



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA HFCVD PARA LA
OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DIELECTRICAS
LUMINISCENTES DE SiOC”**

TESIS PROFESIONAL

Para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería en Materiales

Presenta:

MARCO ANTONIO DOMINGUEZ ARELLANO

Director de Tesis:

Dra. María Dolores Guevara Espinoza

Co-director de Tesis:

Dr. Antonio Coyopol Solís

Puebla, Pue. 6 de Septiembre de 2018

ÍNDICE.

| | |
|---|----|
| Introducción. | 1 |
| Capítulo 1. | |
| Marco teórico. | 4 |
| 1.1 Estructura atómica. | 4 |
| 1.1.1 Estructura electrónica del átomo. | 4 |
| 1.2 Bandas de energía de metales, semiconductores y aislantes. | 7 |
| 1.2.1 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos. | 9 |
| 1.3 Semiconductores banda directa e indirecta. | 13 |
| 1.4 Silicio como material luminiscente. | 15 |
| 1.4.1 Confinamiento cuántico. | 17 |
| 1.4.2 Defectos radiativos y no radiativos. | 19 |
| 1.5 Películas dieléctricas luminiscentes SRO, SiC, SiOC. | 20 |
| 1.5.1 Características de las películas de SRO. | 20 |
| 1.5.2 Características de las películas de SiC. | 22 |
| 1.5.3 Características de las películas de SiOC. | 24 |
| Capítulo 2. | |
| Técnica HFCVD y técnicas de caracterización. | 26 |
| 2.1 CVD. | 26 |
| 2.1.1 Ventajas y desventajas del CVD. | 27 |
| 2.1.2 Tipos de CVD. | 29 |
| 2.2 Técnica HFCVD. | 30 |
| 2.2.1 Proceso de formación de películas SRO. | 30 |
| 2.2.2 Proceso propuesto para la formación de películas de SiOC | 32 |
| 2.3 Técnicas de caracterización. | 33 |
| 2.3.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). | 33 |
| 2.3.2 Fotoluminiscencia (FL). | 39 |
| 2.3.3 Espectroscopia Foto electrónica de Rayos X (XPS). | 41 |

| | |
|---|----|
| Capítulo 3. | |
| Implementación del sistema HFCVD y condiciones experimentales. | 42 |
| 3.1 Implementación del sistema. | 42 |
| 3.1.1 Instalación de la tubería. | 47 |
| 3.1.2 Puesta a punto del reactor HFCVD. | 51 |
| 3.2 Limpieza de sustratos. | 51 |
| 3.3 Condiciones experimentales. | 52 |
| 3.3.1 Caracterización de la temperatura del filamento. | 52 |
| 3.3.2 Calculo del flujo real de los gases que entran al sistema. | 53 |
| 3.3.3 Condiciones de depósitos. | 57 |
| 3.3.4 Procedimiento para realizar depósitos de SRO. | 58 |
| 3.3.5 Procedimiento para realizar depósitos de C. | 59 |
| 3.3.6 Procedimiento para realizar depósitos de SiOC. | 60 |
| Capítulo 4. | |
| Resultados y discusiones. | 61 |
| 4.1 Resultados obtenidos por XPS. | 64 |
| 4.2 Resultados obtenidos por FTIR | 67 |
| 4.1 Resultados obtenidos por fotoluminiscencia FL. | 75 |
| Conclusiones. | 80 |
| Apéndice A. | 81 |
| Apéndice B. | 86 |
| Apéndice C. | 90 |
| Bibliografía. | 95 |

Glosario de abreviaciones.

