



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA ELECTRÓNICA

**“INFLUENCIA DEL ESPESOR EN LAS
PROPIEDADES ÓPTICAS Y ESTRUCTURALES DE
PELÍCULAS DE OXICARBURO DE SILICIO
CRECIDAS POR HFCVD”**

TESIS

Que para obtener el grado de:

**LICENCIATURA EN INGENIERÍA EN ENERGÍAS
RENOVABLES**

Presenta:

ESTEBAN QUEVEDO CASSIO

Asesores de tesis:

DR. ANTONIO COYOPOL SOLÍS

(P. I. TITULAR DEL POSGRADO EN DISPOSITIVOS SEMICONDUCTORES)

DR. OSVALDO LÓPEZ HERNÁNDEZ

(P. I. HORA CLASE DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA ELECTRÓNICA)

DR. ROMÁN ROMANO TRUJILLO

(P. I. TITULAR DEL POSGRADO EN DISPOSITIVOS SEMICONDUCTORES)

Puebla

Noviembre, 2024

DEDICATORIA

A mis padres, Esteban Quevedo Espinosa y Dora María Cassio Valdés, por ser mi ejemplo de vida, por su apoyo incondicional, su amor y cariño que me dan fuerza para cumplir mis metas.

A mi novia Dara Lia de la Torre Aguilar, por creer en mí en todo momento y contagiarme de su convicción y dedicación.

A mis amigos de la universidad, por todos los buenos momentos en los que he tenido la dicha de estar presente.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis asesores, Dr. Antonio Coyopol Solís, por compartir su conocimiento, apoyarme y guiarme en este trabajo de tesis. Y al Dr. Osvaldo López Hernández y al Dr. Román Romano Trujillo, por sus aportes y consejos en esta investigación.

Agradezco al Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, por recibirme en sus instalaciones y permitirme trabajar en un ambiente cálido y profesional.

Agradezco al Dr. Alfredo Morales del INAOE y al Dr. Miguel Gracia del IFUAP, por facilitarme el acceso a equipos de caracterización necesarios para realizar este trabajo.

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

Si	Silicio. Elemento semiconductor fundamental en la tecnología electrónica.
Ge	Germanio. Elemento semiconductor utilizado en aplicaciones electrónicas.
SiC_xO_y	Oxicarburo de Silicio. Compuesto con carbono, oxígeno y silicio en diversas proporciones, usado en materiales cerámicos y semiconductores.
SiO(g)	Monóxido de Silicio. Compuesto de silicio y oxígeno en fase vapor.
SiO₂	Dióxido de Silicio. Compuesto químico que forma la base de muchos materiales, como el vidrio y los semiconductores.
SiO₄	Tetraóxido de Silicio. Compuesto de silicio y oxígeno, parte de la estructura de muchos minerales y vidrios.
SP	Silicio Poroso. Forma de silicio con una estructura porosa, utilizada en aplicaciones como sensores y dispositivos ópticos.
GaAs	Arseniuro de Galio. Material semiconductor utilizado en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.
GaN	Nitruro de Galio. Material semiconductor utilizado en Leds y dispositivos de alta potencia.
AlGaIn	Nitruro de Galio y Aluminio. Material semiconductor utilizado en Leds y dispositivos optoelectrónicos.
AlInGaIn	Nitruro de Galio, Aluminio e Indio. Material semiconductor utilizado en Leds de alta eficiencia y láseres.
ZnS	Sulfuro de Zinc. Compuesto utilizado en diversas aplicaciones ópticas y electrónicas.
CVD	Chemical Vapor Deposition (Deposito Químico en Fase Vapor). Método para depositar materiales mediante la reacción de gases a altas temperaturas sobre un sustrato.
HFCVD	Hot Filament Chemical Vapor Deposition (Deposito Químico en Fase Vapor Habilitada por Filamento Caliente). Variante de CVD donde un filamento caliente se usa para descomponer los precursores gaseosos.
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition (Deposito Químico en Fase Vapor a Baja Presión). Técnica de deposición a baja presión para mejorar la calidad de las películas depositadas.
Dff	Distancia de la fuente al filamento en el sistema HFCVD.

Dfs	Distancia de la Fuente al Sustrato en el sistema HFCVD.
Sputtering o PVD	Physical Vapor Deposition. Método de deposición física, mediante la pulverización de un material sólido (blanco) para la obtención de películas delgadas
VHF-CVD	Very High Frequency Chemical Vapor Deposition (Deposición Química en Fase Vapor de Muy Alta Frecuencia). Técnica de CVD que utiliza frecuencias de radio muy altas para la deposición de películas delgadas.
Sol-Gel	Técnica química para la síntesis de materiales a partir de una solución líquida que se convierte en una red sólida.
C₂H₅OH	Compuesto químico orgánico, comúnmente conocido como alcohol etílico.
H₂(g)	Hidrógeno molecular
H°	Hidrógeno Atómico. Forma de hidrógeno en su estado atómico.
H₂O(g)	Vapor de Agua.
HF	Hydrofluoric Acid (Ácido Fluorhídrico). Solución de fluoruro de hidrógeno en agua, utilizada para la remoción de óxido nativo en sustratos de silicio.
FL	Fotoluminiscencia. Emisión de luz por una sustancia que ha absorbido radiación electromagnética.
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier). Técnica analítica utilizada para obtener el espectro infrarrojo de absorción de un material.
LED	Light Emitting Diode (Diodo Emisor de Luz). Dispositivo semiconductor que emite luz cuando pasa corriente a través de él.
UV-Vis	Ultravioleta-Visible. Técnica analítica para estudiar la absorción de luz en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético.
MIS	Metal-Insulator-Semiconductor (Metal-Dieléctrico-Semiconductor). Estructura utilizada en dispositivos electrónicos como transistores.
MOS	Metal-Oxido-Semiconductor. Tipo de estructura de transistor utilizada en circuitos integrados.
NBOHC	Non-bridging Oxygen Hole Center (Centro de Hueco de Oxígeno No Enlazado). Tipo de defecto en materiales vitrificados donde un oxígeno está rodeado por átomos de silicio sin formar un puente.
Ppm	Partes por Millón. Unidad de medida para concentraciones muy bajas de sustancias.

RI	Radiación Infrarroja. Tipo de radiación electromagnética con longitudes de onda más largas que la luz visible.
Atm	Atmósfera. Unidad de medida de presión que equivale a 101,325 pascales (Pa).
sccm	Standard Cubic Centimeters per Minute (Centímetros Cúbicos Estándar por Minuto). Unidad de medida para el caudal de gases en condiciones estándar.
TF	Temperatura Final. Temperatura alcanzada al final del proceso HFCVD.
Tp	Temperatura de Pre calentado. Temperatura a la que se precalienta un material antes del procesamiento o deposición.
u.a.	Unidades arbitrarias. Escala de medida sin una unidad estándar definida, utilizada en gráficos o datos experimentales.
nm	Nanómetro. Unidad de medida de longitud equivalente a una mil millonésima parte de un metro (10^{-9} metros).
mm	Milímetro. Unidad de medida de longitud equivalente a una milésima parte de un metro (10^{-3} metros).
mmHg	Milímetros de Mercurio. Unidad de medida de presión.
Mg	Miligramo. Unidad de medida de masa equivalente a una milésima parte de un gramo (10^{-3} gramos).
A	Amperios. Unidad de medida de la corriente eléctrica.
Eg	Energía de Banda Prohibida. La energía requerida entre la banda de valencia y la banda de conducción, necesaria para que los electrones entren en estado de conducción.
FCC	Face-Centered Cubic. (Estructura Cúbica Centradas en las Caras).
CIDS	Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores. Institución de la BUAP dedicada a la investigación en dispositivos semiconductores.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
JUSTIFICACIÓN.....	3
OBJETIVOS.....	5
OBJETIVO GENERAL.....	5
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO.....	6
1.1 Propiedades del silicio	6
1.2 Fotoluminiscencia del silicio poroso	8
1.3 Fotoluminiscencia del oxicarbonuro de silicio	9
1.3.1 Estructura de los defectos en materiales basados en silicio	10
1.3.2 Principales defectos en la estructura del SiO_2	11
1.3.3 Centro de deficiencia de oxígeno (ODC)	11
1.3.4 Centro de huecos de oxígeno no enlazados (NBOHC).....	12
1.4 Técnica de depósito químico en fase Vapor (CVD)	13
1.4.1 Sistema HFCVD	13
1.4.2 Ventajas del HFCVD	16
1.4.3 Crecimiento de películas de SiC_xO_y	17
1.5 Técnicas de caracterización.....	18
1.5.1 Fotoluminiscencia	18
1.5.2 Perfilometría	23
1.5.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	25
1.5.4 Espectroscopía UV-Vis	27
CAPITULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	31
2.1 Características de los sustratos utilizados	31
2.2 Limpieza de sustratos.....	31
2.3 Depósito de películas de SiC_xO_y y ajuste de parámetros experimentales	32
CAPÍTULO 3: DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	42
3.1 Mediciones de Perfilometría.....	42
3.2 Análisis de Fotoluminiscencia.....	45
3.3 Análisis de FTIR	50
3.4 Análisis de band gap óptico.....	56
CONCLUSIONES	60

BIBLIOGRAFÍA	62
ANEXOS	68

INTRODUCCIÓN

La búsqueda constante de nuevos materiales ha permitido importantes avances tecnológicos logrando un crecimiento exponencial en los últimos años. Pareciera que en la carrera de los materiales semiconductores estamos llegando a cierto límite en cuanto a la integración de dispositivos electrónicos (principalmente tecnología del silicio), el cual se busca superar dentro de no mucho tiempo. Hasta la fecha el silicio es el material semiconductor comúnmente más utilizado y de vital importancia en el desarrollo de dispositivos microelectrónicos. En el área de las energías renovables, el silicio es muy utilizado dada su abundancia, eficiencia, estabilidad y durabilidad. Una característica interesante del silicio es que en su estado base no presenta fotoluminiscencia, pero en 1990 L.T. Canham, demostró que puede presentarla si modificamos su superficie. Esto mediante el ataque electroquímico de una oblea de silicio con ácido fluorhídrico (HF) y etanol (C_2H_5OH), generando una capa compuesta por nanoestructuras de silicio, la cual denominó silicio poroso (SP) [1]. La emisión característica del SP normalmente se reporta en la región rojo-naranja, sin embargo, dicha emisión no es estable debido a la oxidación del ambiente. El fenómeno de la fotoluminiscencia en el SP y materiales derivados del silicio pueden ser explicados mediante dos teorías principales: 1. La teoría del confinamiento cuántico y 2. Defectos radiativos y no radiativos [2, 3].

Los defectos no radiativos, no contribuyen a la fotoluminiscencia de un material, al ser no radiativos implica que no liberan fotones al ocurrir la recombinación de electrones, en su lugar, se libera energía en forma de calor o fonones. Por otro lado, los defectos radiativos si liberan fotones al ocurrir la recombinación de electrones.

Otros materiales fotoluminiscentes basados en silicio, que responden su origen de emisión a defectos radiativos, han sido desarrollados tales como: SRO (Óxidos Ricos en Silicio), SRC (Carburos Ricos en Silicio), SiO (Óxidos de silicio) y SiC_xO_y (Oxicarburo de silicio). La relación de estos materiales y su uso en dispositivos optoelectrónicos se debe a su capacidad para poder generar fuentes de luz integradas compatibles con la tecnología MOS (Metal Óxido Semiconductor).

Respecto a los defectos radiativos, se han estudiado en su mayoría para la estructura del SiO_2 , pero se relacionan también con el SiC_xO_y . Existen distintos tipos de defectos radiativos, por ejemplo, para estructuras de SiC_xO_y los más comunes reportados son: NBOHC (Non-Bonding Oxygen Hole Center) [4], los C-related emitter center [5] y NOV

(Neutral Oxygen Vacancy) [6], que en español significan; NBOHC: Centros de huecos de oxígenos no enlazados, C-related emitter center: centro de emisión relacionada con carbono y NOV: Vacancia neutral de oxígeno. Todos estos defectos se clasifican dentro de la categoría de ODC's, que quiere decir Oxygen Deficiency Center (Centro de Deficiencia de Oxígeno) [7].

La técnica que se ocupa para confirmar modelos de defectos es la espectrometría de resonancia de espín electrónico (ESR). La ESR solo es aplicable para defectos paramagnéticos, y si se hace correctamente, proporciona la composición orbital de la función de onda del espín del electrón no apareado, su naturaleza química y la disposición estérica de los átomos circundantes. Cada defecto tiene su propia "firma" ESR distintiva. Por lo tanto, si se puede establecer una correlación suficientemente fuerte entre una banda óptica y una señal ESR bien caracterizada, puede decirse que se ha identificado la probable fuente de la banda de emisión [8].

En lo que respecta al oxcarburo de silicio, se ha demostrado que presenta una fuerte fotoluminiscencia en el rango visible de 1.5-4 eV (800-300 nm) [9], cuando su concentración de carbón es menor al 15%. El SiC_xO_y presenta un máximo de emisión alrededor de 450-475 nm [10]. Sin embargo, se ha reportado que para concentraciones de carbón menores al 15% atómico, el máximo de emisión se centra en la región verde-azul y para concentraciones mayores al 15% atómico el máximo de emisión se observa en la región roja del espectro visible que va acompañado de un decremento en la fotoluminiscencia. El band gap del SiC_xO_y reportado, puede variar en función de la concentración de carbono en las películas, estando en un rango entre 2.2-3 eV [11]. Por otro lado, el SiC_xO_y , obtenido mediante la técnica HFCVD, no necesita tratamientos térmicos a altas temperaturas (700° C) [12], como si lo requiere el SRO, para presentar una intensa fotoluminiscencia (1100° C) [3].

La formación del SiC_xO_y es una variación del silicio, donde se incorpora oxígeno y carbón en una red de SiO_2 . Los átomos de oxígeno de los enlaces Si-O-Si, se reemplazan parcialmente por átomos de carbono, dando lugar a enlaces; Si-C o Si-C-O [13,14]. La siguiente fórmula estequiométrica describe este tipo de material, que incluye la fase oxcarburo y la fase de carbono libre adicional:



Se han desarrollado varios métodos para el depósito de oxycarburo de silicio, técnicas como el CVD (Chemical Vapor Deposition) son ampliamente utilizadas para depositar una película sólida sobre la superficie de algún sustrato. El CVD es un proceso a través del cual se deposita un sólido, resultado de las reacciones químicas entre los reactivos en estado gaseoso sobre un sustrato elevado a altas temperaturas [15]. Las técnicas por las cuales se deposita el SiC_xO_y comúnmente son: HFCVD, VHF-PECVD, PVD o Sputtering, LPCVD y Sol-Gel [10, 12, 16, 17, 18].

Técnicas como el VHF-PECVD o LPCVD, requieren de equipos muy sofisticados e industrializados, en cambio el HFCVD es una técnica que requiere equipos menos complejos. Para la realización del siguiente trabajo de investigación se utilizará un reactor HFCVD horizontal de pared fría donde un filamento caliente activa la reacción, el cual se encuentra ubicado en el Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (CIDS-BUAP). Esta técnica con las condiciones de depósito adecuadas permitirá obtener películas con bajo espesor de SiC_xO_y y es de especial interés ya que con ella podemos mejorar las propiedades estructurales, químicas e incluso eléctricas del silicio, además presenta ventajas con respecto a otras técnicas, por ejemplo; alta razón de depósito y bajo costo en función de los precursores solidos usados: cuarzo (SiO_2) y etanol (C_2H_5OH) [3].

JUSTIFICACIÓN

El silicio, es un material imprescindible en la tecnología moderna, dado que no presenta fotoluminiscencia bajo condiciones normales, lo exenta de un uso en dispositivos emisores de luz. Sin embargo, materiales basados en silicio como el oxycarburo de silicio podría ser una opción prometedora para dar solución a esta restricción. El SiC_xO_y , obtenido mediante la técnica HFCVD, presenta propiedades fotoluminiscentes. Tiene la capacidad de emitir en una amplia región del espectro visible, incluso considerada de emisión blanca de acuerdo con reportes anteriores [10], esto lo convierte en un material atractivo para darle aplicación en dispositivos emisores de luz blanca. Actualmente para el desarrollo de diodos emisores de luz (leds) se usan materiales semiconductores como lo son: GAN (nitruro de galio), AlGaN (nitruro de galio aluminio), AlInGaN (nitruro de aluminio-indio-galio) [19]. Sin embargo, la posibilidad de aprovechar la estructura MOS (Metal Óxido Semiconductor) existente para transmitir señales ópticas, en lugar de señales eléctricas, es una idea que

representa innovación. Usar como capa activa una película dieléctrica emisora de luz como el SiC_xO_y en una estructura MOS o MIS (Metal-Dieléctrico-Semiconductor) permitiría adaptar la infraestructura existente de la tecnología basada en silicio para impulsar nuevos dispositivos optoelectrónicos basados en SiC_xO_y . El espesor de la película activa (emisora de luz) es un factor crítico en el diseño de estos dispositivos, se ha reportado que para hacer funcionar un dispositivo electroluminiscente basado en la tecnología MOS usando SRO como capa activa, se requieren espesores de entre 36-133 nm [20]. En el CIDS se han obtenido películas de oxicarbonuro de silicio con espesores de 252-1500 nm, que presentan una considerable intensidad de emisión, pero no son aptas para desarrollar dispositivos electroluminiscentes. Obtener películas de oxicarbonuro de silicio con espesores entre 36 y 133 nm, con una fotoluminiscencia intensa nos permitirá a futuro desarrollar dispositivos electroluminiscentes con potencial aplicación en dispositivos de emisión de luz blanca. Si se logra optimizar la fabricación y estabilizar las propiedades fotoluminiscentes del SiC_xO_y , sería un aporte en la industria de la optoelectrónica, ya que los compuestos que se necesitan para sintetizar el SiC_xO_y son abundantes, lo cual reduciría costos de fabricación.

En resumen, este trabajo de tesis se centra en sintetizar y caracterizar películas con bajo espesor de SiC_xO_y , evaluando sus propiedades de emisión, enlaces y band gap (E_g). Este enfoque encaminara a la posible creación de dispositivos optoelectrónicos basados en silicio, para su uso en dispositivos electroluminiscentes, impactando en el área de energías renovables, con tecnología innovadora basada en el oxicarbonuro de silicio. Un área que impacta directamente está relacionada con la disponibilidad de los materiales, como se mencionó anteriormente, el silicio es el segundo elemento más abundante sobre la superficie de la tierra, lo cual lo hace mas accesible que los materiales actuales que son más escasos y complejos de fabricar, significando en una reducción de costos de fabricación. Por otro lado, hablando de dispositivos emisores de luz, implementar el SiC_xO_y para sustituir los materiales actuales usados en estructuras MOS, como el GaN o AlGaN, podría proporcionar una fuente de luz de bajo consumo energético si la emisión es eficiente.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Depositar y caracterizar películas fotoluminiscentes de oxicarbono de silicio (SiC_xO_y) de bajo espesor mediante la técnica HFCVD.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Depositar películas de SiC_xO_y con espesores entre 47 y 190 nm, variando parámetros de depósito como tiempo y temperatura, sobre sustratos de silicio y cuarzo.
- Caracterizar el material mediante las siguientes técnicas: Perfilometría, Fotoluminiscencia (FL), Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopía UV-Vis.
- Establecer los mejores parámetros de depósito para obtener películas de SiC_xO_y con espesores entre 47 y 190 nm.
- Analizar y discutir resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones.

CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO

1.1 Propiedades del silicio

El silicio ocupa el 28% en peso sobre la corteza terrestre y es el segundo elemento más abundante en el planeta Tierra con 2.57×10^5 ppm, pero no se encuentra en estado puro en la naturaleza; se hace presente en polvos, arenas, y varias formas de sílice (SiO_2) o silicatos [21]. El símbolo del silicio es Si, y pertenece a la familia 14 A en la tabla periódica. En su estado puro el silicio es un sólido duro y frágil, y es poco reactivo. En su estado cristalino, tiene una forma cúbica centrada en las caras tipo Zincblenda (FCC), y presenta una estructura como la del diamante como se observa en la figura 1.

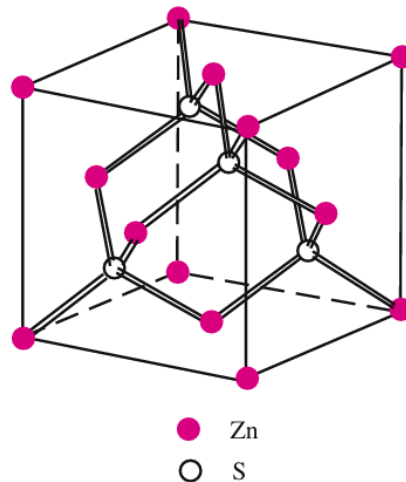


Figura 1 - Estructura cúbica centrada en las caras (Zinc blenda). Materiales como el ZnS y el GaAs comparten la misma estructura [22].

La forma en la que los átomos de un material se unen, influye en la estructura y propiedades de este. El entendimiento de estas estructuras nos ayuda a clasificar los materiales en diferentes tipos: conductores, dieléctricos o semiconductores.

Dentro de la estructura atómica de cada átomo, existen diferentes niveles de energía asociados a cada capa y electrón en órbita, el nivel de energía varía según el elemento, sin embargo, en general: cuanto más alejado está un electrón del núcleo, mayor es su estado de energía y cualquier electrón que haya abandonado a su átomo inicial tiene un estado de energía mayor que todo electrón que permanezca en la estructura atómica. Por ejemplo,

para el silicio, los electrones de valencia pueden tener diversos niveles de energía, y hay un nivel de energía mínimo que los electrones deben tener para que se encuentren en la banda de conducción. Entre las dos bandas (banda de valencia y banda de conducción) hay una brecha de energía que el electrón debe sobrepasar para convertirse en un portador libre, esta brecha de energía es conocida como Band Gap (E_g), y es diferente para distintos materiales, por ejemplo: Si = 1.12 eV, Ge = 0.67 eV.

Un electrón en la banda de valencia de silicio debe absorber más energía que uno en la banda de valencia de germanio para convertirse en portador libre.

En la figura 2 podemos visualizar la diferencia que presentan en sus bandas los tres distintos tipos de materiales. El band gap nos ayuda a determinar que materiales serían útiles para la construcción de dispositivos emisores de luz, como diodos emisores de luz (LED) [23].

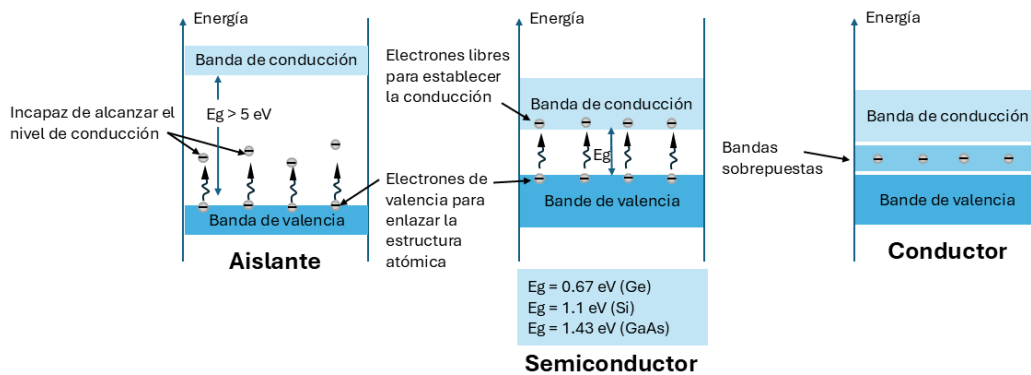


Figura 2 – Bandas de valencia y de conducción para distintos tipos de materiales; aislantes, semiconductores y conductores.

