrasi, A., Priolo, F., ... & Carnera, A. (2000). Effect of O: Er concentration ratio on the structural, electrical, and optical properties of Si: Er: O layers grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 88(7), 4091-4096.

[33] Coffa, S., Franzo, G., Priolo, F., Polman, A., & Serna, R. (1994). Temperature dependence and quenching processes of the intra-4f luminescence of Er in crystalline Si. *Physical Review B*, 49(23), 16313.

[34] Li, P., Wang, G., Ma, Y., & Fang, R. (1998). Origin of the blue and red photoluminescence from aged porous silicon. *Physical Review B*, 58(7), 4057.

[35] Taherunnisa, S. K., Reddy, D. K., SambasivaRao, T., Rudramamba, K. S., Zhydachevskyy, Y. A., Suchocki, A., ... & Reddy, M. R. (2019). Effect of up-conversion luminescence in Er³⁺ doped phosphate glasses for developing Erbium-Doped Fibre Amplifiers (EDFA) and G-LED's. *Optical Materials: X*, 3, 100034.

[36] Gallis, S. (2006). Erbium-doped silicon-oxycarbide materials for advanced optical waveguide amplifiers (Doctoral dissertation, University at Albany, College of Nanoscale Science and Engineering).

[37] Ohishi, Y., Mori, A., Yamada, M., Ono, H., Nishida, Y., & Oikawa, K. (1998). Gain characteristics of tellurite-based erbium-doped fiber amplifiers for 1.5- μm broadband amplification. *Optics letters*, 23(4), 274-276.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos para las películas de oxycarburo de silicio con incorporación de europio y erbio se puede concluir lo siguiente:

Según los resultados obtenidos mediante FTIR y EDS, la composición de las muestras se basa en los elementos químicos Si, O y C. Se puede observar la presencia de enlaces Si-O-Si, Si-O-C y Si-CH₃. Además, a partir de las micrografías FE-SEM se observó que la topografía de las películas cambia significativamente cuando Eu₂O₃ o Er₂O₃ son usados como reactivos. El espesor de todas las muestras presentó valores similares con una variación máxima de ±4 nm.

El índice de refracción de las muestras está relacionado con el contenido de carbono presente en las películas, el cual depende fuertemente del contenido de europio o erbio que es incrustado en la matriz huésped de SiC_xO_y.

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, las películas obtenidas están formadas principalmente por los elementos químicos Si, O C. Especies de EuSiO₃ interaccionan principalmente con especies de SiO₂. Por otra parte, especies Er-O-Si y Er-O interaccionan principalmente con especies de SiO₂.

Para las películas que fueron depositadas usando Eu₂O₃ como reactivo, las propiedades de fotoluminiscencia dependen del contenido de Eu₂O₃ que se usó durante el proceso de depósito. La incorporación de iones de europio en la matriz huésped de SiC_xO_y mejora su fotoluminiscencia en el rango azul de espectro visible, debido a que se estimulan las transiciones de energía entre orbitales f. La mejora

en fotoluminiscencia se debe a mecanismos de transferencia de energía de excitones confinados en nanocristales de Si incrustados en la matriz huésped de SiC_xO_y hacia iones Eu^{2+} . Por otra parte, para las películas que fueron depositadas usando Er_2O_3 como reactivo, mejora la intensidad de fotoluminiscencia en la región azul del espectro electromagnético. Dicha emisión se atribuye a transiciones de energía características de iones Er^{3+} . La mejora en fotoluminiscencia se debe a transferencia de energía por parte de excitones confinados en nanocristales de Si que están incrustados en la matriz huésped de SiC_xO_y hacia iones Er^{3+} .

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante fotoluminiscencia resuelta en tiempo, las películas que fueron depositadas usando Eu_2O_3 como reactivo presentan tiempos de vida de transición de portadores de $19.68 \mu\text{s}$ y $20.5 \mu\text{s}$, lo cual corrobora que la banda ancha de fotoluminiscencia centrada en 400 nm se debe principalmente a transiciones entre niveles de energía correspondientes a iones Eu^{2+} . Por otra parte, para las películas que fueron depositadas usando Er_2O_3 como reactivo, los tiempos de vida de transición de portadores son de $14.93 \mu\text{s}$ y $15.84 \mu\text{s}$, lo cual corrobora que la emisión de banda ancha de fotoluminiscencia es debido a transiciones entre niveles de energía correspondientes a iones Er^{3+} .

TRABAJO A FUTURO

- Realizar un análisis más detallado de las propiedades del material obtenido, usando técnicas de cateterización, tales como *Transmission electron microscopy* (TEM), *Secondary ion mass spectroscopy* (SIMS) y catodoluminiscencia.
- Probar diferentes matrices huésped para la incorporación de elementos lantánidos y analizar sus propiedades.
- Usar diferentes elementos lantánidos para su incorporación en la matriz huésped de SiC_xO_y . Analizar los mecanismos de transferencia de energía que se llevan a cabo.