| | |
|------------|--|
| (SP) | Silicio Poroso. |
| (SRO) | Óxido Rico en Silicio. |
| (SRC) | Carburo Rico en Silicio. |
| (SiOC) | Oxicarburo de Silicio. |
| (CVD) | Depósito Químico en Fase Vapor |
| (PECVD) | Depósito Químico en Fase Vapor Realizado por Plasma. |
| (LPCVD) | Depósito Químico en Fase Vapor a Bajas Presiones. |
| (APCVD) | Depósito Químico en Fase Vapor a Presión Atmosférica. |
| (CSVT) | Transporte de Vapor en Espacio Reducido. |
| (HFCVD) | Depósito Químico en Fase Vapor por filamento caliente. |
| (ESAVD) | Spray Electrostático Realizado por Deposito Químico en Fase Vapor. |
| (CCVD) | Depósito Químico en Fase Vapor por Combustión |
| (CIDS) | Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores. |
| (Band Gap) | Brecha Energética Prohibida. |
| (QD) | Puntos Cuánticos. |
| (nc) | Nanocristal. |
| (OCD) | Deficiencia de Oxígeno. |
| (NOV) | Vacantes Neutros de Oxígeno. |
| (WOB) | Enlaces de Oxígeno Débilmente Ligados. |
| (NBOH) | Vacancia de Oxígeno no Enlazados. |
| (FTIR) | Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier. |
| (PVD) | Depósito Físico en Fase Vapor. |
| (PL) | Fotoluminiscencia. |
| (EM) | Electromagnética. |
| (XPS) | Espectroscopia Fotoelectronica de Rayos X. |
| (ESCA) | Espectroscopia Electrónica de Análisis Químico. |

Introducción.

La tecnología actual basada en silicio demanda continuamente niveles extremos de integración, promoviendo una miniaturización de dispositivos microelectrónicos; sin embargo, dicha integración a gran escala está llegando a su límite, provocando formación de capacitancias parásitas y calentamiento entre dispositivos. Tales circunstancias han llevado a explorar nuevas opciones para transmitir información a través de señales ópticas, en busca de eficientar la integración microelectrónica basada en silicio. Para ello, el reto inicial es transformar las propiedades ópticas nulas del silicio semiconductor en bulto en un material nanoestructurado de silicio con propiedades fotoluminiscentes. Esto mediante procedimientos experimentales como ataques electroquímicos o síntesis de nanopartículas de silicio por técnicas de deposición físicas o químicas de películas delgadas. Respecto a la obtención del silicio nanoestructurado de forma electroquímica, estudios previos realizados por Leight Canham en 1990 [1], demostraron la fotoluminiscencia del silicio poroso. Con dicho descubrimiento se revolucionó un nuevo campo de estudio en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos basados en silicio [2-4]. Sin embargo el silicio poroso es muy inestable óptica y estructuralmente debido a la oxidación que sufre la superficie al estar en contacto con el ambiente. En consecuencia nuevas alternativas fueron sugeridas para sintetizar materiales, buscando el mismo fenómeno que da lugar a la emisión en el silicio poroso, conocido como efecto de “confinamiento cuántico” y defectos debido a la presencia de nanocristales [5-6]. Entre esas alternativas se ha propuesto la síntesis de nanoestructuras de silicio, tomando como base una matriz dieléctrica circundante en forma de película delgada. Entre las películas dieléctricas luminiscentes destacan; Óxidos Ricos en Silicio (SRO por sus siglas en inglés), Carburos Ricos en Silicio (SRC por sus siglas en inglés) y Oxicarburos de silicio (SiOC por sus siglas en inglés) [7-9]. El enfoque y estudio de la emisión en películas dieléctricas con nano partículas de silicio son objeto de estudio debido al gran auge y a sus potenciales aplicaciones hacia dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos [10]. Destacando principalmente: 1) los emisores de luz, 2) dispositivos fotodetectores y 3) en celdas solares, lo que

permitirá la obtención de energía con energía solar y de bajo consumo de potencia, área de oportunidad para el desarrollo de nuestro país.