El silicio es un material semiconductor y funciona especialmente bien para dispositivos microelectrónicos como diodos o transistores. Pero el Si, es un semiconductor de banda indirecta, es decir, el nivel mínimo de energía en la banda de conducción no coincide con el nivel máximo de energía en la banda de valencia en el punto $k = 0$, por lo cual, los electrones al realizar la recombinación producen fonones, es decir, liberan energía en forma de calor. Al contrario, con los materiales semiconductores de banda directa, donde el máximo y mínimo nivel de energía, en la banda de valencia y conducción respectivamente, si coinciden en el punto $k = 0$, dan lugar a la liberación de fotones al ocurrir la recombinación. Un ejemplo de un semiconductor de banda directa puede ser el Nitruro de galio, Arseniuro

de Galio o más recientemente utilizado el Nitruro de Galio-Indio, materiales ideales para su uso en dispositivos emisores de luz. El SiC_xO_y , a pesar de ser un material basado en silicio, no es considerado como un semiconductor, el oxocarburo de silicio es un aislante o dieléctrico y es de banda indirecta [10]. En la figura 3, se visualizan las estructuras de bandas para materiales de banda directa e indirecta.

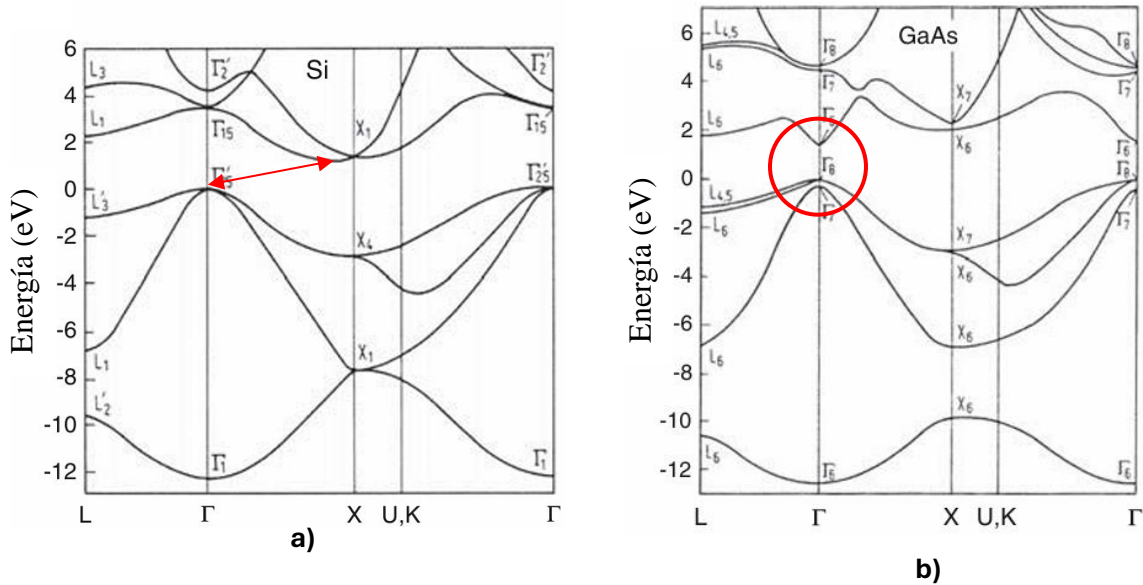


Figura 3 – a) Estructura de bandas de Silicio (banda indirecta) y b) estructura de bandas de Arseniuro de Galio (banda directa).

1.2 Fotoluminiscencia del silicio poroso

En 1990 un científico llamado L.T Canham, al experimentar con silicio logró crear una capa fotoluminiscente en su superficie, este nuevo material lo llamó silicio poroso (SP). El SP se obtiene a partir de la anodización electroquímica de una oblea de silicio con una solución de ácido fluorhídrico (HF), este proceso provoca una formación porosa sobre la superficie del silicio. El tamaño de los poros influye en la fotoluminiscencia del material, al aumentar el tamaño y la cantidad de poros se reduce la superficie de silicio restante, lo que aumenta la fotoluminiscencia del SP. La fotoluminiscencia del SP se atribuye principalmente al efecto del confinamiento cuántico como consecuencia de las columnas de silicio que restan entre cada poro [24]. El efecto de confinamiento cuántico se refiere a los procesos radiativos que produce la recombinación electrón-hueco en las sub-bandas creadas entre la banda de conducción y de valencia del silicio, y se deben al tamaño de los nano cristales de silicio

que se forman en la superficie. El efecto se da cuando un electrón queda confinado entre los poros del material, limitando su movimiento a niveles de energía específicos [25]. La emisión del SP se centra en la región roja-naranja del espectro visible, sin embargo, el SP presenta un inconveniente; su emisión se ve mermada debido a procesos de oxidación que ocurren de forma natural en el silicio, consecuencia de estar expuesto al ambiente [24]. Por este motivo el SP no es comúnmente usado en la industria de la optoelectrónica, por ser inestable debido a la oxidación. En cambio, otros materiales fotoluminiscentes se han desarrollado en busca de la fabricación de dispositivos optoelectrónicos eficientes.

1.3 Fotoluminiscencia del oxicarburo de silicio

La fotoluminiscencia de materiales basados en silicio es un área de estudio que sigue abierta. Como ya se explicó en el apartado anterior, el SP tiene respuesta fotoluminiscente debido al efecto de confinamiento cuántico, así como defectos superficiales. Para el SiC_xO_y el proceso de emisión de fotoluminiscencia es bastante diferente, se sabe que está compuesto de átomos de silicio, oxígeno y carbono que tiene preferentemente una estructura amorfa. La razón de la emisión se les atribuye a diversos defectos que tiene la estructura de SiC_xO_y , estos defectos se pueden entender como irregularidades en la matriz del material, por ejemplo, Si-NOV's, Si-ODC's y NBOHC, que son defectos relacionados al silicio. Estas hipótesis que explican la fotoluminiscencia del silicio toman fuerza ya que en matrices de SiC_xO_y , no hay presencia de nano cristales, los cuales son los responsables del efecto de confinamiento cuántico en materiales como el SP y el SRO (Óxido Rico en Silicio). La ausencia de estas nanoestructuras confirma que la fotoluminiscencia se debe a otros motivos, como los defectos radiativos ya mencionados.

Dentro del posgrado CIDS, se han depositado películas de SiC_xO_y fotoluminiscentes por la técnica HFCVD. Se tiene reportado que, dependiendo su temperatura de depósito y concentración, se obtiene cierta intensidad y una posición determinada en la fotoluminiscencia del material. El conocimiento empírico nos permite concluir que, a menores concentraciones de carbono, dentro de la matriz del material, se obtiene una mayor intensidad de fotoluminiscencia, en posiciones cercanas a los 400 nm, como se puede observar en la figura 4.

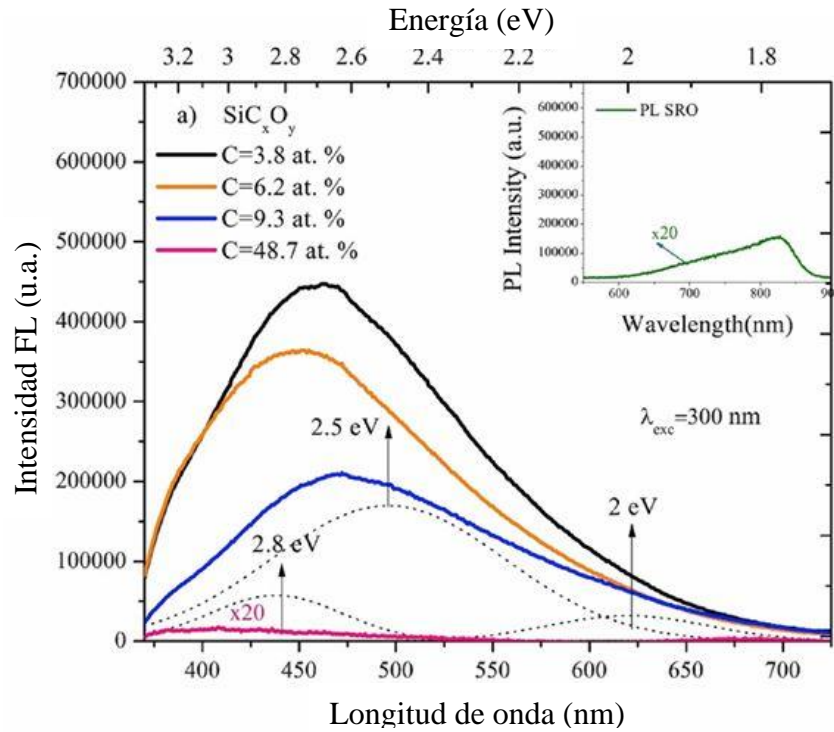


Figura 4 – Espectros de fotoluminiscencia de películas de SiC_xO_y por la técnica HFCVD [10]. En la gráfica de la esquina superior derecha, una muestra de referencia de SRO (Oxido Rico en Silicio).

1.3.1 Estructura de los defectos en materiales basados en silicio

Los defectos están estudiados para materiales basados en silicio como el SiO_2 , que es dióxido de silicio o sílice, pero se consideran de igual manera para el SiC_xO_y . La estructura básica del SiO_2 es el tetraedro SiO_4 , un átomo de silicio que tiene 4 electrones de valencia y busca enlazarse a otros cuatro electrones de otros átomos. El átomo de oxígeno tiene dos electrones en su capa de valencia, la molécula resultante de la unión de un átomo de silicio con cuatro átomos de oxígeno se conoce como silicato (figura 5).

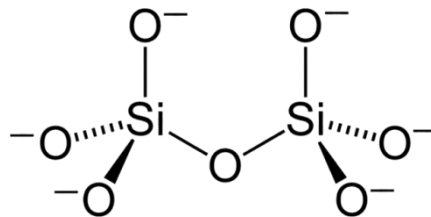


Figura 5 – Estructura de un silicato; dos estructuras tetraédricas de SiO_4 compartiendo el mismo átomo de oxígeno.

Al formarse una matriz de sílice es normal que existan defectos, estos defectos pueden modificar las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas del SiO_2 . Los defectos pueden formarse debido a varios motivos: presencia de impurezas, irradiación, tensión mecánica, cambio de temperatura e incluso por la fabricación.

1.3.2 Principales defectos en la estructura del SiO_2

El E'-center es defecto es el más conocido, y se comprende como un electrón no enlazado en un orbital tetraédrico de un solo átomo de silicio que está enlazado a tres oxígenos en la red. El defecto, E'-center se representa con $\equiv Si\bullet$, las tres líneas paralelas representan oxígenos enlazados a un átomo de silicio y el punto denota un electrón no apareado (figura 6). El E'-center se detectó por primera vez mediante la técnica de espectroscopia de resonancia paramagnética de electrones, o sea, el defecto es paramagnético.

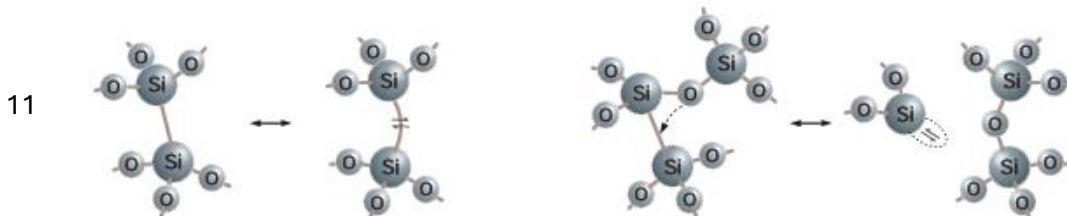
La banda de emisión de los defectos E'-center puede variar, dado que existen diferentes tipos de E'-center (E'1, E'2, E'3 y E'4). Las bandas de emisión más comunes se presentan de 2.2 – 2.5 eV y de 2.7 – 2.75 eV.



Figura 6 – Representación genérica de un defecto E'- Center. Compuesto de un solo átomo de Silicio enlazado a tres átomos de oxígeno, con una vacancia de oxígeno.

1.3.3 Centro de deficiencia de oxígeno (ODC)

Cabe mencionar que todos los defectos tipo E'-center se consideran centros de deficiencia de oxígeno (ODC), dentro de los ODC existe un centro de deficiencia de oxígeno no paramagnético. A este centro se le denomina vacante neutra de oxígeno o NOV y se denota como $\equiv Si-Si\equiv$. Existen dos posibles modelos para los ODC, en la figura 7 se ilustra el esquema de la transformación entre ODC (I) y ODC(II).



a)

b)

Figura 7 – a) Vacancia neutral de oxígeno relajada ODC(I) y no relajada ODC(II). b) Vacancia neutral de oxígeno ODC(I) y un doble Silicio ODC(II) más un sector ideal de la red totalmente enlazado.

La ODC(I) y ODC (II) representan defectos esenciales en el dióxido de silicio, hay dos opciones. Que dos átomos de silicio se relajen y formen un enlace silicio-silicio (vacante de oxígeno relajada $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$) o permanecer inestable y formar una vacante de oxígeno no relajada ($\equiv\text{Si}---\text{Si}\equiv$). Los ODC (I) y ODC (II) podrían ser precursores uno del otro, y se considera que son los principales responsables de defectos dentro de la matriz de sílice. Las bandas de FL de los defectos ODC (I) y ODC (II) se observan en 4.4 eV y 2.7 eV.

1.3.4 Centro de huecos de oxígeno no enlazados (NBOHC)

El NBOHC es el defecto intrínseco más simple relacionado con el oxígeno presente en la sílice (SiO_2). La característica más llamativa de este defecto es su banda de luminiscencia, que se encuentra en 1.9 eV, en la región roja del espectro visible. Se sugiere que el NBOHC surge cuando los átomos de hidrógeno se liberan de un miembro de algún par de los grupos OH en la sílice húmeda (grupo con alto contenido de OH's). En la figura 8, se puede observar el posible modelo de generación de un NBOHC en la sílice húmeda [26].

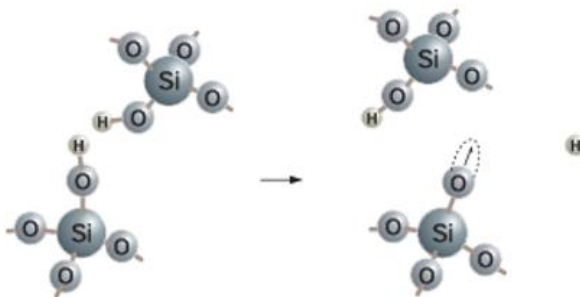


Figura 8 – Modelo de generación de un NBOHC en sílice húmeda, a) grupo silanol y b) NBOHC + hidrógeno

1.4 Técnica de depósito químico en fase Vapor (CVD)

El depósito de vapores químicos es un proceso versátil adecuado para la fabricación de películas, polvos y fibras. Con el CVD es posible producir muchos elementos no metálicos como el carbono y el silicio, así como un gran número de compuestos, como carburos, nitruros, óxidos, inter metálicos y muchos otros. Esta tecnología es ahora un factor esencial en la fabricación de semiconductores y otros componentes electrónicos, también en el recubrimiento de herramientas, rodamientos y otras piezas sometidas a desgaste y en muchas aplicaciones ópticas y optoelectrónicas.

La deposición química de vapor puede definirse como la deposición de un sólido sobre una superficie calentada, a partir de una reacción química en fase de vapor. Pertenece a la clase de procesos de transferencia de vapor que son atomísticos por naturaleza, es decir, las especies de deposición son átomos o moléculas o una combinación de estos [27]. Existen distintos tipos de CVD, como VHF EPCVD (Very High Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) y HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) [10, 12, 17], este último tipo de CVD será utilizado en este proyecto de tesis para depositar el SiC_xO_y .

1.4.1 Sistema HFCVD

Un sistema HFCVD se define como: Depósito Químico en Fase Vapor Habilitado por Filamento Caliente. El principio es el mismo de la técnica CVD, pero en esta versión, los vapores se disocian con la temperatura de un filamento caliente. Un reactor HFCVD consta de los siguientes componentes: cámara de reacción, porta sustrato o porta muestras, sustrato, fuente de cuarzo, filamento de tungsteno, soportes y alimentación del filamento, termopar, tapas y empaques herméticos.

Los principales componentes junto a su descripción se enlistan a continuación.

- **Cámara de reacción:** Se le llama cámara de reacción, donde se introducen los reactantes necesarios para realizar el depósito del material. La presión dentro de la cámara de reacción es de 1 atm, mientras hidrógeno molecular y vapor de etanol son los precursores gaseosos que entran y salen de la cámara de reacción.

- **Filamento de caliente:** Un filamento casero hecho de alambre de tungsteno, que se calienta a altas temperaturas mediante la inducción de corriente eléctrica. Este filamento se coloca cerca del sustrato y actúa como fuente de calor.
- **Precursores:** Para este reactor HFCVD los precursores son: etanol (C_2H_5OH) en estado líquido, que está contenido en un burbujeador y cuarzo (SiO_2) en estado sólido. El vapor de etanol se introduce a la cámara de reacción por medio de arrastre de un flujo de hidrógeno molecular.

Distintas piezas dentro del reactor influyen en el depósito de las películas, como el porta-sustrato, la fuente y el filamento. Se mantienen fijos dos parámetros que son: la distancia fuente filamento (dff) y la distancia fuente sustrato (dfs). La dff se mantiene constante en 2 mm y la dfs se fija en 4 mm. En la figura 9, podemos apreciar los componentes fuera y dentro del reactor HFCVD.

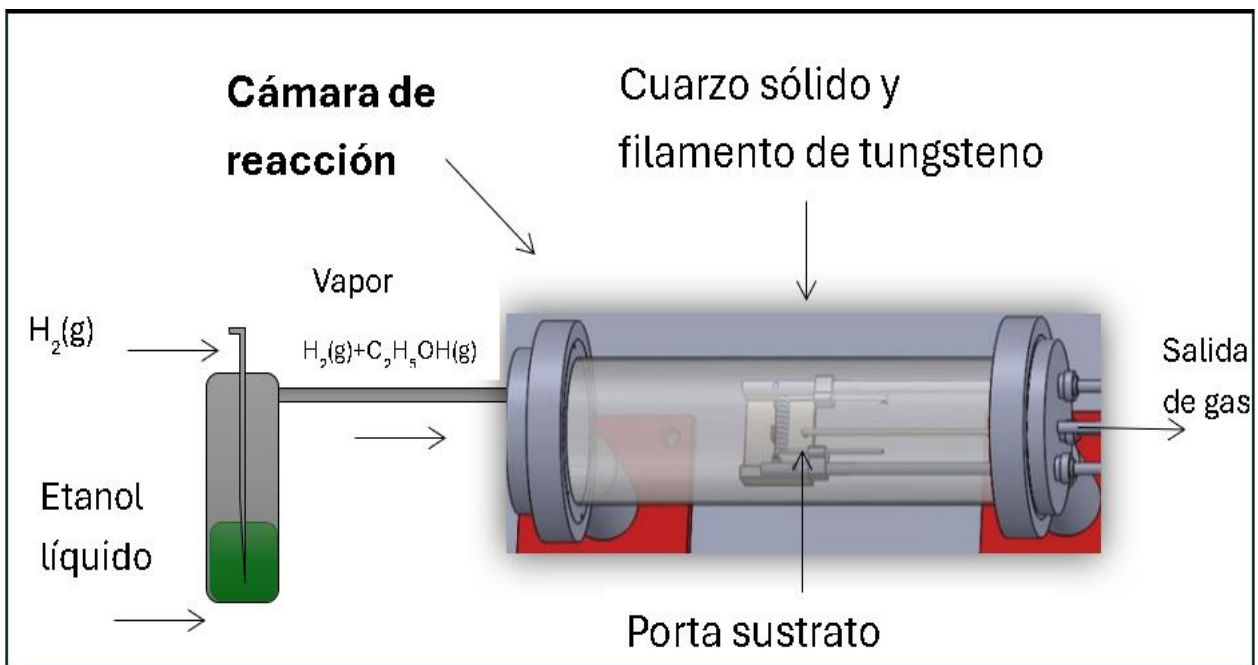


Figura 9 – Ilustración de los componentes que intervienen en el depósito de películas de SiC_xO_y .

Por otro lado, en la figura 10, se muestra el sistema HFCVD y se señalan los componentes internos dentro de la cámara de reacción. Así mismo, en la figura 10, se muestra el panel de control con los elementos más importantes que conforman el sistema HFCVD.

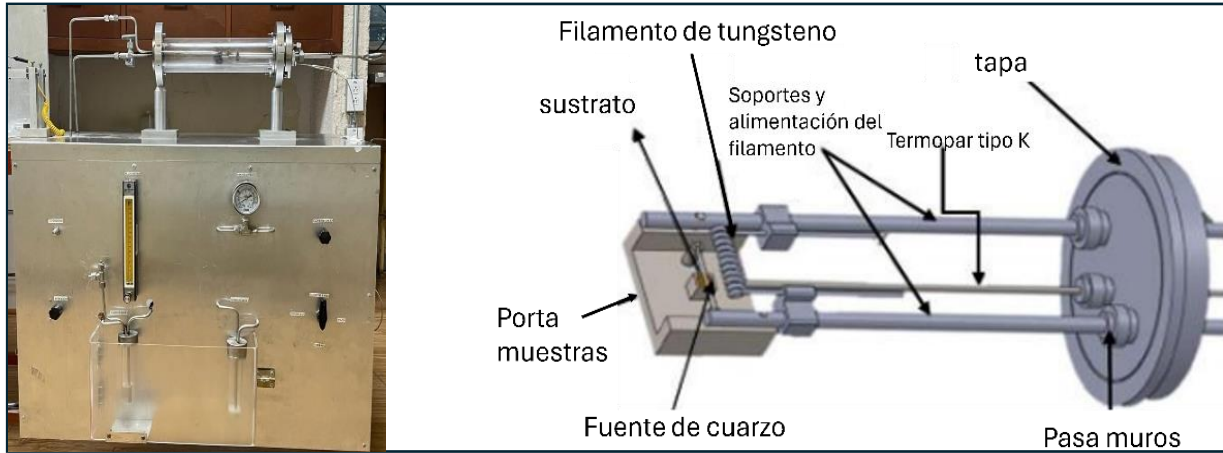


Figura 10 – Imagen del reactor HFCVD y componentes dentro de la cámara de reacción.

Con el panel de control (Figura 11), se prepara la cámara de reacción para llevar a cabo el proceso de depósito de las películas de SiC_xO_y . Consta de distintos componentes como válvulas, tubos, burbujeadores, etc. Enseguida se enlistan los componentes del panel de control.