Para la obtención de películas dieléctricas fotoluminiscentes existen varias técnicas tales como; Depósito Químico en Fase Vapor Asistido por Plasma (PECVD, por sus siglas en inglés), pulverización catódica, Depósito Químico en Fase Vapor a Bajas Presiones (LPCVD, por sus siglas en inglés), Sol gel y Depósito Químico en Fase Vapor por Filamento Caliente (HFCVD por sus siglas en inglés) [11-14] entre las más importantes [6-10]. Sin embargo, hasta el momento no se tiene evidencia y/o información de la obtención de películas dieléctricas de SiOC mediante la técnica HFCVD. Esta técnica posee muchas bondades como la obtención de razones de depósito altas en comparación con otras técnicas. Además la formación de precursores gaseosos es a partir de una fuente sólida y no de manera directa mediante la introducción de gases reactantes como silano (SiH_4), metano (CH_4) y dióxido de nitrógeno (NO_2), los cuales son de combustión peligrosa y dañinos para la salud e incrementan el costo de síntesis de los materiales dieléctricos como el SRO y el SiOC [8]. En el Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores (CIDS), se cuenta con la experiencia en la obtención de películas de SRO luminiscentes por la técnica HFCVD, por lo que para la formación de precursores gaseosos se utiliza una fuente sólida de cuarzo o silicio poroso (SP) atacada con hidrógeno atómico [14-15]. Para el desarrollo del presente trabajo tesis, se propone que la formación de precursores para la obtención de películas de SiOC, se obtendrá de la misma forma en que se obtienen las películas de SRO en el sistema HFCVD, incluyendo una entrada que proporcione compuestos de carbono-oxígeno en fase vapor a la cámara de reacción, lo cual se logra mediante el burbujeo de etanol. Ambos precursores gaseosos óxido de silicio ($\text{SiO}_{(g)}$) y etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(g)}$) generados por el decajado de la fuente de cuarzo y la descomposición de los compuestos gaseosos de etanol respectivamente reaccionaran en el sustrato por procesos de depósito química en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés), formando una película delgada de oxycarburo de silicio y algunos otros enlaces derivado de la reacción.

El presente trabajo de tesis inició desde el diseño de un sistema HFCVD para el depósito de películas de SRO y SiOC. La implementación, armado y puesta a punto del sistema HFCVD, se realizó en las instalaciones del CIDS de la BUAP. Posterior a la implementación del sistema, se procedió a la caracterización óptica y estructural de las películas de SRO y SiOC obtenidas

CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO

1.1 ESTRUCTURA ATÓMICA

La estructura de un material puede ser examinada en cuatro niveles: estructura atómica, arreglo de átomos, microestructura y macroestructura. La estructura atómica influye en la forma en que los átomos se unen entre sí; esta comprensión nos ayuda a clasificar los materiales como metales, semiconductores, cerámicos y polímeros, y nos permite llegar a ciertas conclusiones generales en relación con las propiedades mecánicas y el comportamiento físico de estas cuatro clases de materiales.

1.1.1 Estructura electrónica del átomo.

Un átomo está compuesto de un núcleo rodeado por electrones. El núcleo contiene neutrones y protones de carga positiva y tiene una carga positiva neta. Los electrones, de carga negativa, están sujetos al núcleo por atracción electrostática. La carga eléctrica q que llevan cada electrón y cada protón es de 1.60×10^{-19} coulomb (C). Dado que el número de electrones y protones en el átomo es el mismo, en su conjunto el átomo es eléctricamente neutro. En la figura 1.1 se muestra la estructura básica del átomo de acuerdo al modelo atómico de Bohr [16].

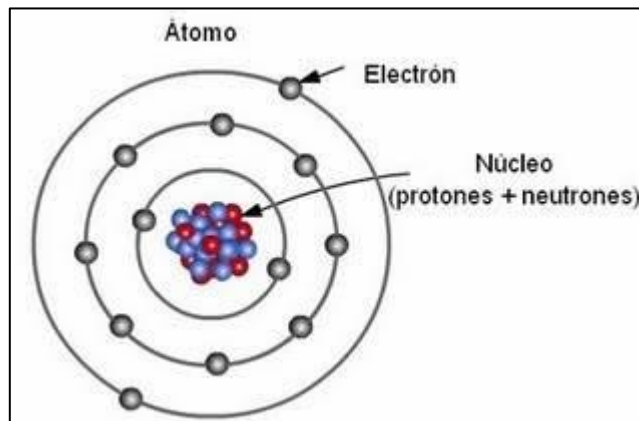


Figura 1.1 Estructura del átomo [16].