- **Válvula de paso de hidrógeno.** Permite el paso de flujo de hidrógeno al reactor, para los procesos de reacción.
- **Válvula de paso de Nitrógeno.** Permite el paso de flujo de nitrógeno al reactor para purgar el sistema HFCVD
- **Flujómetro.** Sirve para indicar el flujo de hidrógeno que se necesita que entre a la cámara de reacción y se mide en sccm.
- **Manómetro.** Indica la presión positiva/negativa dentro de la cámara de reacción.
- **Llave de vacío.** Habilita el conducto que está conecta con la bomba de vacío para purgar la cámara de reacción.
- **Llave de tres vías.** Consta de 3 modos: Intemperie, cerrado y vacío. En el modo de vacío, se activa la succión que genera la bomba de vacío, y extrae todos los gases que se encuentren dentro de la cámara de reacción, provocando una presión negativa dentro de la cámara de reacción. En el modo intemperie, la presión dentro de la cámara de reacción se nivela con la presión atmosférica, ya que, durante el proceso de depósito, los gases que entran a la cámara de reacción se envían al exterior mediante tuberías.

- **Burbujeador 1 – Etanol.** Contenedor de etanol que al burbujear indica que está entrando vapor de etanol a la cámara de reacción. El hidrógeno al pasar por el burbujeador arrastra el etanol.
- **Burbujeador 2 – Indicador de flujo.** Permite saber si está fluyendo el hidrógeno molecular al interior de la cámara de reacción.

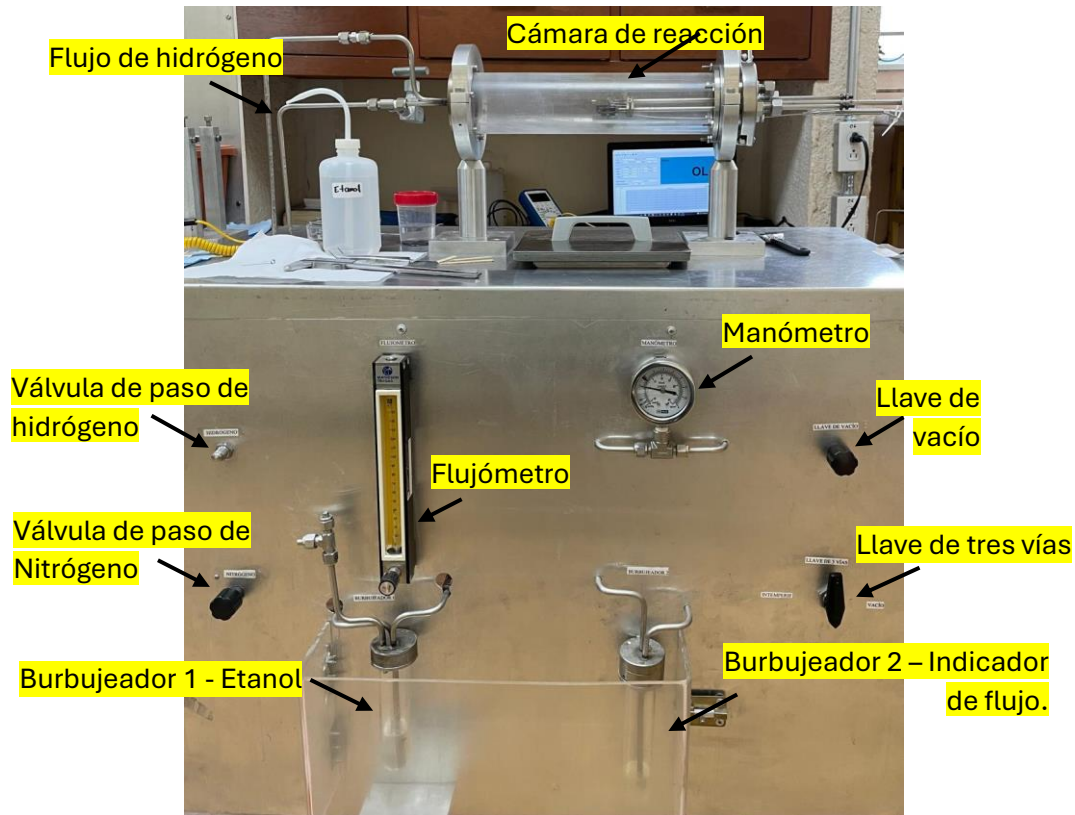


Figura 11 – Imagen del reactor HFCVD y sus componentes.

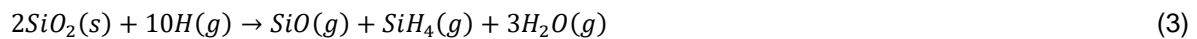
1.4.2 Ventajas del HFCVD

En comparación con otros tipos de CVD, como lo pueden ser LPCVD o VHF PECVD, un sistema HFCVD no requiere de precursores complejos, ni de equipos sofisticados, fabricados de forma industrial por compañías especializadas. El reactor HFCVD, que se utiliza en este trabajo de tesis fue diseñado y fabricado dentro del Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores de la BUAP. Lo cual reduce costos en cuanto a equipo y también en cuanto a los materiales utilizados, por ejemplo, los precursores. El cuarzo (SiO_2)

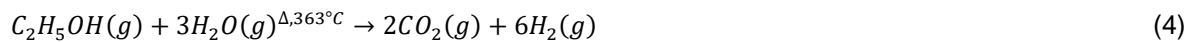
y el Etanol (C_2H_5OH), tienen un bajo costo en comparación de materiales como: InAlGa o AlGaIn, que son utilizados en técnicas como el VHF PECVD.

1.4.3 Crecimiento de películas de SiC_xO_y

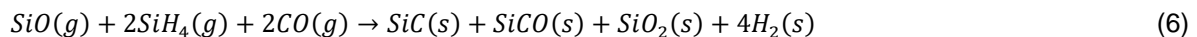
La formación y/o crecimiento de las películas de SiC_xO_y ha sido explicado en la literatura [9]. Inicialmente ocurre una disociación del hidrógeno molecular (H_2) mediante el filamento de Tungsteno a $2000^\circ C$ (ecuación 2), generándose hidrógeno atómico (H°) que reacciona con la fuente de cuarzo (SiO_2) y da lugar a los precursores gaseosos como: Silanos (SiH_4), óxidos de silicio (SiO) y vapor de agua (H_2O), como se describe en la ecuación (3).



Al incorporarse el Etanol (C_2H_5OH) también se disocia gracias a la temperatura del filamento. Como se puede observar en la ecuación (4), generando precursores de dióxido de carbono. La temperatura a la cual el etanol se disocia se conoce como temperatura de autoignición y es de aproximadamente $363^\circ C$. Es probable que el dióxido de carbono reaccione con el hidrógeno molecular, generando monóxido de carbono y vapor de agua como se puede observar en la ecuación (5).



Al final en la superficie del sustrato se lleva a cabo la siguiente reacción: El monóxido de silicio (SiO) y el silano (SiH_4) reaccionan con el monóxido de carbono, produciendo carburo de silicio, oxocarburo de silicio, dióxido de silicio e hidrógeno molecular como se puede observar en la ecuación 6.



1.5 Técnicas de caracterización

1.5.1 Fotoluminiscencia

La luminiscencia es un fenómeno que se puede encontrar en la naturaleza, por ejemplo, en el mar está presente en anémonas, medusas o protozoarios, en insectos como las luciérnagas y en la atmósfera se aprecia en auroras boreales. La luminiscencia también se puede generar en procesos a nivel atómico en algunos sólidos, donde las transiciones electrónicas dan lugar a la emisión de fotones. Para que un sólido tenga propiedades luminiscentes es necesario que este absorba energía de radiación. De este modo los electrones que lo componen adquieren energía, pasando de un estado fundamental o de baja energía, a uno de más energía, que se conoce como estado de excitación. La luminiscencia puede ser producida por distintos tipos de energía que incidan sobre un material, como pueden ser: corrientes electromagnéticas, corrientes eléctricas, electrones acelerados, energía infrarroja, irradiación de rayos alfa, beta o gama, acciones mecánicas, ondas sonoras, energía calorífica, reacciones químicas o por el impacto de iones [28]. Como nos podemos dar cuenta, hay muchas maneras de que un objeto irradie luz, en este caso nos centraremos en la fotoluminiscencia, ya que es una de las propiedades que presenta el material de estudio (SiC_xO_y).

La teoría física que sustenta la fotoluminiscencia se puede explicar a partir de la expresión matemática que define el movimiento de los electrones, al solucionar la ecuación de Schrodinger, la cual determina una serie de bandas de energía basadas en el modelo Jablonski. Estas ecuaciones dan lugar a lo que conocemos como banda de valencia y banda de conducción, las cuales se definen en el apartado “1.1 Propiedades del silicio”.

La ecuación de Schrodinger tiene como objetivo encontrar la función de onda (ψ), que nos da la información teórica que describe el comportamiento de las partículas cuánticas. Existe una forma simplificada de la ecuación, que es para sistemas sencillos que no dependen del tiempo y suponemos son estables. También hay que tomar en cuenta la conservación de la energía y formular matemáticamente el concepto de onda.

Una onda plana se describe con la siguiente ecuación:

$$e^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)} = \psi \quad (7)$$

Donde:

- i : unidad imaginaria
- \hbar : constante de Planck reducida, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$
- p : momento de la partícula
- x : posición de la partícula a lo largo del eje x
- E : energía de la partícula
- t : tiempo
- ψ : función de onda para una onda plana

Derivamos la ecuación (7) con respecto al tiempo t :

$$\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (e^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)}) \quad (8)$$

El único elemento que depende del tiempo es $-Et$, por lo tanto la derivada del exponente sería:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{i}{\hbar} (px - Et) \right) = -\frac{iE}{\hbar} \quad (9)$$

Por lo tanto, la derivada de $\psi(x, t)$ con respecto del tiempo t :

$$\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)} \quad (10)$$

$$\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar} \psi(x, t) \quad (11)$$

Ahora derivamos con respecto al espacio x :

$$\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (e^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)}) \quad (12)$$

Ahora el único término que depende del espacio es px , por lo que la derivada del exponente será:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{i}{\hbar} (px - Et) \right) = \frac{ip}{\hbar} \quad (13)$$

Por lo tanto, la derivada de $\psi(x, t)$ con respecto de la posición x es:

$$\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial x} = \frac{ip}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)} \quad (14)$$

$$\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial x} = \frac{ip}{\hbar} \psi(x,t) \quad (15)$$

Por otro lado, es necesario aplicar un salto conceptual en la ecuación de Schrodinger. Hay que entender las magnitudes \hat{E} y \hat{P} como operaciones matemáticas:

$$\hat{E} \longrightarrow i\hbar \frac{d}{dt} \quad (16)$$

$$\hat{P} \longrightarrow -i\hbar \frac{d}{dx} \quad (17)$$

Esto nos permitirá llegar a una versión de la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo, siguiendo los pasos a continuación.

A la ecuación (11), vamos a multiplicarle $i\hbar$ de ambos lados, de tal modo que:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) = i\hbar \left(-\frac{iE}{\hbar} \psi(x,t) \right) \quad (18)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) = E\psi(x,t) \quad (19)$$

La ecuación de Schrodinger quedaría de momento de la siguiente manera:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi = \hat{E} \cdot \psi \quad (20)$$

Ahora hay que suponer que los estados son estables y que no dependen del tiempo, y también tomar en cuenta la conservación de la energía.

$$\hat{E} = \hat{V} + \hat{T} \quad (21)$$

La energía es igual a: \hat{V} (energía potencial) y \hat{T} (energía cinética), por conservación de energía. La mecánica clásica nos dice que la energía cinética es igual a:

$$\hat{T} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{\hat{p}^2}{2m} \quad (22)$$

Donde:

- \hat{p} : momento
- m : masa
- v : velocidad

El operador momento al cuadrado será igual a:

$$\hat{P} \longrightarrow -i\hbar \frac{d}{dx} \quad (23)$$

$$\hat{p}^2 \longrightarrow -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \quad (24)$$

Entonces, sustituyendo \hat{p}^2 en la ecuación (22):

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \quad (25)$$

Sustituyendo en la ecuación (20), nos quedaría la ecuación final:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi = \left(\hat{V} - \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \right) \psi \quad (26)$$

Con esta ecuación se determinan el movimiento de las partículas cuánticas que se describen en los diagramas de Jablonski, que se muestra en la figura 12.

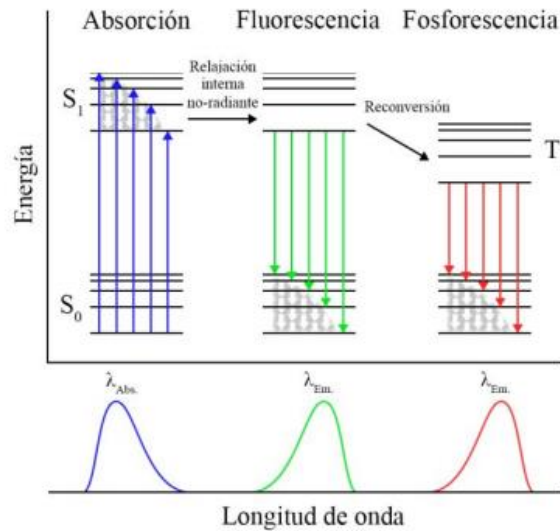


Figura 12 - Diagrama del Jablonski, que representa la absorción, fluorescencia y fosforescencia de las partículas que son excitadas a un estado de mayor energía.

En la banda de valencia se encuentran los electrones de valencia, que son los que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Los enlaces que pueden formar los átomos están condicionados a los electrones de valencia con los que cuenta el átomo principal. En la banda de conducción se encuentran electrones libres, es decir, electrones desligados de sus átomos que recorren libremente el material en un estado de excitación, el flujo de estos electrones da lugar a que el material pueda conducir corriente eléctrica. La energía necesaria para que un electrón de la capa de valencia se traslade a la banda de conducción, es proporcional a la brecha de banda del material en cuestión, mientras más grande sea, más energía se necesitará para generar los electrones libres y su posterior recombinación. Esta brecha de banda es la que da lugar a que un material sea

un aislante, un conductor o un semiconductor. Idealmente en un material sólido con propiedades luminiscentes, como lo puede ser el germanio, emite luz gracias a que es un semiconductor de banda directa, esto implica que, al recombinarse sus electrones, liberan energía en forma de luz. Sin embargo, en un semiconductor o aislante de banda indirecta como el caso del oxicarbonuro de silicio, existen defectos en la estructura que dan lugar a la emisión de luz, como los mencionados en el apartado “1.3 Fotoluminiscencia del Oxicarbonuro de Silicio”. Estos defectos colocan niveles energéticos entre bandas que posibilitan la recombinación de electrones, creando trampas o atajos que los electrones aprovechan para dar lugar a los pares electrón – hueco. Los electrones que absorben la suficiente energía para salir de su estado fundamental liberan energía radiativa al recombinarse y volver a su estado de baja energía, que se aprecia como luz (fotones).

Para detectar esta energía radiativa se hace uso de la técnica de la fotoluminiscencia; “PL” por sus siglas en inglés. Consiste en incidir sobre la muestra (en este caso de SiC_xO_y) un haz de luz monocromática. Los fotones que incidan sobre la muestra y cuenten con la suficiente energía, provocarán la excitación de los electrones de valencia del material, dando lugar al fenómeno de la fotoluminiscencia.

El espectrómetro utilizado en este trabajo es de la marca Horiba, modelo Duetta. Un espectrofotómetro de fotoluminiscencia generalmente se compone de:

- Fuente de luz. Normalmente es una lámpara de arco de Xenón (75 W y rango de 250 – 1100 nm).
- Hendiduras de entrada.
- Monocromador de excitación. Dispersa la luz a diferentes longitudes de onda
- Rejilla de salida. Selecciona la longitud de onda deseada.
- Espejos.
- Muestra.
- Monocromador de emisión. Dispersa la luz a diferentes longitudes de onda.
- Rejilla de salida. Selecciona la longitud de onda deseada.
- Detector. Detecta datos de la longitud de onda a la que responde la muestra (250 – 1100 nm).

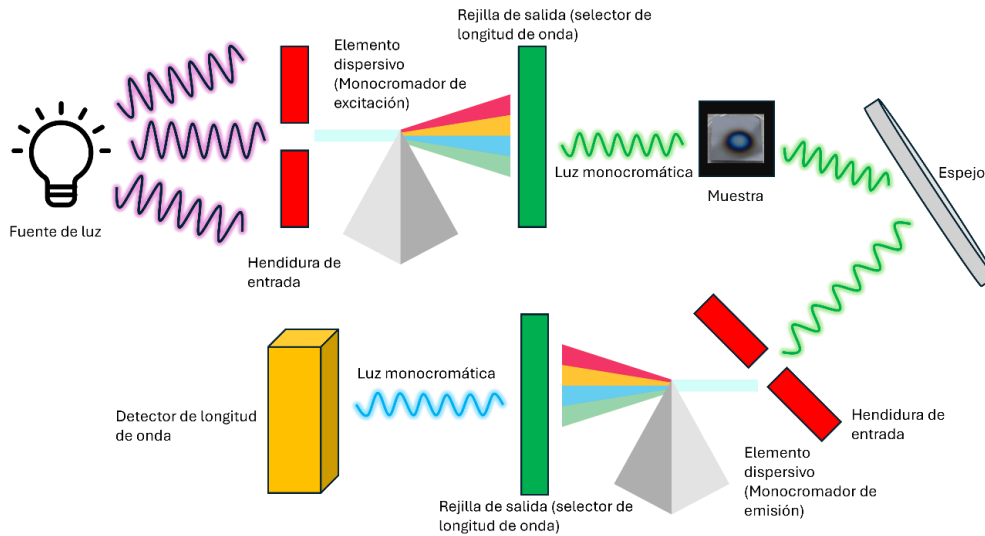


Figura 13 - Diagrama de elementos de un espectrómetro de fosforescencia y absorbancia.

1.5.2 Perfilometría

La medición de diversos parámetros como la rugosidad, las alturas de escalón o las profundidades, son de interés para el estudio de la superficie de cualquier material. La técnica de la perfilometría consiste en hacer pasar una delgada punta sobre la superficie de algún sustrato, la punta (que tiene un tamaño nanométrico), es sensible a los cambios de altura y rugosidad del material. Un perfilómetro realiza mediciones y cálculos en tiempo real para entregar la información del perfil de espesor de la muestra. Para entregar este perfil final es necesario realizar un filtrado adecuado en la señal, para proporcionar los resultados más precisos y reproducibles en la medida de lo posible [29].

En un perfilómetro, como el que se utilizó para medir las superficies de las muestras de este trabajo de tesis, ocurre un proceso de filtrado antes de obtener el “perfil final”. El primer perfil generado como representación de la superficie se conoce como perfil real. Se aplica un filtro de corte corto con una frecuencia espacial de corte λ_s para producir el “perfil primario”. Las frecuencias espaciales que son rechazados por el filtro de corte corto se consideran ruido y deformación de la punta del perfilómetro, que se denomina palpador.

Una vez que se genera el perfil primario, se aplica un filtro de corte largo de rugosidad, con una longitud espacial de corte de λ_c . La información rechazada que resulte de la aplicación del filtro de corte largo de rugosidad, es decir, las frecuencias con longitud de onda menor que el corte de rugosidad, conforman el “perfil de rugosidad”. La información que pasa el

filtro de corte largo de rugosidad se conoce como el “perfil de ondulación”. Por último, el perfil de ondulación puede filtrarse con una longitud de onda aún mayor, para separar la ondulación y la forma de la muestra sometida a la caracterización. En la figura 14, se observa un esquema representativo de los filtros aplicados, proporcionado por el fabricante del perfilómetro.

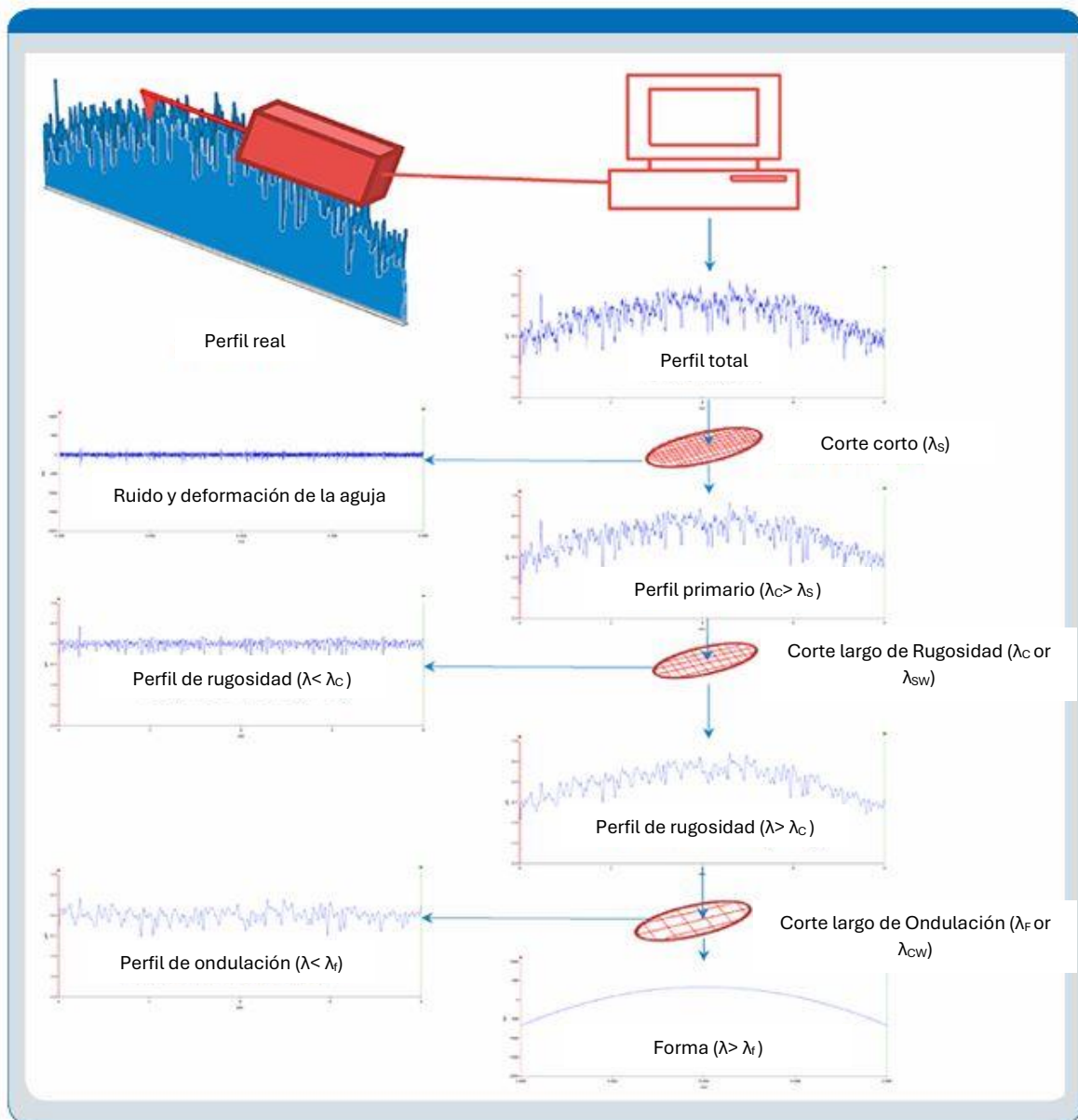


Figura 14 - Representación gráfica de los efectos de la aplicación de los filtros a la superficie.

1.5.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier es una técnica de caracterización de naturaleza óptica, la técnica consiste en hacer pasar un haz de radiación infrarroja (RI) a través de una muestra, parte de la RI será absorbida por el material y otro porcentaje lo atravesará. El espectro resultante indicará que tanto de RI fue absorbido y transmitido. La información que proporciona el FTIR sirve para identificar cada compuesto presente en el material de estudio.

La transformada de Fourier es un método matemático que sirve para convertir señales dentro del dominio del tiempo y espacio al dominio de la frecuencia. La RI que atraviesa las moléculas del material provoca que entren en un estado de mayor excitación. Estos estados de mayor energía provocan que los enlaces vibren en cierta frecuencia de RI, cada enlace vibra en cierta frecuencia y eso no se repite para ningún otro compuesto. El espectro resultante será como la huella dactilar presente en el material, y es único para cada compuesto.

Para obtener un espectro de FTIR, primero la radiación que emerge de la fuente pasa a través de un interferómetro y después a la muestra del material, para después llegar a un detector. La señal producida se limpia, eliminando las altas frecuencias con un filtro y se amplifica la señal. Los datos se convierten a un formato digital y se transfieren a una computadora que realiza la transformación de Fourier.

La espectroscopia FTIR se fundamenta en la interferencia de la radiación de dos haces de luz, para generar un interferograma, la interferencia es un proceso en el que dos o más ondas son superpuestas y generan una onda resultante. El número de onda de cada máximo de banda de absorción infrarroja es único y no hay dos compuestos moleculares que produzcan el mismo espectro [30]. En la figura 15, se presenta un diagrama de bloques de un espectrómetro de radiación infrarroja.

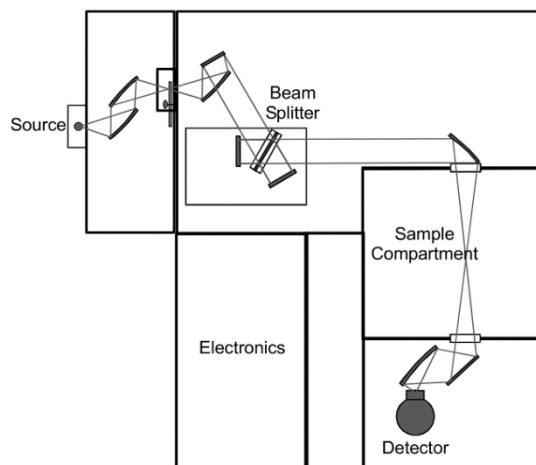


Figura 15 - Diagrama de bloques de un espectrómetro de radiación infrarroja por transformada de Fourier; Bruker Equinox 55.

Enlaces vibracionales

La radiación infrarroja interactúa con la materia y estas interacciones se pueden entender en términos de cambios en los dipolos moleculares asociados a vibraciones y rotaciones. Una molécula se puede considerar como un sistema de masas unidas por enlaces con propiedades elásticas. Los átomos de las moléculas pueden moverse entre sí, es decir, las longitudes de los enlaces pueden variar o un átomo puede salirse de su plano. Estos movimientos de las moléculas se denominan vibraciones y hay de estiramiento y flexión (stretching and bending). En la figura 16, se muestran los modos de vibración principales en las moléculas.

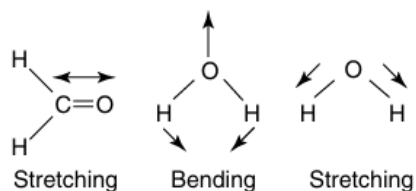


Figura 16 - Vibraciones de estiramiento y de flexión.

Una molécula solo puede absorber radiación cuando la RI entrante es de la misma frecuencia que uno de los modos vibracionales de la molécula. Por lo tanto, el movimiento vibratorio de una parte de la molécula aumenta mientras que el resto no se ve afectado. Las vibraciones implican un cambio en la longitud del enlace (stretching) o en el ángulo del enlace (bending) [31]. Hay enlaces que pueden vibrar simétrica o asimétricamente, como se muestra en la figura 17 a continuación.

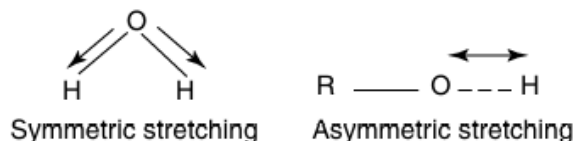


Figura 17 - Vibraciones simétricas y asimétricas del modo estiramiento.

Existen diferentes tipos de vibraciones de flexión, que también contribuyen a los espectros infrarrojos de las moléculas y se resumen en la figura 18.

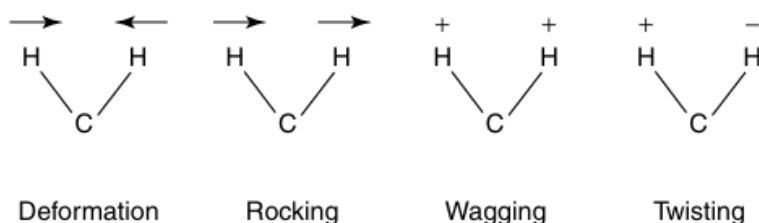


Figura 18 – Variaciones de vibraciones de flexión.

1.5.4 Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica donde se analizan las interacciones entre la radiación electromagnética en la región ultravioleta – visible y la materia. En la espectroscopía UV-Vis, se excitan los electrones externos de los átomos (con los que se forman las moléculas), por este motivo suele llamarse “espectroscopía electrónica”. Las mediciones en la región UV-Vis se realizan en los modos de transmitancia, reflectancia y absorbancia. Las mediciones realizadas por transmitancia y reflectancia deben registrarse con respecto a un material de referencia. Este efecto se representa con el modelo de Bohr, que conecta los niveles de energía electrónica con la frecuencia de la radiación incidente. Cuando se hace incidir radiación ultravioleta y visible sobre la superficie de un material, la interacción puede ser de diferentes formas: puede transmitirse, reflejarse, absorberse o emitirse en forma de fotoluminiscencia [32].

Los componentes fundamentales de un espectrómetro de Ultravioleta-Visible son:

- Fuente
- Interferómetro

- Muestra
- Referencia
- Detector
- Interferograma
- Computadora
- Espectro

A continuación, en la figura 19, se muestra un diagrama general de las partes de un espectrómetro UV-Vis.

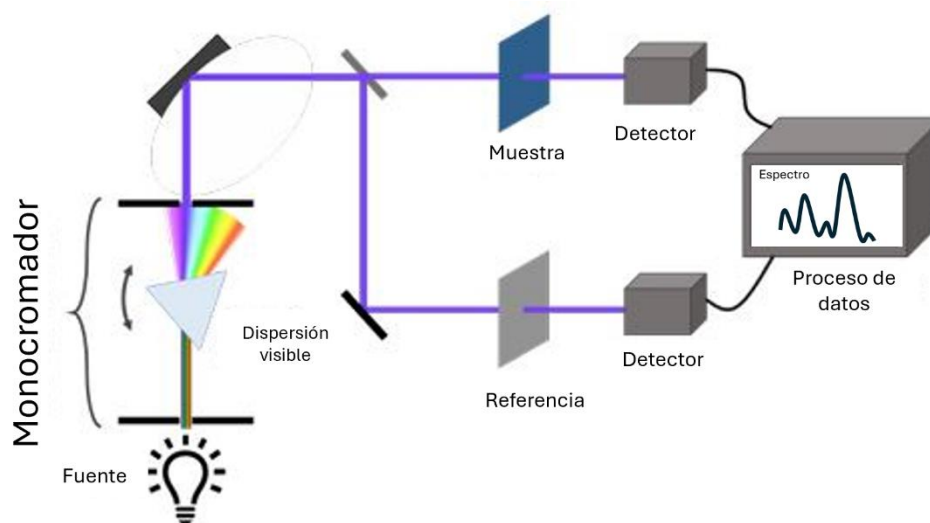


Figura 19 - Esquema general de un espectrómetro UV-Vis-NIR.

La técnica de espectroscopía por UV-Vis trabaja en la región del ultravioleta (UV) y visible (Vis), es decir, en un rango aproximado de longitud de onda de los 200 nm – 400 nm (UV) y de los 400 nm – 800 nm (Vis). La absorción de la luz en función de la longitud de onda proporciona información sobre las transiciones electrónicas que ocurren en el material. El haz de luz que se transmite después de interactuar con el medio está descrito por la ley de Beer-Lambert, que relaciona la intensidad de la luz incidente inicial con la intensidad de la luz que sale después de que se produzca la absorción en el material.

La ley de Beer-Lambert establece una relación entre la transmitancia (T) y el coeficiente de absorción (α):

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (27)$$

Donde:

- T : transmitancia
- $\frac{I}{I_0}$: relación entre la intensidad de luz transmitida (I) y la intensidad de la luz incidente (I_0).
- α : coeficiente de absorción
- d : espesor de la muestra

El espectrómetro de UV-Vis, entrega los datos en términos de porcentaje de transmitancia (%T), por lo que la transmitancia se obtiene de:

$$T = \frac{\%T}{100} \quad (28)$$

Los términos de transmitancia y absorbancia están relacionados ya que ambos describen la cantidad de luz que un material absorbe, por ejemplo, cuando la transmitancia es más alta (más luz pasa a través del material), la absorbancia será baja, en cambio, cuando la transmitancia es baja (menos luz pasa a través del material), la absorbancia será más alta.

Esta relación se expresa en la siguiente ecuación:

$$A = -\log T \quad (29)$$

Donde:

- A : absorbancia
- T : transmitancia

Por lo tanto, como podemos calcular la absorbancia con la ecuación (29), podemos reacomodar la ecuación (27), de tal modo que:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (30)$$

Multiplicamos en ambos lados por \ln para eliminar el exponencial:

$$\ln(T) = \ln(e^{-\alpha d}) \quad (31)$$

$$\ln(T) = -\alpha d \quad (32)$$

Y ahora, despejando el coeficiente de absorción (α):

$$\alpha = \frac{\ln(T)}{d} \quad (33)$$

La diferencia entre el logaritmo natural (\ln) y el logaritmo decimal (\log), radica en que \ln se maneja en base exponencial (e) y el logaritmo decimal se trabaja en base 10. El coeficiente de absorción nos quedó en términos de logaritmo natural (\ln), por lo que hay que utilizar un factor de conversión equivalente a 2.303 para utilizar la absorbancia (A), que está dada en términos de logaritmo decimal (\log), es decir:

$$\ln(x) = (2.303) (\log(x)) \quad (34)$$

Entonces, de la ecuación (21), que relaciona la transmitancia con la absorbancia y funciona en términos de logaritmo decimal (\log), obtendremos que:

$$\ln(T) = (2.303)(-\log(T)) = (2.303)(A) \quad (35)$$

Por lo tanto, al sustituir en la ecuación (33), el cálculo correcto del coeficiente de absorción (α), se vería de tal forma que:

$$\alpha = \frac{\ln(T)}{d} = \frac{(2.303)(A)}{d} \quad (36)$$

CAPITULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Características de los sustratos utilizados

Para el depósito de las películas de SiC_xO_y mediante la técnica HFCVD, se emplearon sustratos de silicio tipo n (100) de resistividad $\rho=1-10 \Omega\text{-cm}$. Para ello, se cortaron obleas de silicio de 4" de diámetro (Figura 20-a) con un lápiz de punta de diamante. La estructura cúbica de silicio (Zinc blenda) determina que, al aplicar presión sobre un punto específico, estas se fracturan en cortes uniformes de 90° , permitiendo así la obtención de sustratos de aproximadamente $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ como se muestra en la figura 20-b.

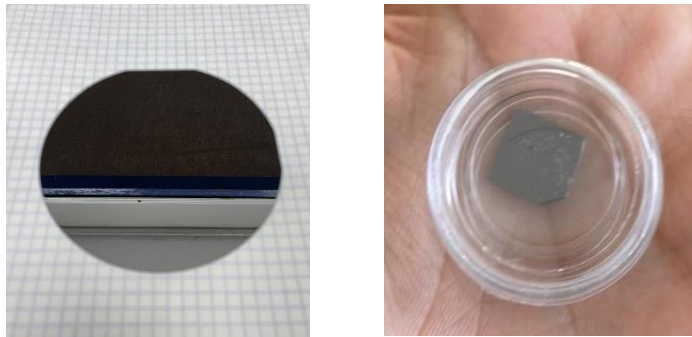


Figura 20 – a) Oblea de Silicio tipo n de 4" b) Sustratos de silicio de $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$

2.2 Limpieza de sustratos

Se pueden obtener aproximadamente 12-15 sustratos de silicio de media oblea, dichos sustratos deben ser sometidos a proceso de limpieza antes de ser usados en el sistema HFCVD, con el objetivo de eliminar compuestos orgánicos, grasas y cualquier otra impureza en la superficie del sustrato. Los pasos para el proceso de limpieza de los sustratos (uno después de otro) se describen a continuación:

- Baño ultrasónico en solución de Xileno (60 ml) durante 10 min
- Baño ultrasónico en solución de Acetona (60 ml) durante 10 min
- Baño ultrasónico en Etanol (60 ml) durante 10 min

Al finalizar el último proceso, para la eliminación de óxido nativo, se sumergen los sustratos de Silicio durante 1 min en una solución de $HF:H_2O_2$ (1:10).

En la figura 21, se muestra la tina ultrasónica usada y dentro, los vasos de precipitado con algún solvente, los cuales tienen las características mostradas en la tabla 1. En el caso de la limpieza de sustratos de cuarzo el mismo procedimiento fue aplicado.

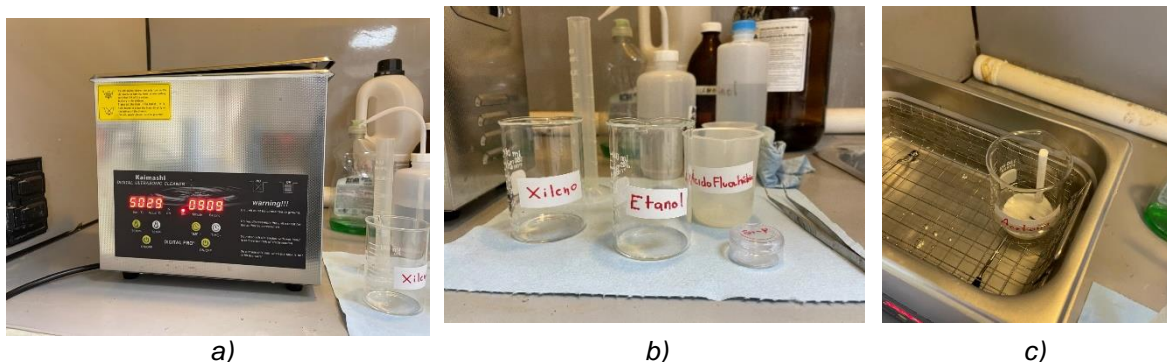


Figura 21 - a) Digital Ultrasonic Cleaner Kaimashi Modelo:TH-20A, Frecuencia Ultrasónica: 40KHz, Power: 120W. b) Vasos de precipitado, uno para cada solvente. c) Vaso de precipitado con acetona y una muestra en baño ultrasónico.

Tabla 1. Especificaciones de reactivos.

Reactivo	Fórmula	Marca	Pureza	Número de serie	Concentración
Xileno	$C_6H_4(CH_3)_2$	KARAL	98.5 %	CAS N°1330-20-7	100%
Acetona	$(CH_3)_2CO$	KARAL	99.5 %	CAS N° 67-64-1	100%
Etanol	CH_3CH_2OH	KARAL	95.0 %	CAS N° 64-17-5	100%
Ácido fluorhídrico	$HF:H_2O_2$	EMSURE	--	1.00338.1000	40 %

2.3 Depósito de películas de SiC_xO_y y ajuste de parámetros experimentales

Antes de realizar el depósito de las películas en el reactor HFCVD, internamente se deben ajustar los parámetros dentro de la cámara de reacción descrita en la sección “1.4.1 Sistema HFCVD”, que son: distancia fuente-filamento (dff) y distancia fuente-sustrato (dfs) a distancias de 2 mm y 4 mm respectivamente, como se observa en la figura 22 y 23. Es importante en este paso acomodar el termopar en una posición donde se encuentre lo más cercano al sustrato, para censar adecuadamente su temperatura.

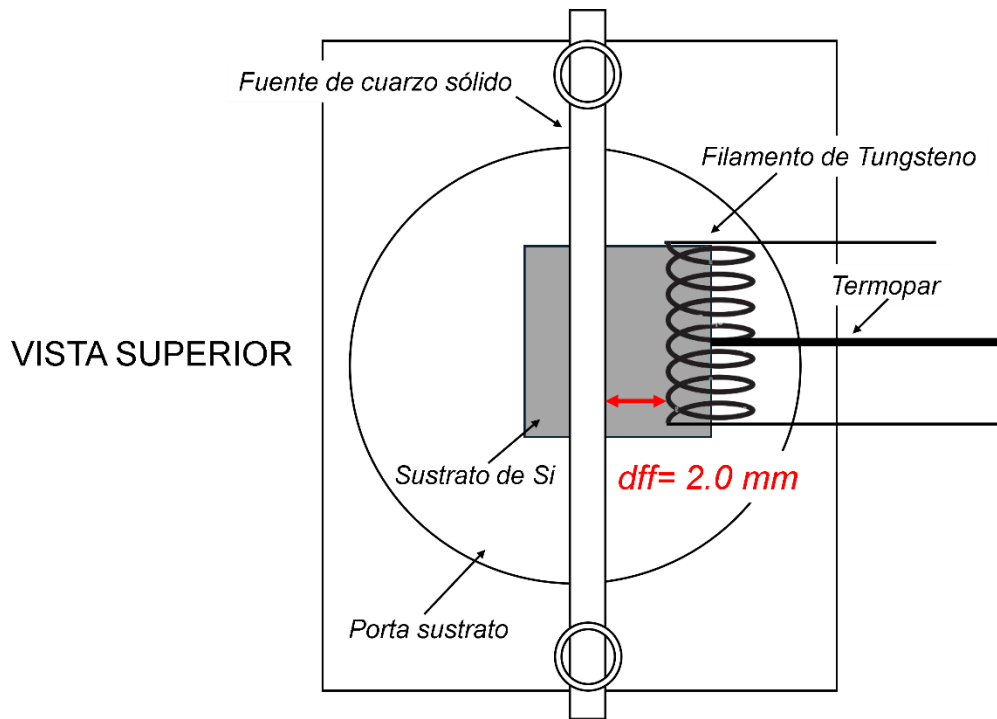


Figura 22 – Vista superior de las partes que componen el interior del reactor. La línea roja indica la distancia entre la fuente de cuarzo y el filamento de tungsteno ($dff = 2.0 \text{ mm}$). También se puede observar el termopar que sensa la temperatura del sustrato de Si.

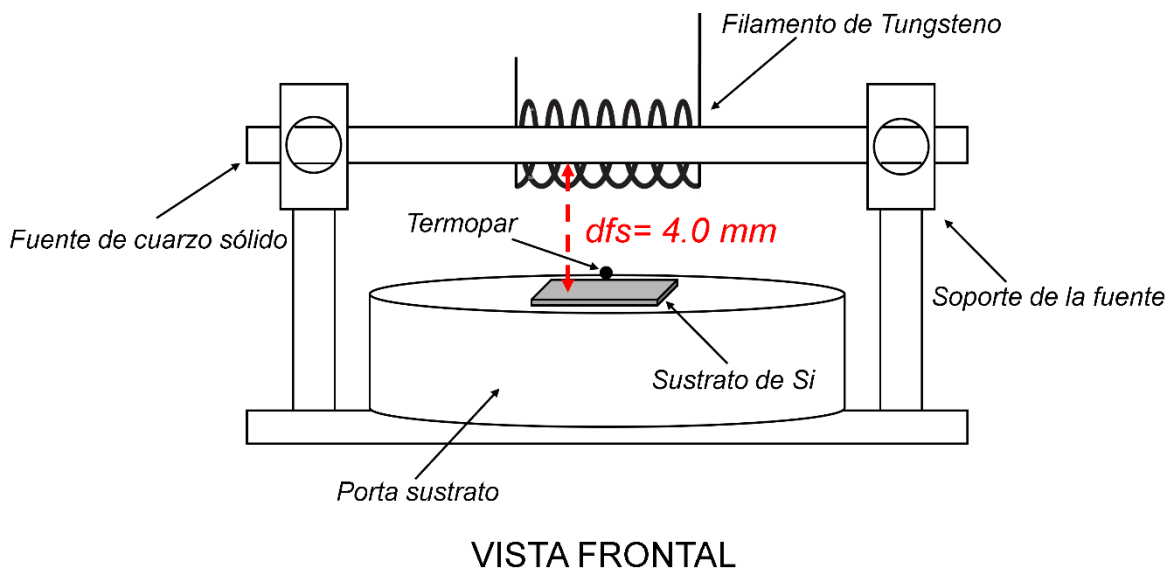


Figura 23 – Vista frontal del interior del reactor. La línea punteada indica la distancia entre la fuente de cuarzo y el sustrato de silicio ($dfs = 4.0 \text{ mm}$).

En la figura 24, se muestra una foto real del interior de la cámara de reacción, donde se muestra: el porta sustrato, sustrato de silicio, filamento, fuente de cuarzo y termopar.

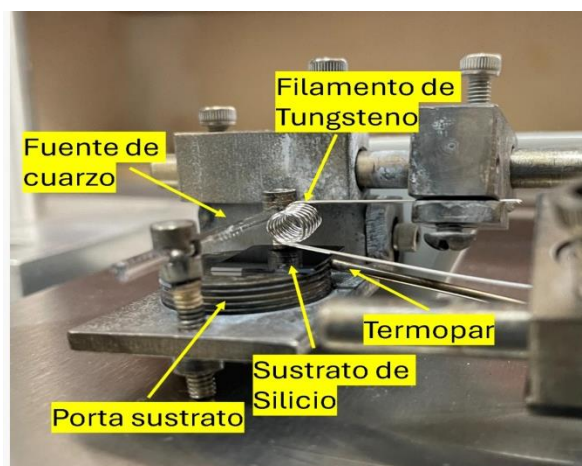


Figura 24 – Vista lateral del interior del reactor con la fuente y el filamento mandatos, y el sustrato colocado.

Después de ajustar dichos parámetros, se cierra la cámara de reacción y se procede a realizar el degasado del filamento. Dicho proceso se realiza en ausencia de la fuente de cuarzo y el sustrato con el objetivo de limpiar el filamento en ambiente de hidrógeno, como es explicado en el **apéndice B**. Una vez realizado el degasado del filamento de tungsteno, se realiza el montaje de la fuente de cuarzo, sustrato de silicio y se cierra la cámara de reacción.