El **número atómico** de un elemento es igual al número de electrones o protones en cada átomo. La **masa atómica M** , que corresponde al número promedio de protones y neutrones en el átomo es la masa de una cantidad de átomos igual al **número de Avogadro**, $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ es el número de átomos o moléculas en un mol o molécula gramo. Por tanto, la masa atómica tiene unidades de g/mol.

Por otro lado los electrones ocupan niveles discontinuos dentro del átomo. Cada electrón posee una energía en particular, no existe más de dos electrones en cada átomo con una misma energía. Esto también implica que existe una diferencia de energías discretas entre cualesquiera dos niveles diferentes de energía.

El nivel de energía al cual corresponde cada electrón, queda determinado por cuatro **números cuánticos**. El número de niveles de energía posibles es determinado por los tres primeros números cuánticos

1.- Al número cuántico principal n se le asignan valores enteros 1, 2, 3, 4, 5... que se refieren a la capa cuántica a la cual pertenece el electrón. A las **capas cuánticas** también se les asigna una letra; la capa correspondiente a $n=1$ se le llama K, para $n=2$ es L, para $n=3$ es M, y así sucesivamente.

2.- El número de niveles de energía en cada capa cuántica esta denominado por el **numero cuántico azimutal l** y por el **numero cuántico magnético m_l** . Los números cuánticos azimutales también tienen asignados números: $l = 0, 1, 2, 3, n-1$. Si $n=2$ entonces también existen dos números cuánticos acimutales, $l = 0$ y $l = 1$. Los números azimutales cuánticos se simbolizan mediante minúsculas:

s para $l = 0$ p para $l = 1$ d para $l = 2$ f para $l = 3$

El número cuántico magnético m_l da el número de niveles de energía u orbitales, para cada número cuántico acimutal. El número total de números cuánticos magnéticos para cada l es $2l + 1$. Los valores para m_l se dan en números enteros entre $-l$ y $+l$. Para $l=2$ existen $2(2) + 1 = 5$ números cuánticos magnéticos, con valores -2, -1, 0, +1, +2.

3.- El **principio de exclusión de Pauli** establece que no puede haber más de dos electrones con giros propios opuestos en cada orbital. Al **número cuántico**

de espín m , se le asignan los valores $+1/2$ y $-1/2$ para representar los distintos giros.

La tabla 1.1 muestra los números cuánticos para el sodio.

Tabla 1.1 Conjunto completo de números cuánticos para cada uno de los once electrones del sodio [16].

| | | |
|--------|-------------|---|
| $3s^1$ | electron 11 | $n = 3, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$ or $-\frac{1}{2}$ |
| $2p^6$ | electron 10 | $n = 2, l = 1, m_l = +1, m_s = -\frac{1}{2}$ |
| | electron 9 | $n = 2, l = 1, m_l = +1, m_s = +\frac{1}{2}$ |
| | electron 8 | $n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$ |
| | electron 7 | $n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$ |
| | electron 6 | $n = 2, l = 1, m_l = -1, m_s = -\frac{1}{2}$ |
| | electron 5 | $n = 2, l = 1, m_l = -1, m_s = +\frac{1}{2}$ |
| $2s^2$ | electron 4 | $n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$ |
| | electron 3 | $n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$ |
| $1s^2$ | electron 2 | $n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$ |
| | electron 1 | $n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$ |

La valencia de un átomo se relaciona con la capacidad del mismo para entrar en combinación química con otros elementos y a menudo queda determinado por el número de electrones en los niveles combinados sp más externos. Ejemplos de valencia son:



La valencia también depende de la naturaleza de la reacción química. El fósforo tiene una valencia de cinco al combinarse con el oxígeno, pero la valencia del fósforo es de solo tres (los electrones del nivel 3 p) al reaccionar con el hidrógeno. El manganeso puede tener una valencia de 2, 3, 4, 6 o 7 [16].

1.2 BANDAS DE ENERGÍA DE METALES, SEMICONDUCTORES y AISLANTES

Existen dos enfoques, basados en la teoría de bandas, que nos permiten entender los fenómenos de conductividad eléctrica y térmica en los materiales sólidos. Estos enfoques son capaces de explicar, por ejemplo, las diferencias tan enormes en las resistividades eléctricas de tales materiales.