Para el depósito de las películas de SiC_xO_y , se realiza el siguiente procedimiento:

Paso 1. El hidrógeno molecular se hace pasar a través de un burbujeador que contiene etanol en estado líquido. El arrastre del hidrógeno produce vapor de etanol hacia la cámara de reacción además de hidrógeno molecular ($H_2(g) + C_2H_5OH(g)$). Dichos precursores en fase vapor entran y salen de la cámara reacción por un tiempo de 3 minutos (son expulsados hacia la intemperie). Cabe mencionar que dicho proceso se lleva a cabo a presión atmosférica (760 mmHg) con un flujo de 110 sccm, indicado por el flujómetro (figura 25).

De acuerdo con la hoja de datos del flujómetro utilizado (Mathenson 601), el flujo real del gas de hidrógeno se calcula multiplicando la medida del flujómetro por un factor de flujo (indicado por el fabricante) que varía dependiendo el gas para el que sea utilizado. Para el

hidrógeno el factor de conversión es de 0.26 [33], por lo cual, el flujo real de hidrógeno es igual a:

$$\text{Flujo real} = \text{flujo marcado por flujómetro} \times \text{factor de conversión} \quad (37)$$

$$\text{Flujo real} = (110 \text{ sccm}) \times (0.26) = 28.6 \text{ sccm}$$

De esta forma, el porcentaje de vapor de etanol que entra a la cámara de reacción se puede calcular mediante la siguiente relación [34]:

$$F_{vap} = \frac{F_{H_2} \times P_{vap}}{P_{tot} - P_{vap}} \quad (38)$$

Dónde:

F_{vap} : Flujo del vapor de etanol generado (sccm).

F_{H_2} : Flujo de hidrógeno molecular entrante (28.6 sccm).

P_{vap} : Presión del vapor del etanol a temperatura ambiente (60 mmHg).

P_{tot} : Presión total a la que se encuentra el reactor (Presión atmosférica 760 mmHg).

Sustituyendo estos valores en la ecuación (7), el vapor de etanol producido es de 2.45 sccm que corresponde a un 8.6% del flujo real de hidrógeno (28.6 sccm), lo que nos da la idea de que la incorporación de compuestos de carbono a la cámara de reacción es baja.



Figura 25 - Flujómetro del reactor HFCVD, escala en sccm.

Paso 2. Ajustado el flujo de hidrógeno, se conecta eléctricamente el filamento de tungsteno mediante un variac. Previamente al encendido del filamento, se conectan 3 multímetros, para medir corriente y voltaje en el filamento y la temperatura de crecimiento como se observa en la figura 26. El termopar está conectado a un multímetro BK precisión 393, que

a su vez está conectado a una computadora que tiene un software Test Bench 393 Digital Multimeter que registra las temperaturas en función del tiempo.

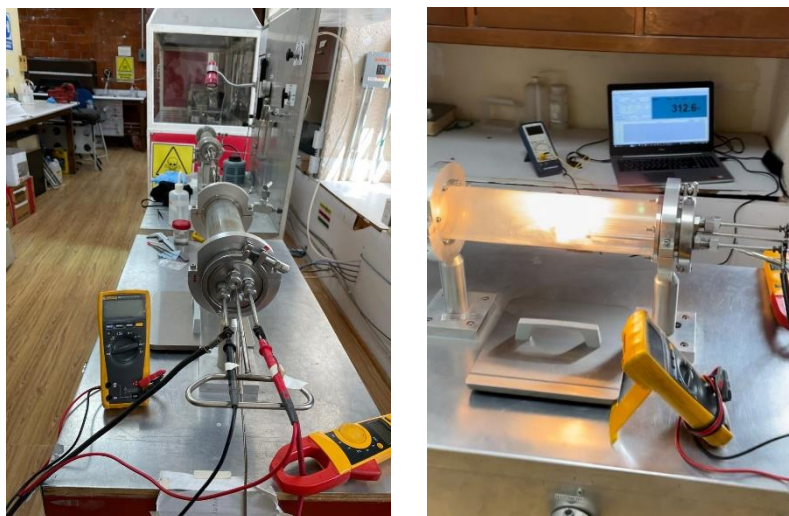


Figura 26 - Multímetros conectados y reactor HFCVD en funcionamiento.

Paso 3. Se enciende el variac con una corriente de alrededor de 23 amperios, y se deja que el filamento caliente el sustrato a una temperatura cercana a los 480-500°C sin que exista ningún depósito de SiC_xO_y aún (llamaremos a esta acción: temperatura de precalentado (T_P)). Después del precalentado, se aplican 2 amperes más, iniciando así la formación o crecimiento de la película. Terminado el tiempo de depósito (t_d), se detiene el crecimiento cuando se apaga el variac. Finalmente se cierra el flujo de hidrógeno, se pone el reactor en vacío y se deja enfriar. Una vez que el reactor pierde temperatura, se abre la cámara de reacción para extraer el porta-sustrato y retirar la muestra. En la tabla 2, se muestran los parámetros de depósito que se mantienen constantes durante el crecimiento de las películas.

Tabla 2. Parámetros de depósito de películas de SiC_xO_y .

Parámetro	Medida
Distancia fuente - filamento	2 mm
Distancia filamento - sustrato	4 mm
Temperatura del filamento	~2000 °C
Flujo de H_2	28.6 sscm
Vapor de etanol	2.45 sscm

Cabe mencionar que anteriormente en el CIDS, se seguía una metodología diferente para el depósito de las películas. Básicamente, se aplicaba cierta corriente, y se dejaba funcionando el reactor por cierto tiempo. Con este método, se obtenían películas fotoluminiscentes, pero no se podía controlar el espesor. Así que se desarrolló una metodología para controlar el crecimiento de las películas. Después de varios experimentos, se ideó una manera de hacer calentar el sustrato y el filamento, a tal punto que el filamento solo necesitara un leve aumento de amperaje, para que el depósito comenzara, así surgió el término “precalentado”, que fue ocupado para todas las muestras. El crecimiento de la película se puede observar a simple vista, con ayuda de unos lentes polarizados y una balaclava para protegernos de la radiación del filamento.

Si aplicáramos 23 amperes al filamento la temperatura se comportaba como se muestra en la figura 27, un rápido incremento los primeros segundos, pero a medida que pasa el tiempo, la temperatura censada en el sustrato de silicio, deja de aumentar al mismo ritmo. Este cambio en el aumento de la temperatura lo atribuimos a la degradación que sufre el filamento a causa de los precursores que contienen oxígeno que son liberados durante la reacción.

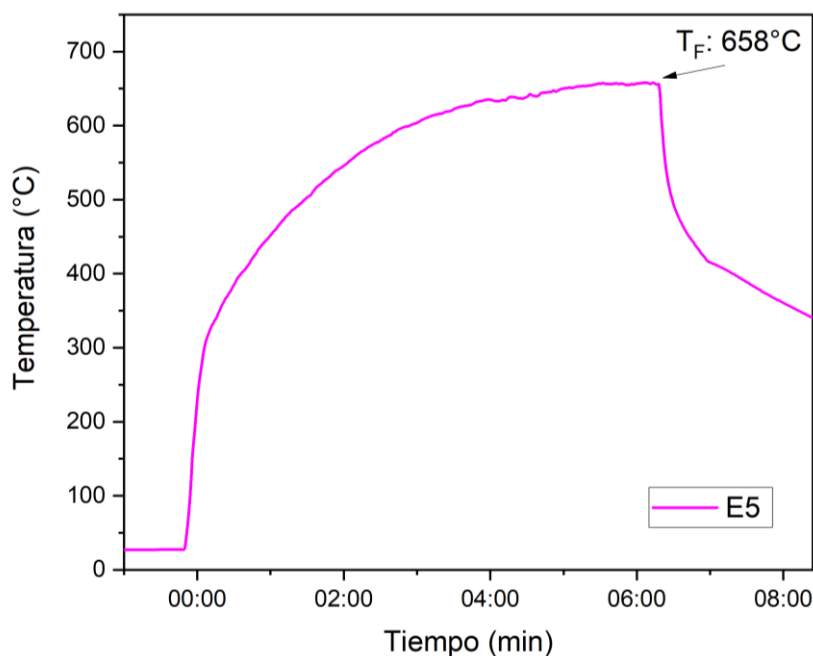


Figura 27 - Gráfica del precalentado. Se muestra el comportamiento de la temperatura al aplicar 23 amperes al filamento, en esta muestra no hubo depósito alguno.

En la figura 28, se observa el comportamiento de la temperatura de crecimiento censada en el sustrato de silicio, en función del tiempo, para dos muestras depositadas a 596°C (Q3) y 608°C (E6). Cabe mencionar que se reporta como temperatura de crecimiento, la temperatura máxima o final censada en el sustrato (T_F). Además, también se puede observar, que la temperatura de precalentado (T_P) es cercana a los 500°C.

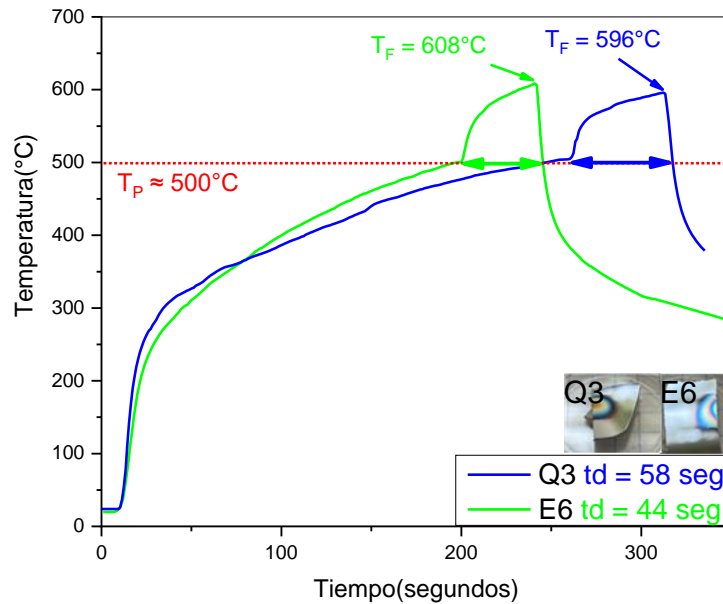

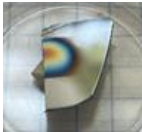



Figura 28 - Muestras Q3 y E6. T_P = temperatura de precalentado, T_F = temperatura de crecimiento o temperatura final y td = tiempo de depósito.

En la tabla 3 se enlistan las muestras de SiC_xO_y depositadas por la técnica HFCVD, variando la temperatura de depósito de 480°C a 608°C. En el caso de la muestra depositada a 480°C, el tiempo de precalentado fue menor, alrededor de 446°C por eso se logró obtener una menor temperatura. En la tabla 3, también se indica el espesor de las muestras medidas por perfilometría, así como el tiempo de depósito (td).

Durante el desarrollo de los experimentos, se obtuvieron películas de diferentes espesores a diferentes temperaturas. En la tabla 3, se puede apreciar las imágenes reales de los depósitos obtenidos de las películas de SiC_xO_y . Se observa que las muestras con una mejor homogeneidad en cuanto al color y de menor espesor fueron las muestras depositadas a menor temperatura; 480°C (E12). La hipótesis indica que existe una relación entre el espesor de la película con el tiempo de depósito, como se indica en la tabla 3, dicha relación cambia si el voltaje inicial aplicado al filamento es mayor.

Tabla 3. Características de películas de SiC_xO_y obtenidas.

Muestra	Td (s)	Temperatura (°C)	Espesor (nm)	Imagen	Sustratos
E12	46	480	74 ± 3		Si, Cuarzo
Q3	58	596	137 ± 10		Si, Cuarzo
E6	44	608	199 ± 10		Si, Cuarzo


Como ya se explicó anteriormente, se realiza un precalentado al sustrato antes de que comience el depósito del SiC_xO_y . En condiciones normales, al aplicar 23 A al filamento, el sustrato llegará alrededor de 480-500°C en aproximadamente 200-240 segundos, con un voltaje inicial de 11.40 V. Con estos parámetros, el amperaje del filamento caerá a 21 A (por la oxidación del filamento), por lo cual se aplican 2 A más en el momento del proceso. Este aumento provoca que el filamento alcance la temperatura suficiente para disociar los precursores y comenzar el crecimiento de la película. Por ejemplo, para las muestras E12 y Q3 descritas en la tabla 3, se obtuvo un espesor de 74 y 137 nm en 46 y 58 segundos para una temperatura de 480°C y 596°C en el sustrato.

Dicha tendencia en tiempo y temperatura no se cumple cuando se aplica un voltaje inicial mayor de 11.50 V, es decir, antes de aumentar los 2 A. Como en el caso de la muestra depositada a 608°C (E6), la cual creció 190 nm, en un menor tiempo (44 segundos). Se deduce que, a causa de un incremento en el voltaje inicial, se tiende a depositar muestras a una alta temperatura y en menos tiempo.

Pensando en depositar películas de bajo espesor a temperaturas altas y tiempos cortos, se obtuvo la muestra E7, depositada a una temperatura de 588°C con un tiempo de depósito 30 segundos. En este experimento se aplicó un amperaje de 23.7 A, con un voltaje inicial de 12.17 V. Como se puede observar, en la figura 28 y tabla 4, la temperatura de la muestra

E7, llegó a 500°C en 160 segundos (precalentado) aproximadamente y después de aplicar los 2 A, llegó a 588°C con un tiempo de depósito de 30 segundos. Se puede observar también el comportamiento para el caso de las muestras depositadas a 608°C (E6) y 596°C (Q3), donde el tiempo de precalentado fue mayor; 220 y 275 segundos respectivamente, por efecto del decremento en el voltaje y corriente inicial. Dicho comportamiento en el tiempo de precalentado se observa en la figura 29.

Tabla 4. Características de muestra E7.

Muestra	Tiempo (s)	Temperatura (°C)	Espesor (nm)	Imagen
E7	30	588	43±4	

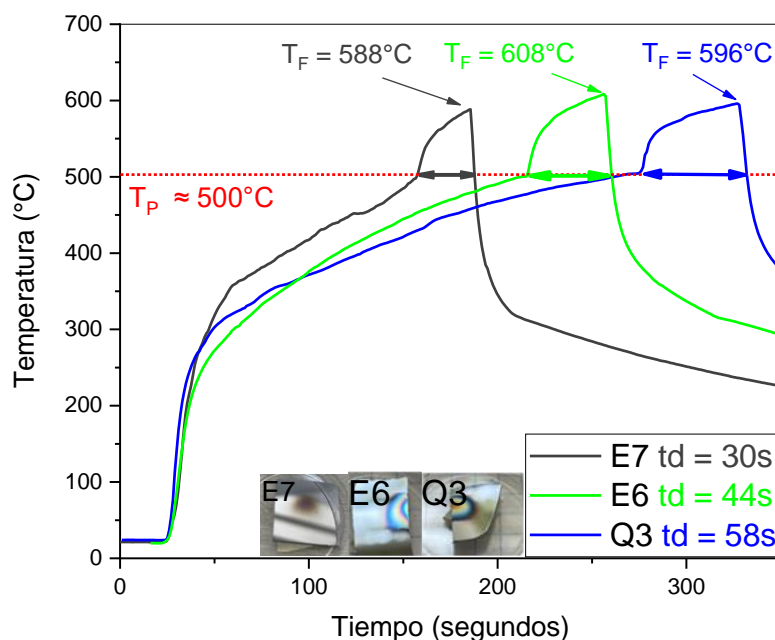


Figura 29 – Muestras E7, E6 y Q3. T_p = temperatura de precalentado, T_f = temperatura final y t_d = tiempo de depósito

Con este experimento se encontró la muestra con menor espesor. Se puede observar visualmente de la muestra E7 es de una tonalidad homogénea y superficialmente de color café (ver tabla 4) indicando un bajo espesor (43 ± 4 nm), como fue corroborado con las mediciones de perfilometría.

De acuerdo con esta metodología, pudimos obtener películas con espesores bajos, que a continuación en la discusión de resultados se van a corroborar. Lo que podemos concluir de esta experimentación, es que el espesor de la película está directamente relacionado con la temperatura y el tiempo de depósito, y que las condiciones de depósito que planteamos son adecuadas para obtener películas de bajo espesor.

CAPÍTULO 3: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Mediciones de Perfilometría

Para las mediciones de los espesores de las películas de SiC_xO_y , se usó un perfilómetro Bruker Dextak XP. Cabe señalar que para la medición del espesor por perfilometría fue necesario hacer a las muestras un escalón, como el observado en la figura 30, el cual se realizó aplicando una solución de HF al 10% durante 3 minutos, cubriendo con cinta la parte de la película que se necesitaba caracterizar, esto con el fin de determinar el espesor de las películas de una manera más precisa.

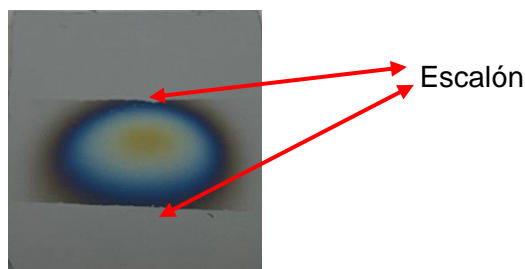


Figura 30 - Escalones logrados con HF 10% en película de SiC_xO_y . Las flechas rojas indican el área donde se aplicó el HF.

Los perfiles de espesor obtenidos para las películas de SiC_xO_y son mostrados en la figura 30. En el eje Y, se indica la altura (nm), es decir, el espesor de la película. En el eje X nos proporciona el barrido o región de análisis en mm. El barrido que realizó el perfilómetro fue de 4, 6 y 8 milímetros, en un tiempo aproximado de 90 segundos. La fuerza de la punta del perfilómetro fue de 5 mg.

Se puede observar en la figura 31, que en todas las muestras donde inicia la medición o barrido, hay un brinco súbito en el eje Y, esto debido al escalón. También se puede observar que las muestras no son homogéneas en espesor en toda el área superficial, pero si en la zona del centro. Para el cálculo del espesor se realizó un promedio tratando de cubrir la zona de mayor uniformidad de la película para realizar la medición.

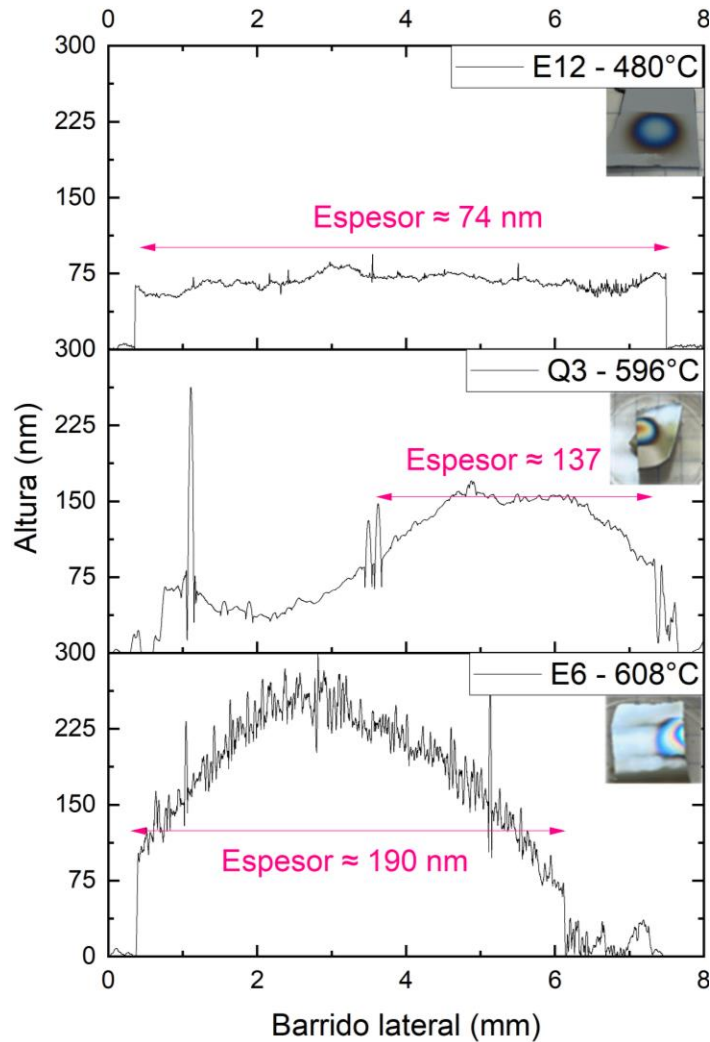


Figura 31 – Perfiles de espesor de las muestras E12, Q3 y E6. La flecha rosa indica la zona de la película de la cual se tomó el promedio. Para la muestra E6 se tomó en cuenta toda la película.

De esta serie de muestras depositadas entre 480-608°C, la película que presento menor espesor fue la muestra depositada a menor temperatura (480 °C) y mayor espesor fue obtenido para la muestra depositada a 608°C. Se puede deducir claramente que la temperatura de crecimiento juega un papel importante en la formación de la película, ya que a mayor temperatura promueve una mayor energía de activación en las moléculas o átomos presentes para producir una reacción de los compuestos gaseosos en el sustrato de silicio, incrementando así el espesor de las películas.

Para la película de SiC_xO_y , depositada con el menor tiempo de depósito y menor espesor, que fue la muestra E7 depositada a 588°C con 43 nm, dicho perfil de espesor es mostrado en la figura 32. También se puede apreciar la foto real de la muestra con el escalón realizado.

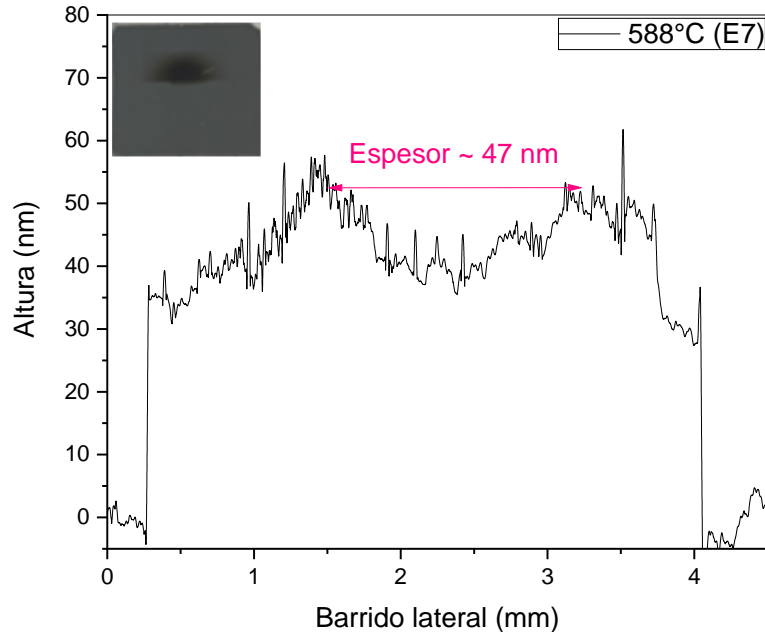


Figura 32 – Perfil de la muestra depositada a 588°C (E7). Se tomó en cuenta para el promedio la parte de la película que se considera más uniforme.

Se puede observar un perfil de crecimiento visual en todas las muestras. Conforme incrementa el espesor de las muestras (ver fotos de figura 31), las muestras tienden a presentar una tonalidad diferente, como anillos concéntricos que crecen con el tiempo de depósito, uno después de otro, tomando una apariencia como la muestra depositada a 608°C (E6). Dicho efecto se puede asociar a que existe una distribución de gradientes de temperatura en la superficie del sustrato, generado por la temperatura que proporciona el filamento. De esta forma los mejores depósitos homogéneos y de menor espesor se obtienen por un lado a baja temperatura (480°C) y con precalentamiento, pero a menores voltajes iniciales. Por otro lado, aumentando la temperatura de depósito (588 °C), un previo incremento del voltaje inicial y precalentado posterior es posible obtener perfiles con espesores bajos, como el caso de la muestra E7 con 47 nm.

3.2 Análisis de Fotoluminiscencia

En el siguiente apartado se muestran los resultados obtenidos por la técnica de fotoluminiscencia. El equipo utilizado es un espectrómetro de fluorescencia y absorbancia modelo Duetta-Horiba. Para las mediciones se utilizaron dos filtros, de excitación y de emisión, 330 nm y 360 nm respectivamente. El filtro de emisión de 360 nm ayuda a eliminar las bandas que no pertenezcan a la película de $SiCxOy$, aunque reduce la intensidad de emisión al 70% sin afectar la posición máxima del espectro de FL. En la Figura 33, se presentan los espectros de FL obtenidos para las películas depositadas a diferentes temperaturas: 480, 596 y 608°C. No se consideró la muestra E7, ya que se toma en cuenta como un experimento aparte de la serie de películas E12, Q3 y E6

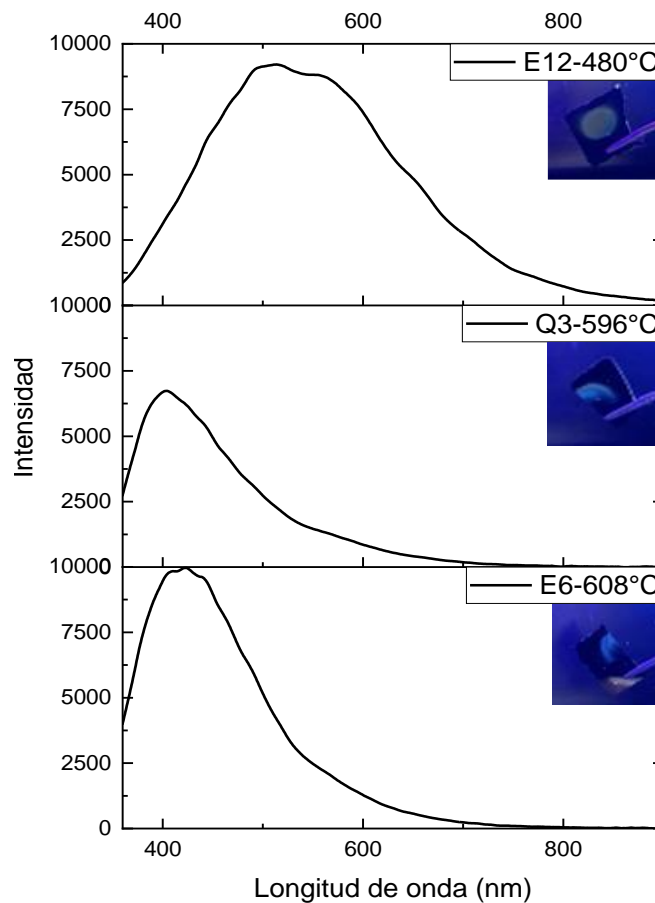


Figura 33 – Bandas de fotoluminiscencia de las muestras E12, Q3 y E6. La banda comienza en 360 nm debido al filtro de emisión, así mismo se muestra su fluorescencia bajo iluminación UV.

Todas las muestras presentaron fotoluminiscencia con intensidades similares y con máximo de emisión ubicado en altas energías (bajas longitudes de onda). Para la muestra

depositada a baja temperatura 480°C, se muestra un espectro de emisión amplio con máximo de emisión ubicado alrededor de 520 nm (2.38 eV). Su emisión a ojo captada bajo luz UV (ver fotografía de muestra E12), es en toda el área, lo cual es importante de destacar, ya que es de la muestra con bajo espesor (74 nm) y de menor temperatura (480°C).

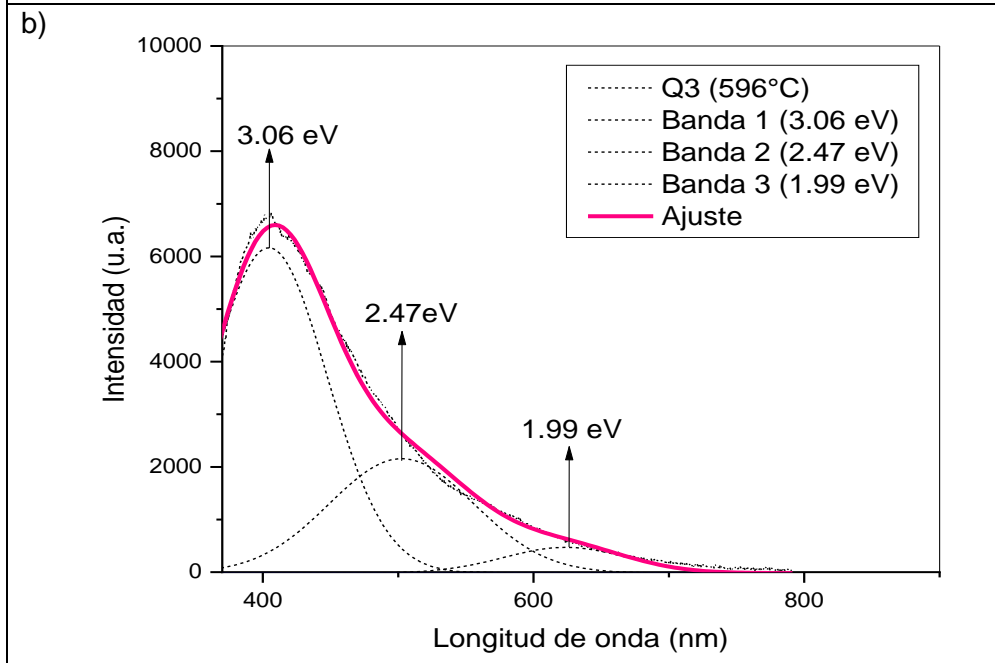
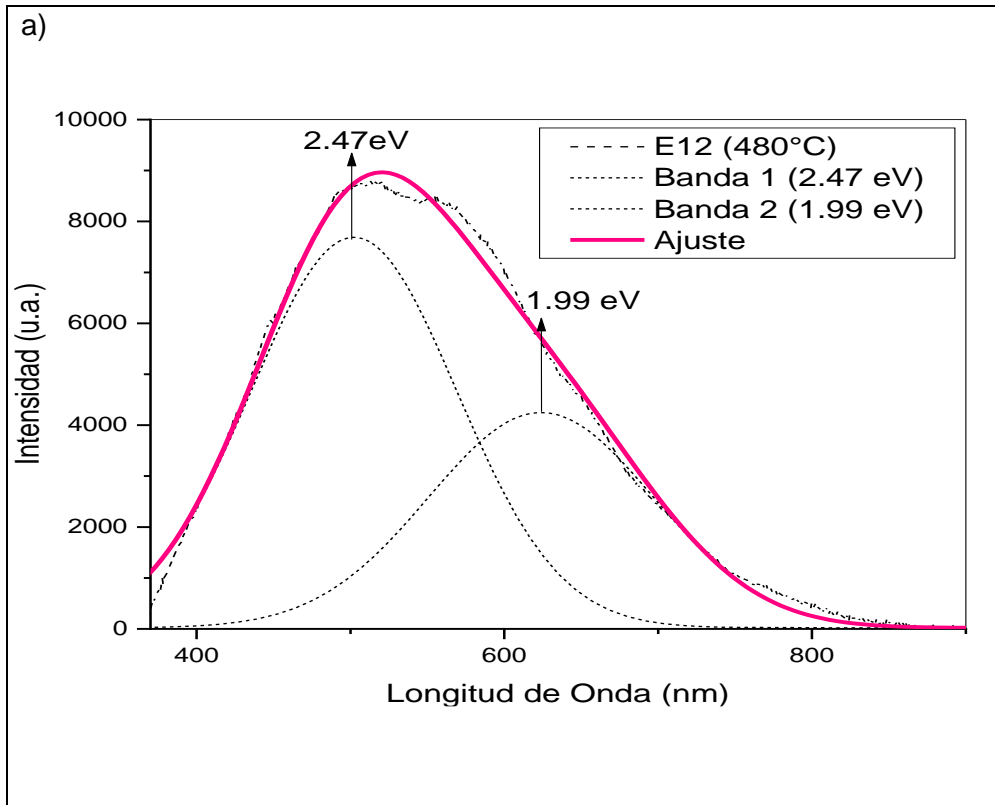
Por otro lado, conforme se incrementa la temperatura de depósito (596-608 °C) y con incremento indirecto del espesor, se observa un desplazamiento del máximo de emisión de FL a bajas longitudes de onda, alrededor de 400-410 nm (3.1-3 eV). Así mismo, los espectros de FL tienden a ser más estrechos, es decir menos amplios. Cabe señalar en este caso, que la emisión de estas películas bajo luz UV (observe figura 33), no es en toda el área de la muestra, como si a menor temperatura (480°C).

Para el estudio y explicación de los posibles defectos o centros luminiscentes responsables de la emisión; los espectros de fotoluminiscencia de la figura 33, fueron deconvolucionados. En este sentido, las bandas de fotoluminiscencia de los espectros originales deben estar formadas por sub-bandas que en su conjunto arrojan un espectro amplio de FL. Para encontrar estas sub-bandas se hace uso del programa Origin 8. Con dicho programa podemos deconvolucionar las bandas y revelar que sub-bandas las conforman. Estas bandas, corresponde a centros de emisión luminiscentes que se crean por defectos en la estructura del SiC_xO_y , estos defectos están reportados en la literatura en su mayoría para materiales derivados de la sílice (SiO_2).

En la figura 34 a), se presenta la deconvolución a dos sub-bandas del espectro de FL correspondiente a la muestra E12 depositada a 480°C. Las sub-bandas de emisión obtenidas se centran en 2.47 eV y 1.9 eV, que corresponden a centros de emisión relacionados con defectos; Si-NOV's y defectos NBOHC respectivamente [4, 5].

Por otro lado, para la muestra Q3 depositada a mayor temperatura 596 °C (figura 34 b), la deconvolución presentan tres bandas de emisión con máximo en energía en 2.47 eV, 1.99 eV y una nueva banda con máximo en intensidad centrada en 3.06 eV. Dichos centros de emisión corresponden a defectos Si-NOV's (2.47 y 3 eV) [6,7] y NBOHC (1.99 eV) [5].

Finalmente, en la figura 34 c), la muestra E6 depositada a la mayor temperatura (608°C), presenta las mismas sub-bandas, con máximos de emisión centrados en 3 eV, 2.47 eV y 1.99 eV, que corresponden a defectos Si-NOV's y NBOHC [7, 5, 6, 35, 36].



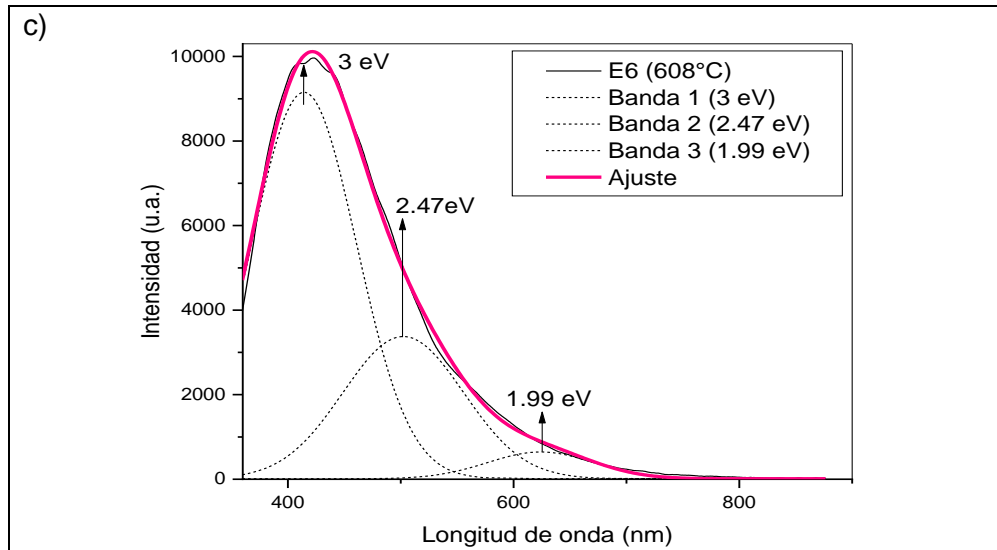


Figura 34 – Deconvolución de la muestras depositadas; a) E12-480°, b) Q3-596°C y c) E6-608°C.

Cabe señalar que los centros luminiscentes o defectos NOV's con máximos en 3 eV y 2.47 eV, son predominantes en todas las muestras por el área bajo la curva de cada banda. Es más notable en la muestra depositada a menor temperatura (480°C). Esto debido a que es de las muestras con mayor intensidad y además de menor espesor (74 nm). La muestra E6, depositada a 608°C, aunque tiene intensidad similar a la muestra E12 (480°C) esta es de mayor espesor (190 nm), siendo entonces que la muestra depositada a menor temperatura llego a tener una mejor eficiencia en FL, debido a los centros luminiscentes NOV's descritos.

Por otro lado, el espectro de FL, de la muestra E7 de mínimo espesor (47 nm), aun presenta propiedades fotoluminiscentes, lo que es importante destacar. Dicha muestra depositada a 588 °C presenta buena intensidad de FL comparada con las muestras de espesor mayor (E12, Q3 y E6). La deconvolución de la muestra E7, es mostrada en la figura 35, con máximos de emisión centrados en 3 eV, 2.47 eV y 1.99 eV, que corresponden a defectos NOV's y NBOHC [7, 5, 6, 35, 36].

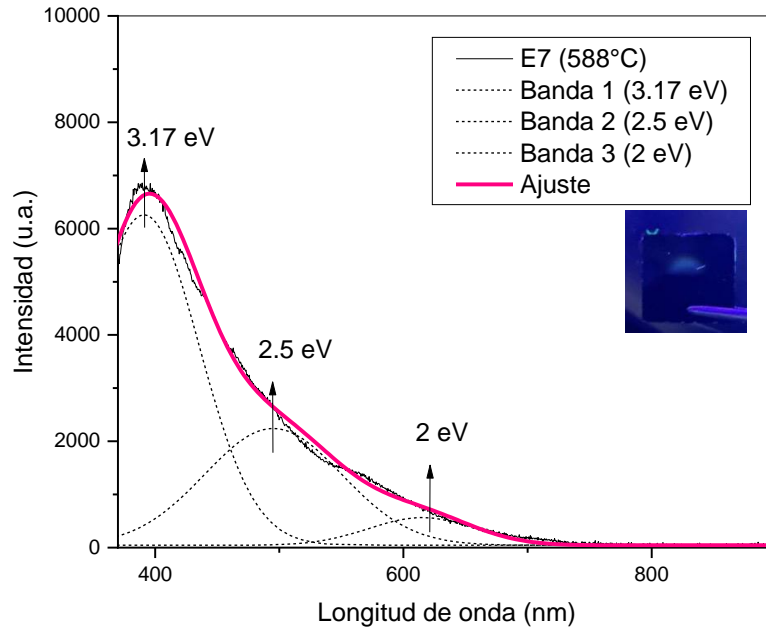


Figura 35 – Deconvolución de la muestra E7.

En la siguiente tabla se resumen los defectos presentes en matrices de SiO₂ y SiC_xO_y reportados en la literatura.

Tabla 5. Defectos radiativos reportados en la literatura para el SiO₂ y SiC_xO_y.

Defecto	Posición	Energía	Referencia
NBOHC	688 nm	1.8 eV	[4]
NBOH	652 nm	1.9 eV	[4, 36]
NBOHC	653 nm	1.95 eV	[35, 7]
Centro E´	520 nm	2.3 eV	[6]
Centro emisor-C	502 nm	2.47 eV	[5]
NOV	476 nm	2.6 eV	[37]
NOV	460 nm	2.69 eV	[39]
NOV	459 nm	2.7 eV	[35]
NOV	427 nm	2.9 eV	[38]
NOV	410 nm	3.02 eV	[6]

3.3 Análisis de FTIR

Mediante la técnica de FTIR, se obtuvieron los espectros de absorbancia de las películas de oxycarburo de silicio. Las mediciones de FTIR sirven para revelar los compuestos o enlaces moleculares presentes en el material a partir de su posición en número de onda. A cada enlace le corresponde cierta frecuencia o número de onda, pero dependiendo de las condiciones de depósito, este número de onda puede variar. En este caso se midieron muestras donde se varió la temperatura de depósito, por lo cual, es de esperar que un enlace se presente en un rango de número de onda, y no precisamente en el mismo para todas las muestras. Para las muestras de SiC_xO_y depositadas a 480°C (E12), 596°C (Q3) y 608°C (E6), se encontraron enlaces característicos de películas de SiC_xO_y , con baja concentración de carbono, asociada a una estructura tipo SiO_2 [40].

En la figura 36, se aprecian el espectro de FTIR de la serie de las tres muestras depositadas por la técnica HFCVD, abarcando desde los 400 cm^{-1} hasta 2500 cm^{-1} . Se vislumbran las bandas principales relacionadas a los enlaces vibracionales Si-O-Si; rocking, bending y stretching alrededor de 450cm^{-1} , 800cm^{-1} , 1060cm^{-1} , respectivamente [41]. Adicionalmente se observan bandas relacionadas con enlaces Si-H y C-C, en 663 cm^{-1} y 2350cm^{-1} respectivamente, que son productos de reacción debido a la presencia de hidrógeno y compuestos de carbón en la cámara de reacción. La presencia de enlaces C-C, es considerable, pero de menor en intensidad en comparación de los otros enlaces (Si-O-Si), por lo que su incorporación es notable incluso para la muestra depositada a 480°C.

Los enlaces vibracionales que se encontraron en la muestras son característicos del SiC_xO_y , sin embargo, para cerciorarnos de que efectivamente tenemos SiC_xO_y , tenemos de referencia literatura donde se han caracterizado películas de SiC_xO_y crecidas por HFCVD por técnicas como EDS (Espectroscopía de Dispersión de Energía), que es una técnica que en combinación con microscopía electrónica SEM, sirve para identificar y cuantificar los elementos presentes en una muestra, donde se confirma que el material está compuesto por silicio, carbono y oxígeno [42].

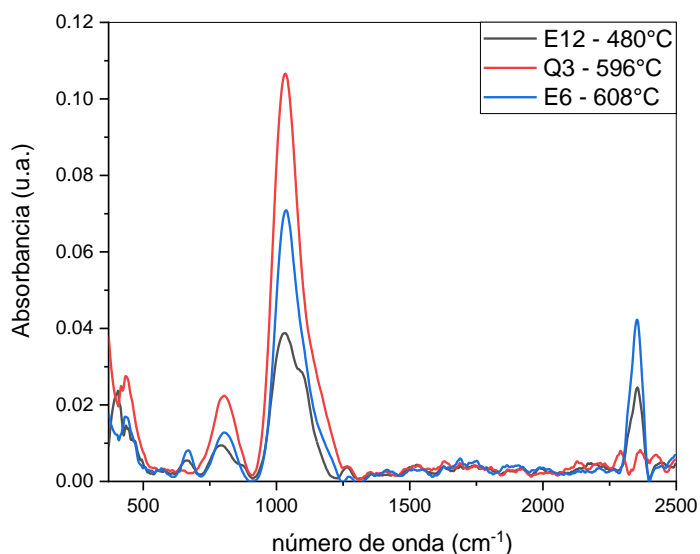


Figura 36 – Espectros de FTIR en rango de 400 a 2500 cm^{-1} .

En la figura 37, se indican todos los enlaces encontrados en un rango de 600 a 1300 cm^{-1} de acuerdo con la tabla 6.

Tabla 6. Enlaces de FTIR reportados para películas de SiC_xO_y .

Enlace	Modo vibracional	Numero de onda (cm^{-1})	Referencia
Si-H	Wagging	663-667	[40,44]
Si-O-Si	Bending	773-800	[42]
Si-C	Stretching	817-844	[43]
Si-H	Bending	875-880	[42]
Si-O	Stretching	1019-1025	[42]
Si-O-Si	Stretching	1075-1103	[43]
Si-O-C	Stretching	1165-1189	[43]
Si-CH ₃	Bending	1255-1270	[42]

Se puede observar que todas las muestras presentan los mismos enlaces en un cierto rango de número de onda. Las intensidades cambian en algunos casos por las condiciones de depósito. En la tabla 6, se resumen los diferentes enlaces que aplica para todas las muestras de acuerdo con su posición en número de onda. Se puede observar que los enlaces correspondientes, posicionados en los máximos de los espectros; Si-O y Si-O-Si son predominantes para todas las muestras. Por otro lado, los enlaces relacionados con

carbón; Si-C, Si-O-C, SiCH₃ presentan una contribución menor por la baja intensidad observada en los espectros. De ese modo se deduce que las películas de SiC_xO_y estudiadas presentan una baja contribución de carbono y una gran cantidad de enlaces Si-O, Si-O-Si, lo que demuestra que se tiene una estructura tipo SiO₂, con baja concentración de carbono.

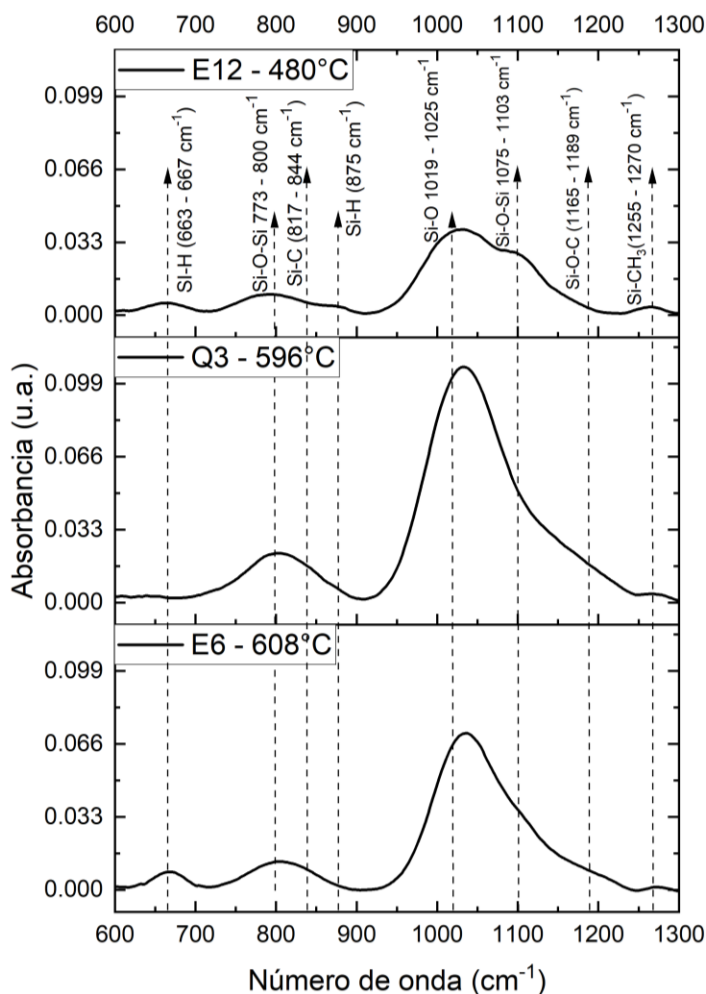


Figura 37 - Resultado de espectroscopia por FTIR de las muestras E12, Q3 Y E6.

Para observar y vislumbrar mejor las contribuciones de cada enlace, los espectros fueron deconvolucionados. En la figura 38, se muestra la deconvolución del espectro de absorbancia de la muestra E12 (480°C) obtenido mediante FTIR. Se muestran claramente las sub-bandas encontradas atribuidas los enlaces o modos vibracionales, presentados en la tabla 6.

Mismo caso, de deconvolución fue realizado para las muestras depositadas a mayor temperatura; 596°C (Q3) y 608°C (E6). Las figuras 39 y 40 corresponden a la deconvolución

de la muestra Q3 y E6. La banda relacionada al enlace Si-H alrededor de 880 cm^{-1} ya no es tan evidente para las muestras depositadas a mayor temperatura. Dicha desaparición del enlace Si-H a mayor temperatura debe estar relacionado con el corrimiento al azul-violeta (410 nm), observado en la fotoluminiscencia.

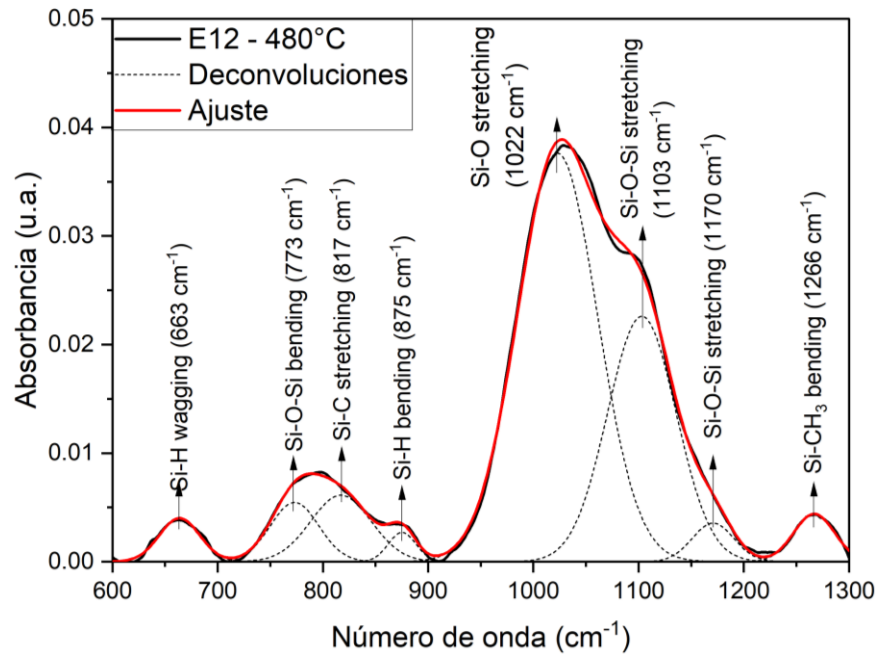


Figure 38 - Deconvolución de la muestra E12 – 480°C.

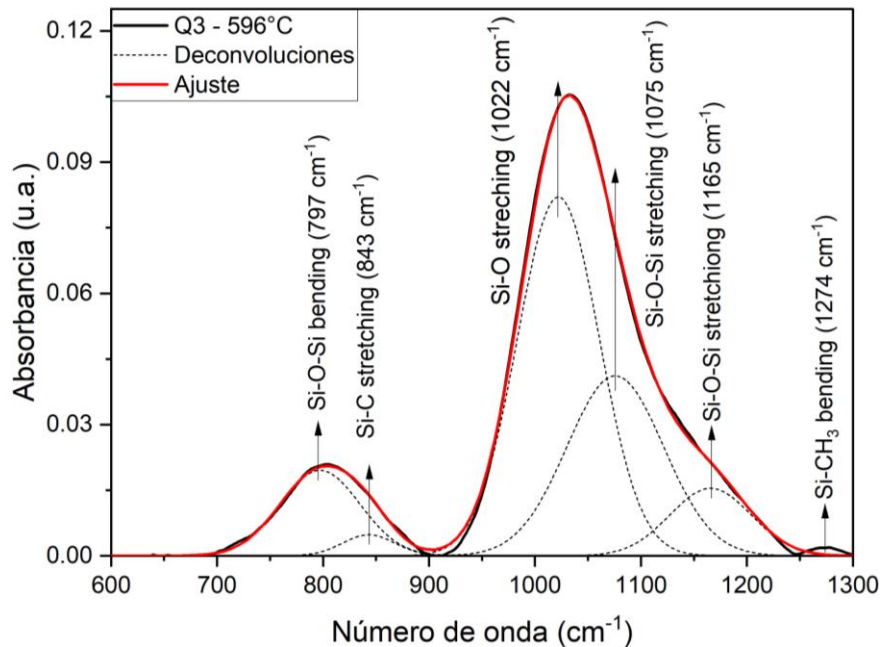


Figura 39 – Deconvolución de la muestra Q3 – 596°C.

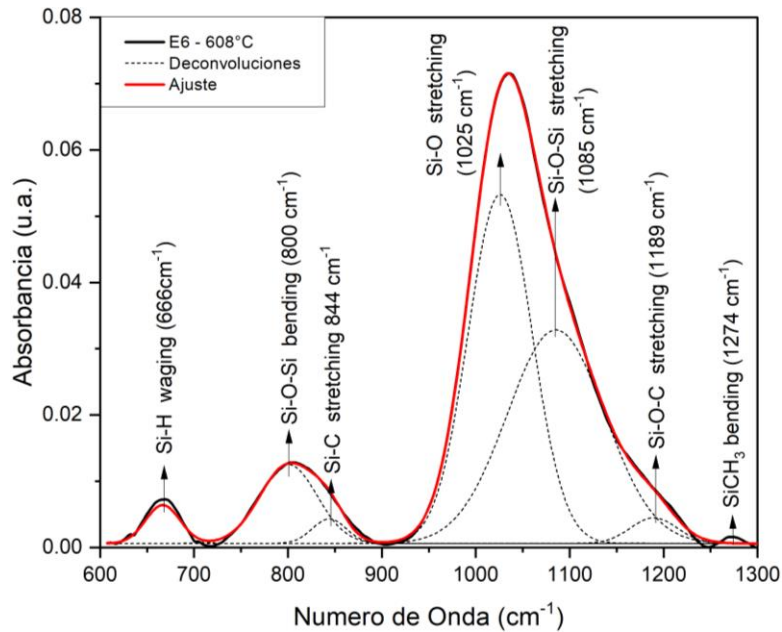


Figura 40 – Deconvolución de la muestra E6 – 608°C.

Por último, analizamos el espectro de absorbancia de la muestra E7 (figura 41), en un rango de 400 a 2500 cm^{-1} , dicha muestra depositada a una temperatura de 588°C, y se obtuvo con un espesor promedio de 46 nm. Es de considerar nuevamente el enlace en 2350 cm^{-1} asociado al enlace C-C, que es más notorio cuando el espesor es bajo, de echo esta del orden de los enlaces Si-O-Si. En un trabajo futuro será interesante saber si el incremento de ese enlace C-C, esa relacionado con un posible incremento en la concentración de carbono en las películas de SiC_xO_y .

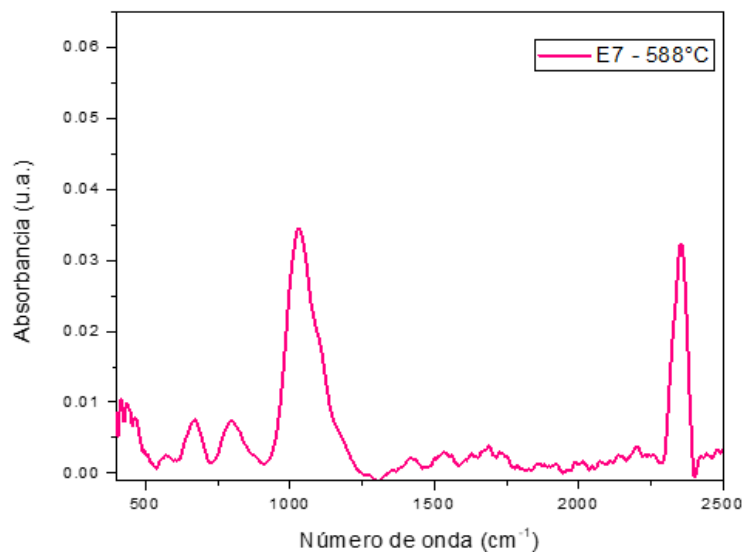


Figura 41 – Espectro de FTIR, rango de 400 – 2500 cm^{-1} , se observa el enlace C-C en 2350 cm^{-1} .

Para observar mejor las contribuciones de cada enlace, el espectro FTIR fue deconvolucionado. En la figura 42, se muestra la deconvolución del espectro de absorbancia de la muestra E7 (588 °C) obtenido mediante FTIR.

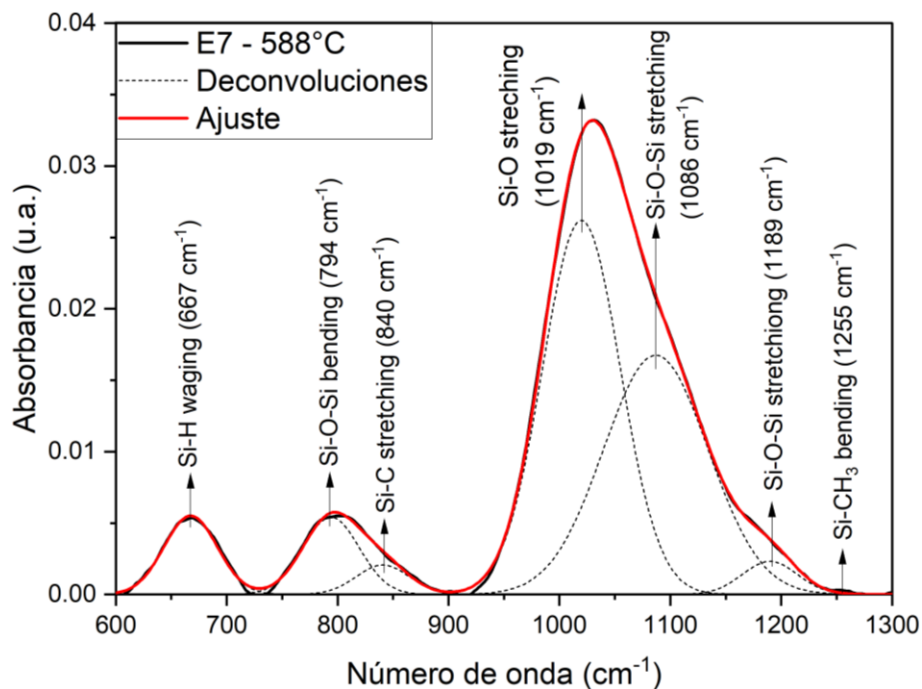


Figura 42 – Deconvolución de la muestra E7 – 588°C.

En la tabla 7, se compararán individualmente las posiciones encontradas para los enlaces vibracionales de cada película de oxycarburo de silicio.

Tabla 7. Rango de posición de los enlaces encontrados con FTIR.

Enlace	Número de onda (cm ⁻¹)			
	E12 – 480°C	Q3 – 596°C	E6 – 608°C	E7 – 588°C
Si-H	663	---	666	667
Si-O-Si	773	797	800	794
Si-C	817	843	844	840
Si-H	875	--	--	---
Si-O	1022	1022	1025	1019
Si-O-Si	1103	1075	1085	1086
Si-O-Si	1170	1165	1189	1189
Si-CH ₃	1266	1274	1274	1255
C-C	2350	2350	2350	2350

Como se explica anteriormente, la posición de los enlaces puede variar en cierto rango, como se observa en la tabla 10. En la muestra depositada a 480°C (E12), se observan claramente ambos enlaces de Si-H en 663 y 875 cm⁻¹. Cabe destacar que, en las demás muestras depositadas a mayor temperatura, el enlace Si-H no aparece. Dicho comportamiento puede estar relacionado con el corrimiento del máximo de FL, observado en los espectros de fotoluminiscencia conforme se incrementa la temperatura.

3.4 Análisis de band gap óptico

A continuación, se muestran los band gaps de las muestras depositadas a 480°C (E12), 596°C (Q3) y 608°C (E6), con espesores en promedio de 74, 137 y 190 nm respectivamente. Para poder hacer uso de la técnica de espectrometría por UV-Vis, fue necesario depositar las muestras sobre un sustrato transparente, para que la luz pudiera pasar a través del material (como se explica en el apartado “1.5.4 Espectroscopía UV-Vis”). Después de obtener la información de transmitancia mediante la espectroscopía de UV-Vis, se obtuvo el coeficiente de absorción con las ecuaciones de la ley Beer-Lambert. Para determinar el band gap óptico de las muestras se utilizó la ecuación de Tauc Plot [45], que requiere del coeficiente de absorción.

La ecuación de tauc plot original es la siguiente

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (39)$$

Donde:

α : coeficiente de absorción

$h\nu$: energía del fotón

A : constante proporcional

E_g : ancho de banda prohibida (band gap)

$n = 2$ para materiales de banda indirecta y $n = \frac{1}{2}$ para materiales de banda directa.

En este caso reestructuraremos la ecuación de tauc, de forma que facilite el ajuste lineal. De tal modo que la ecuación se vería de esta forma:

$$(\alpha hv)^{\frac{1}{n}} = A(hv - E_g) \quad (40)$$

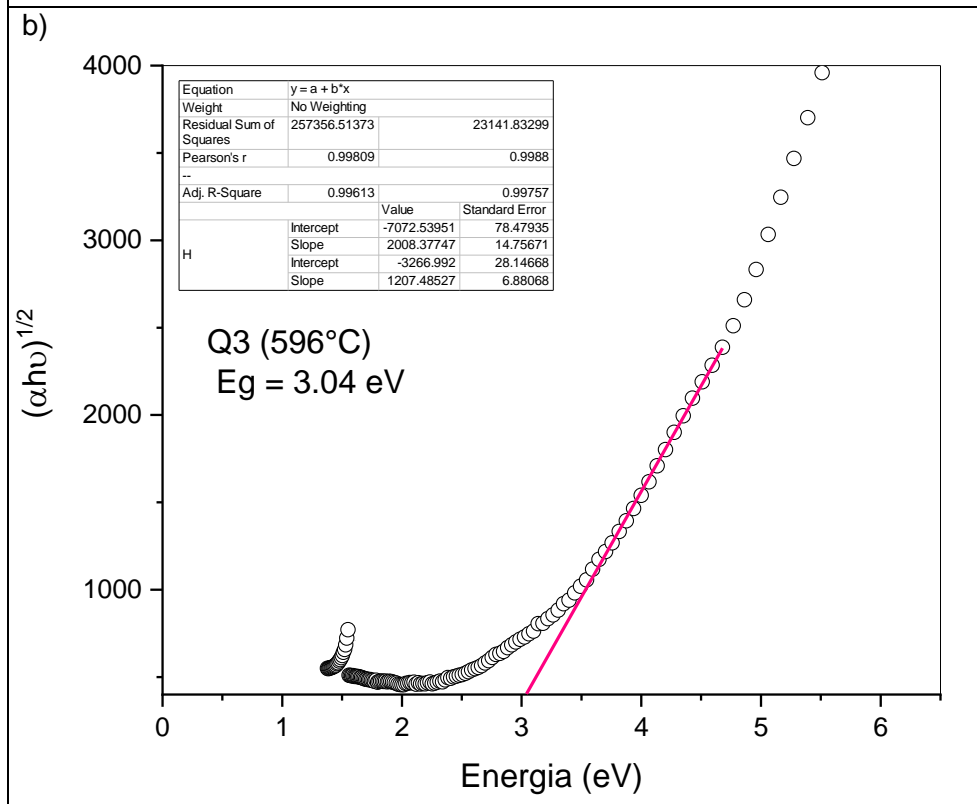
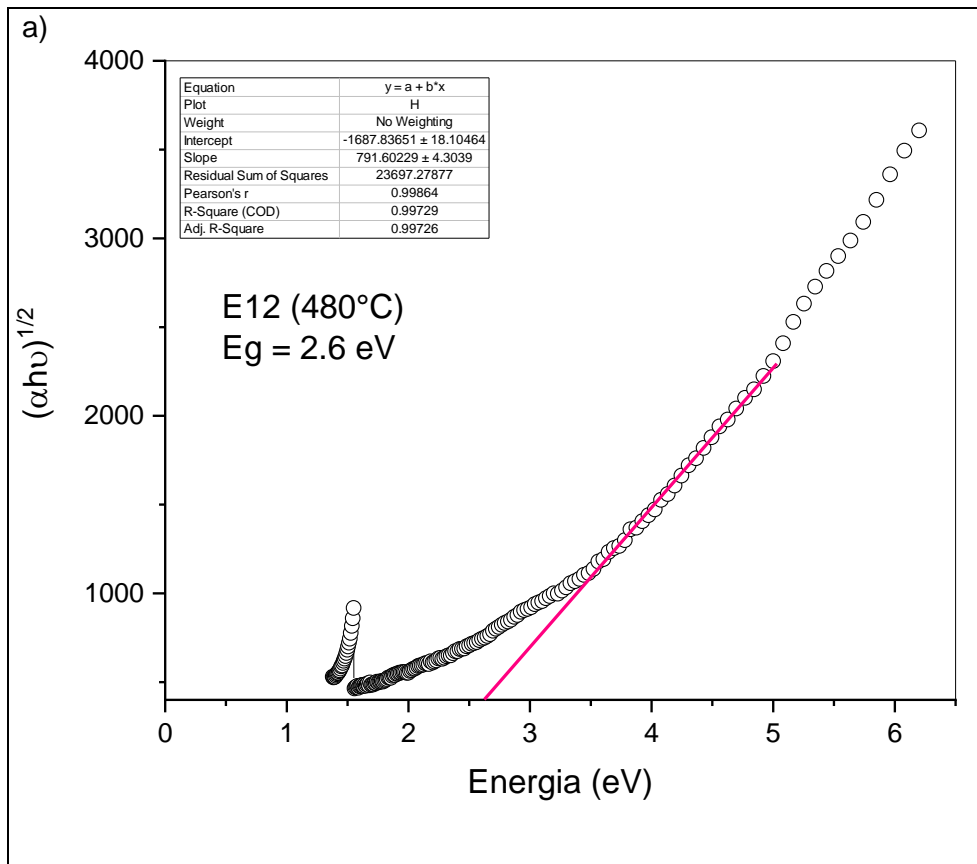
Para obtener el valor del E_g óptico para las películas de $SiCxOy$, es necesario graficar $(\alpha hv)^{\frac{1}{n}}$ en el eje y, contra hv en el eje x. De la gráfica obtenida, hay que identificar el primer cambio de absorción y donde mayor cantidad de puntos podamos unir, ahí extraeremos una línea recta que toque con el eje x, el punto donde $(\alpha hv)^{\frac{1}{n}} = 0$, se considerará el band gap óptico de la muestra.

En la figura 43, se grafica se grafica el modelo Tauc plot para la determinación del band gap óptico, para las muestras depositadas a 480°C (a), 596°C (b) y 608°C (c). Para ello, en la ecuación 40, se considera $n = 2$ (banda indirecta), para la determinación de band gap óptico del material $SiCxOy$ [42].

El motivo de escoger $n=2$, considerando como material de banda directa fue el siguiente:

- El $SiCxOy$ es un material dieléctrico amorfo y tiene un band gap muy alto. El modelo de Tauc-Plot se ajusta bien para materiales cristalinos periódicos. Por lo que, al tratarse de un material amorfo, el modelo no se ajusta adecuadamente para la determinación del band gap. Pero si consideramos el material como de banda indirecta obtendremos las transiciones radiativas observadas en fotoluminiscencia.

Diferentes autores han reportado valores de E_g óptico para el $SiCxOy$ entre 2,6-2,9 eV y 2,8 – 3,9 eV. En este trabajo, los valores obtenidos de E_g óptico corresponden a 2.6 eV (E12 – 480°C), 3.0 eV (Q3 – 596°C) y 3.0 eV (E6 – 608°C). Estos valores de band gap óptico se encuentran muy cercanos a los valores de defectos dominantes encontrados en FL, donde encontramos máximos de emisión ubicados en 2.47 eV (para la muestra depositada a 480°C) y 3.06 eV, para las muestras depositadas a 596 y 608°C. Esta coincidencia se atribuye a las transiciones radiativas reportadas en el material, que son los defectos Si-NOV's, ODC's y NBOHC's (resumidos en la tabla 6).



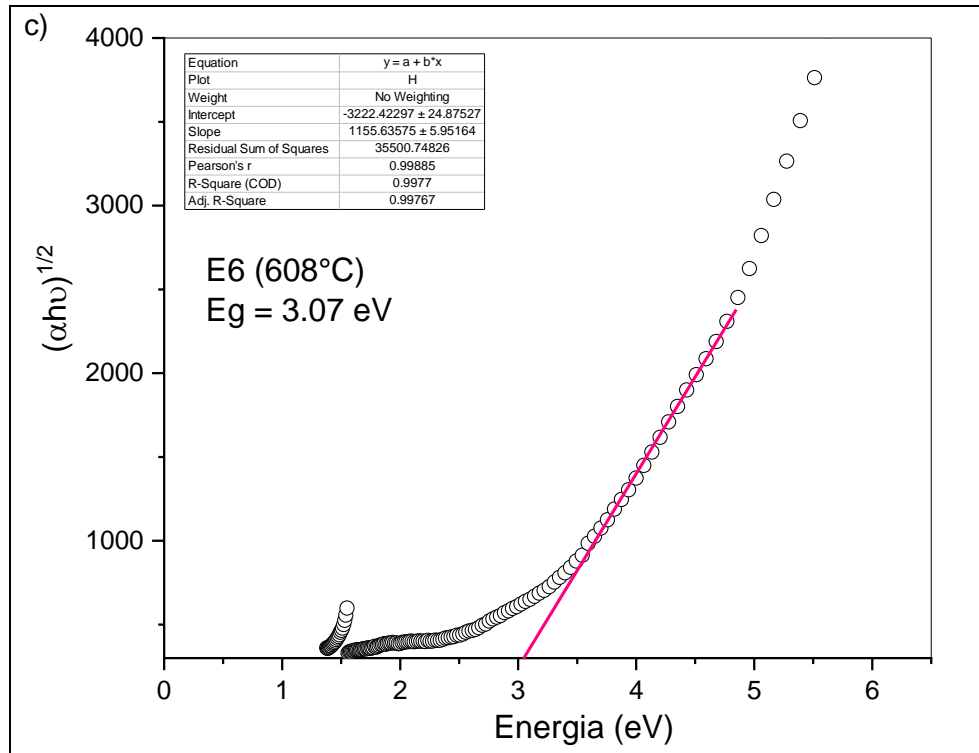


Figura 43 - Band gap óptico de la muestra a) E12 480°C, b) Q3 596°C y c) E6 608°C, obtenido mediante el método Tauc – Plot.

CONCLUSIONES

A lo largo de este proyecto de tesis, se logró depositar y caracterizar películas fotoluminiscentes de oxicarbonuro de silicio (SiC_xO_y) mediante la técnica de depósito químico asistido por filamento caliente (HFCVD). Se cumplió con los objetivos generales y específicos, y se adquirió un mejor entendimiento del comportamiento del material bajo diferentes condiciones de depósito. Esta investigación aporta al estudio y entendimiento de las propiedades ópticas y estructurales del SiC_xO_y , ya que su posible uso para dispositivos emisores de luz, sería un gran avance en la optoelectrónica, al sustituir materiales tradicionales en dispositivos optoelectrónicos con estructura MOS (Metal-Óxido-Semiconductor) por el SiC_xO_y .

En primer lugar, se depositaron con éxito películas de SiC_xO_y de bajo espesor, llegando a alcanzar un espesor mínimo de 47 nm y con fotoluminiscencia. Estos resultados se obtuvieron al variar parámetros clave como tiempo y temperatura de depósito sobre sustratos de silicio y cuarzo. Se concluye que existe una relación entre la temperatura, el tiempo de depósito y el espesor de las muestras, si se depositan bajo las condiciones propuestas en este trabajo. Con los resultados obtenidos, se demuestra la viabilidad de controlar el espesor de las películas ajustando parámetros como voltaje, corriente y tiempo, lo que permite una optimización en el proceso para futuras aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos basados en silicio que usen la tecnología MOS.

La caracterización del material mediante perfilometría confirmó los espesores de las películas, mientras que el análisis de fotoluminiscencia reveló que la muestra de E12, con espesor de 74 nm y depositada a 480°C, presenta una emisión intensa en el rango visible con picos de emisión cercanos a los 500 nm, y a medida que aumenta el espesor y la temperatura en las demás muestras (Q3-137 nm y E6-190 nm) con temperaturas cercanas a 600°C, se observa un corrimiento hacia menores longitudes de onda con máxima emisión en 400 nm. Esto se atribuye a los defectos presentes en el material, siendo que, las películas de mayor temperatura presentan defectos tipo NOV en 3 eV, favoreciendo una emisión centrada en el ultravioleta, mientras que en la muestra que alcanzó una temperatura de 480°C, el defecto tipo NOV predomina en su emisión y se encuentra en 2.47 eV. También es destacable que la muestra de menor temperatura (E12-480°C) presenta una emisión intensa en toda el área de la película, en cambio las de mayor temperatura, solo emiten en la mitad del área. Recordemos que esta emisión del SiC_xO_y se

atribuye a defectos presentes en su estructura, el SiC_xO_y es un material amorfo, al calentarse a altas temperaturas, su estructura tiende a un arreglo más ordenado, este ordenamiento de la estructura del SiC_xO_y podría estar afectando a la creación de defectos como NOV's o NBOHC's. Esta hipótesis toma fuerza ya que la sección de la película que pierde su emisión es la que está más cercana al filamento caliente de tungsteno, que es la parte del sustrato que alcanza primero una mayor temperatura.

La espectroscopía FTIR permitió identificar los enlaces vibracionales presentes en la estructura del SiC_xO_y , evidenciando enlaces Si-H, Si-O-Si, Si-C, Si-O-C, SiCH₃ y C-C. El análisis de los espectros de absorbancia obtenidos por la técnica de espectroscopía UV-Vis, permitieron confirmar el valor del band gap óptico que presentan estas muestras de SiC_xO_y , con valores entre 2.5 y 3.04 eV, que corresponden a las transiciones radiativas (defectos) observadas en fotoluminiscencia.

Finalmente, los resultados obtenidos muestran que las propiedades fotoluminiscentes del SiC_xO_y dependen principalmente de las condiciones de depósito, especialmente de la temperatura. Aunado a esto, se sugiere el seguimiento con estudios complementarios para profundizar en los mecanismos que provocan la fotoluminiscencia y su relación con la estructura del material.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Canham, L. T. (1990). Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied physics letters*, 57(10), 1046-1048. <https://doi.org/10.1063/1.103561>
- [2] Solórzano Pérez, A., & SOLORZANO PEREZ, A. N. D. R. E. I. (2016). Efectos de confinamiento cuántico en sistemas atómicos.
- [3] Coyopol, A., Cardona, M. A., Becerril, T. D., Jimenez, L. L., & Sánchez, A. M. (2016). Silicon excess and thermal annealing effects on structural and optical properties of co-sputtered SRO films. *Journal of luminescence*, 176, 40-46. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.02.033>
- [4] Guha, S. (1998). Characterization of Si⁺ ion-implanted SiO₂ films and silica glasses. *Journal of applied physics*, 84(9), 5210-5217. <https://doi.org/10.1063/1.368812>
- [5] Pellegrino, P., Perez-Rodriguez, A., Garrido, B., Gonzalez-Varona, O., Morante, J. R., Marcinkevicius, S., ... & Linnros, J. (2004). Time-resolved analysis of the white photoluminescence from SiO₂ films after Si and C implantation. *Applied physics letters*, 84(1), 25-27. <https://doi.org/10.1063/1.1634692>
- [6] Lin, G. R., Lin, C. J., & Yu, K. C. (2004). Time-resolved photoluminescence and capacitance–voltage analysis of the neutral vacancy defect in silicon implanted SiO₂ on silicon substrate. *Journal of applied physics*, 96(5), 3025-3027. <https://doi.org/10.1063/1.1775041>
- [7] Salh, R. (2011). Defect related luminescence in silicon dioxide network: a review. *Crystalline Silicon-Properties and Uses*, 135, 172. Crystalline Silicon: Properties and Uses - Google Libros
- [8] Griscom, D. L. (1991). Optical properties and structure of defects in silica glass. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 99(1154), 923-942. <https://doi.org/10.2109/jcersj.99.923>
- [9] Rojas Fernández, Y. (2019). Determinación del comportamiento de la oxidación superficial del silicio poroso nanocristalino para su uso como posible material en sensores de contaminantes químicos.

- [10] Coyopol, A., Garcia-Salgado, G., Díaz-Becerril, T., Vásquez-Agustín, M. A., Romano-Trujillo, R., López, R., ... & Morales-Sanchez, A. (2020). Strong white light emission from SiC_xO_y films grown by HFCVD technique. *Optical Materials*, 99, 109551. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109551>
- [11] Nikas, V., Gallis, S., Huang, M., Kaloyeros, A. E., Nguyen, A. P. D., Stermans, A., & Afanas Ev, V. V. (2014). The origin of white luminescence from silicon oxycarbide thin films. *Applied Physics Letters*, 104(6). <https://doi.org/10.1063/1.4865100>
- [12] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.022>
- [13] Pantano, C. G., Singh, A. K., & Zhang, H. (1999). Silicon oxycarbide glasses. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 14, 7-25. Silicon Oxycarbide Glasses | Journal of Sol-Gel Science and Technology (springer.com)
- [14] Mazo, M. A., Palencia, C., Nistal, A., RUBIO, F., RUBIO, J., & Oteo, J. L. (2011). Influencia del tamaño del material híbrido en las características de los oxicarburos de silicio obtenidos. *BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VIDRIO*, 51, 3, 2012 - CSIC, Consejo Superior de Investigaciones Científicas - Torrossa
- [15] Creighton, J. R., & Ho, P. (2001). Introduction to chemical vapor deposition (CVD). *Chemical vapor deposition*, 2, 1-22. Surface Engineering Series Volume 2: Chemical Vapor Deposition - Edited by Jong-Hee Park and T.S. Sudarshan - Google Libros
- [16] Vasin, A. V., Rusavsky, A. V., Kysil, D. V., Prucnal, S., Piryatinsky, Y. P., Starik, S. P., ... & Nazarov, A. N. (2017). The effect of deposition processing on structural and luminescent properties of a-SiOC: H thin films fabricated by RF-magnetron sputtering. *Journal of luminescence*, 191, 102- 106. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.10.029>
- [17] Krabáč, L., Klementová, M., Šubrt, J., Fajgar, R., Kupčík, J., Bastl, Z., ...& Dřínek, V. (2012). Preparation of Si/O/C nanotubes using Ge nanowires as template. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 97, 94-98. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.05.005>

- [18] Babonneau, F., Bois, L., Yang, C. Y., & Interrante, L. V. (1994). Sol-gel synthesis of a siloxypolycarbosilane gel and its pyrolytic conversion to silicon oxycarbide. *Chemistry of Materials*, 6(1), 51-57. Sol-gel synthesis of a siloxypolycarbosilane gel and its pyrolytic conversion to silicon oxycarbide (acs.org)
- [19] He, L., Zhang, K., Wu, H., He, C., Zhao, W., Wang, Q., ... & Chen, Z. (2021). Efficient carrier transport for 368 nm ultraviolet LEDs with a p-AlInGaN/AlGaIn short-period superlattice electron blocking layer. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(25), 7893-7899. Efficient carrier transport for 368 nm ultraviolet LEDs with a p-AlInGaN/AlGaIn short-period superlattice electron blocking layer - Journal of Materials Chemistry C (RSC Publishing)
- [20] Fernández, A. G., Mijares, M. A., Yu, Z., Sánchez, A. M., & Leyva, K. M. (2009, January). MOS-like electroluminescent devices using silicon-rich oxide obtained by LPCVD. In *2009 6th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE)* (pp. 1-5). IEEE. Item 1004/2420 | Repositorio CIMAV (repositorioinstitucional.mx)
- [21] Alquisira, J. P. (2020). Elementos Químicos. El silicio (Si) y la Industria Electrónica. *Boletín de la sociedad química de México*, 14, 1-31. BSQM201401_Silicio.pdf
- [22] Peter, Y. U., & Cardona, M. (2010). *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. Springer Science & Business Media. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties - Peter YU, Manuel Cardona - Google Libros
- [23] Boylestad, R. L. (2004). *Introducción al análisis de circuitos*. Pearson Educación. Introducción al análisis de circuitos - Robert L. Boylestad - Google Libros
- [24] Z. C. Feng and R. Tsu, "Porous Silicon," *Porous Silicon*, Oct. 1994. View of Detection of Acetonitrile and Chloroform Using Structures on the Base of Porous Silicon (ect-journal.kz)
- [25] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, "Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon," *Phys Rev B*, vol. 48, no. 15, p. 11024, Oct. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.48.11024.
- [26] Salh, R. (2011). Defect related luminescence in silicon dioxide network: a review. *Crystalline Silicon-Properties and Uses*, 135, 172. Crystalline Silicon: Properties and Uses - Google Libros

- [27] Vahlas, C., Caussat, B., Serp, P., & Angelopoulos, G. N. (2006). Principles and applications of CVD powder technology. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 53(1-2), 1-72. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2006.05.001>
- [28] Correcher, V., & Garcia-Guinea, J. (2015). Técnicas Luminiscentes. *Análisis químico mediante técnicas espectroscópicas moleculares*. CIEMAT. Técnicas luminiscentes (researchgate.net)
- [29] ISO-Standardized-Filtering-for-DektakXT-Stylus-Profilers-App-Note-BRUKER. <https://www.bruker.com/en/productsandsolutions/testandmeasurement/stylusprofilometers/dektakxt.html>
- [30] Ismail, A. A., van de Voort, F. R., & Sedman, J. (1997). Fourier transform infrared spectroscopy: principles and applications. In *Techniques and instrumentation in analytical chemistry* (Vol. 18, pp. 93-139). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-9244\(97\)80013-3](https://doi.org/10.1016/S0167-9244(97)80013-3)
- [31] Stuart, B. H. (2004). *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [32] Picollo, M., Aceto, M., & Vitorino, T. (2019). UV-Vis spectroscopy. *Physical sciences reviews*, 4(4), 20180008. <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0008>
- [33] Flow Measurement and Control, basic flowmeter principles. Stylus Profilometers. www.mathensongas.com
- [34] Salgado, G. G., Becerril, T. D., Santiesteban, H. J., & Andrés, E. R. (2006). Porous silicon organic vapor sensor. *Optical Materials*, 29(1), 51-55. doi: 10.1016/j.optmat.2006.03.012
- [35] Skuja, L. (1998). Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. *Journal of NON-crystalline Solids*, 239(1-3), 16-48. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00720-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00720-0)
- [36] Skuja, L., Tanimura, K., & Itoh, N. (1996). Correlation between the radiation-induced intrinsic 4.8 eV optical absorption and 1.9 eV photoluminescence bands in glassy SiO₂. *Journal of applied physics*, 80(6), 3518-3525. <https://doi.org/10.1063/1.363224>
- [37] 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). <https://doi.org/10.1063/1.3080129>

- [38] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.022>
- [39] Lin, Z., Guo, Y., Song, C., Song, J., Wang, X., Zhang, Y., ... & Huang, X. (2015). Influence of the oxygen content in obtaining tunable and strong photoluminescence from low temperature grown silicon oxycarbide films. *Journal of Alloys and Compounds*, 633, 153-156. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.027>
- [40] He, L., Inokuma, T., Kurata, Y., & Hasegawa, S. (1995). Vibrational properties of SiO and SiH in amorphous SiO_x: H films (0 ≤ x ≤ 2.0) prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Journal of non-crystalline solids*, 185(3), 249-261. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)00681-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)00681-4)
- [41] Falcony, C., Ortiz, A., Lopez, S., Alonso, J. C., & Muhl, S. (1991). Low temperature SiO₂ films. *Thin solid films*, 199(2), 269-278. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90009-M](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90009-M)
- [42] Pedraza-Chan, I. A., Coyopol, A., García-Salgado, G., Romano-Trujillo, R., Gracia-Jiménez, J. M., Escalante, G., ... & Rosendo, E. (2024). Correlation between photoluminescence and radiative defects in silicon oxycarbide films due to the growth temperature effect. *Optical Materials*, 115923. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115923>
- [43] Coyopol, M.A. Vásquez-Agustín, G. García-Salgado, R. López-Ramírez, R. Romano-Trujillo. M.R. Jimenez-Vivanco, E. Rosendo, C. Morales, R. Galeazzi, S.A. Pérez-García, "Effect of carbon concentration on optical and structural properties in the transition from Silicon Rich Oxide to SiC_xO_y films formation", *Journal of Luminiscence*, Volume 246, 2022, 118851, ISSN 0022-2313. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118851>
- [44] Borghesi, A., Sassella, A., Pivac, B., & Pavesi, L. (1993). Characterization of porous silicon inhomogeneities by high spatial resolution infrared spectroscopy. *Solid state communications*, 87(1), 1-4. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90524-Q](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90524-Q)
- [45] Pawlak, J., & Al-Ani, S. K. J. (2019). Inverse logarithmic derivative method for determining the energy gap and the type of electron transitions as an alternative to the Tauc method. *Optical Materials*, 88, 667-673. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.12.041>

[46] Pivac, B., Rakvin, B., & Pavesi, L. (1994). Paramagnetic centers at and near the Si/SiO_x interface in porous silicon. *Applied physics letters*, 65(25), 3260-3262. <https://doi.org/10.1063/1.112430>

[47] San Andrés, E., Del Prado, A., Mártil, I., González, G., Martínez, F. L., Bravo, D., ... & Fernández, M. (2002). Physical properties of plasma deposited SiO_x thin films. *Vacuum*, 67(3-4), 525-529. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(02\)00243-9](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(02)00243-9)

[48] Bellocchi, G., Franzò, G., Boninelli, S., Miritello, M., Cesca, T., Iacona, F., & Priolo, F. (2014, marzo). Propiedades estructurales y de luminiscencia de películas delgadas de SiOC no dopadas y dopadas con Eu. En *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 56, No. 1, p. 012009). IOP Publishing.

[49] 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).

[50] Sorarù, G. D., D'andrea, G., Campostrini, R., Babonneau, F., & Mariotto, G. (1995). Structural characterization and high-temperature behavior of silicon oxycarbide glasses prepared from sol-gel precursors containing Si-H bonds. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(2), 379-387.

[51] A. Coyopol, G. G. Salgado, T. Díaz, and E. R. H. Juárez, "Propiedades fotoluminiscentes de películas de SiO_x crecidas por la técnica HFCVD," *Superf. y vacío*, vol. 23, pp. 147–152, 2010.

ANEXOS

APÉNDICE A: FILAMENTO Y FUENTE

El tungsteno es el metal con el punto de fusión más alto de todos los metales, y tiene un módulo de elasticidad extremadamente alto. El tungsteno soporta temperaturas de hasta 3000°C, por lo que los 2000 °C a los que se somete durante el proceso, los soporta sin ningún problema. El filamento se fabrica a mano, cortando un segmento de filamento de tungsteno de 14 cm de largo y 1 mm de diámetro. Se toma como guía un tornillo de 47 mm de diámetro. El filamento se enrolla alrededor del tornillo formando 7 espiras de aproximadamente 0.5 cm de diámetro. La longitud final del filamento se ajusta a 8.5 cm, parámetro importante para asegurar que no se deforme durante el degasado.

Se cortan aproximadamente 4 cm de una varilla de cuarzo que tiene un diámetro de 0.2 cm, que sería la fuente sólida de SiO₂. Para obtener un corte más preciso se utiliza el lápiz con punta de diamante que se utilizó para cortar las obleas de silicio.

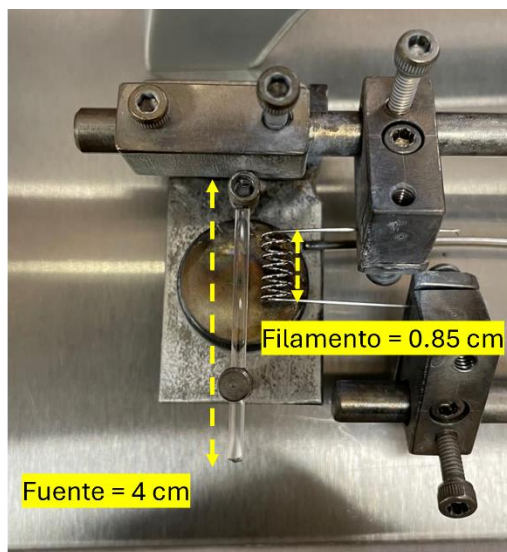


Figura 44 – Filamento de tungsteno: 0.85 cm y fuente de cuarzo: 4 cm

APÉNDICE B: DEGASADO

El término “degasado” se refiere a la acción de aplicar voltaje y corriente en el filamento de tungsteno, con el fin de limpiarlo de las impurezas o suciedad que pueda tener. Al aplicar

el voltaje el filamento se calienta y evapora las impurezas o residuos de otros materiales como polvo o contaminantes, las altas temperaturas volatizan estos residuos. El término degasado, también se refiere a liberar gases que estén atrapados o hayan sido absorbidos por el material, como oxígeno, hidrógeno o nitrógeno. Estos gases pueden estar presentes debido al proceso de fabricación del filamento y se presentan en pequeñas cantidades. El voltaje se controla con un variac, que es un instrumento que se utiliza para ajustar el voltaje de salida de acuerdo con necesidades específicas, en este caso se requiere que al degasar el filamento, este alcance un amperaje mayor con el que se va a trabajar en el depósito de las películas. Un variac permite una regulación precisa del voltaje de salida de manera gradual, desde cero hasta un valor máximo.

APÉNDICE C: MONTAJE DEL SUSTRATO Y TERMOPAR

Una vez el filamento ha sido degasado, hay que esperar a que el reactor se enfríe para poder sacar el porta sustrato y colocar el sustrato limpio. Los sustratos se encuentran sumergidos en Etanol, por lo que hay que secarlos antes de ser colocados. Una vez seco el sustrato se coloca en el porta sustrato, el sitio ideal para poner el sustrato es entre la fuente y el filamento, ligeramente más centrado debajo del filamento, para garantizar un depósito amplio y uniforme. Es importante acomodar el termopar en una posición donde se encuentre lo más cercano al sustrato, para censar adecuadamente su temperatura.

APÉNDICE D: HERMETICIDAD DEL SISTEMA

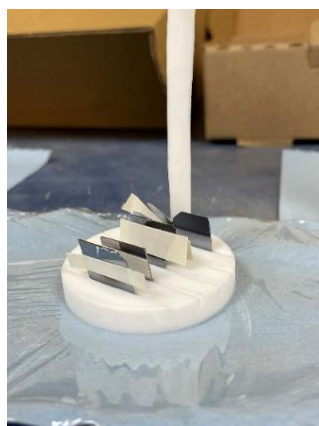
Previo a realizar algún proceso de depósito o degasado, es necesario revisar la hermeticidad dentro del reactor HFCVD, hay que cerciorarse que el manómetro indique un nivel de presión dentro de la cámara de -60 cm/Hg. Con antelación el reactor se debe estar a dicha presión y, si en el transcurso de 24 horas la presión se mantiene constante, quiere decir que no hay fugas y el reactor HFCVD se puede trabajar con normalidad.



Figura 45 – Manómetro indicando una presión de -60 cm/Hg, confirmando la hermeticidad del sistema

APÉNDICE E: DEGRADADO CON ÁCIDO FLUORHÍDRICO

Algunas muestras fueron seleccionadas para realizar Perfilometría, para obtener una buena medición se necesitó hacer un escalón en las películas, dicho escalón se realizó con ácido fluorhídrico (HF), cubriendo la película con cinta en la parte que no se quería desintegrar, se sumergieron en HF durante 3 minutos, y se sometieron a un baño ultrasónico en etanol por 10 minutos. El escalón tiene la intención de detectar la altura real de la película al momento de hacer Perfilometría.



a)



b)

Figura 46 – a) Sustratos con películas de SiC_xO_y cubiertas con cinta para evitar que se degrade, b) sustratos sumergidos en solución de HF al 10%.

APÉNDICE F: INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Especificaciones de reactivos.

Tabla 2. Parámetros de depósito de películas de SiC_xO_y .

Tabla 3. Características de películas de SiC_xO_y obtenidas.

Tabla 4. Características de muestra E7.

Tabla 5. Defectos reportados en la literatura del SiO_2 y SiC_xO_y

Tabla 6. Enlaces de FTIR reportados para películas de SiC_xO_y

Tabla 7. Rango de posición de los enlaces encontrados con FTIR.