Uno de ellos es la teoría de F. Bloch (1928), la cual establece que los electrones de valencia en un metal se encuentran sujetos a un potencial no constante (periódico) y cuya periodicidad es impuesta por la estructura cristalina. El otro, la teoría de W. Heitler y F. London, considera los efectos sobre los niveles energéticos de átomos aislados, cuando dichos átomos se encuentran agrupados en un cristal (átomos inter-actuantes). Un tratamiento riguroso de la teoría de bandas, requiere de la aplicación de la mecánica cuántica, en cualquiera de los dos enfoques. El de Heitler y London, sin embargo, permite una explicación cualitativa más clara de los fenómenos involucrados en la teoría de bandas, nos centraremos en esta teoría [17].

Los **conductores** son materiales (generalmente metales), cuya estructura electrónica les permite conducir la corriente eléctrica a bajas temperaturas o temperatura ambiente; su resistividad al paso de la corriente eléctrica es muy baja. De acuerdo con la teoría de bandas, son aquellos materiales cuyas bandas de valencia y de conducción, se encuentran muy próximas entre sí, al grado de que, en algunos casos, estas bandas se encuentran sobrepuestas. Los electrones de valencia en un átomo, son los que se encuentran en el nivel energético más externo y ellos permiten los enlaces entre los átomos en los compuestos o entre átomos del mismo tipo en una molécula o un cristal. Por su parte, los electrones de conducción son los que se han promovido a niveles altos de energía, lo que da lugar a su mayor movilidad y eventualmente da origen a las corrientes eléctricas promovidas por un campo eléctrico. Los materiales pueden clasificarse, de acuerdo con su resistividad, en conductores, semiconductores y aislantes como se muestra en la figura 1.2.

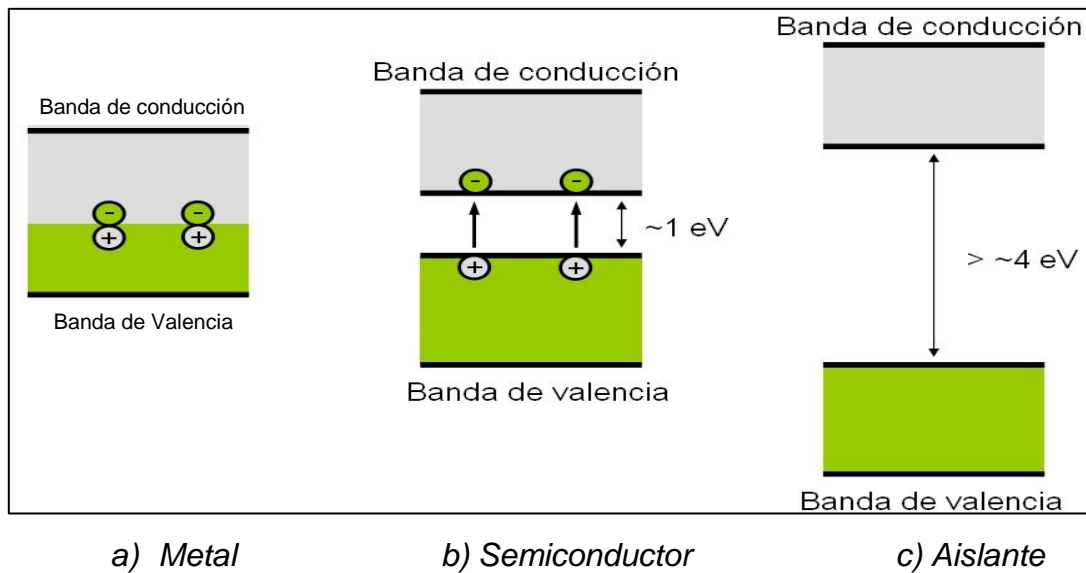


Figura 1.2 Clasificación de acuerdo a su conductividad [A].

En el caso de los **aislantes o dieléctricos** son materiales con una resistencia tan alta, que no es posible la conducción eléctrica a través de ellos. Un caso extremo, de este tipo de materiales, es el diamante.

En el diamante, debido a su particular estructura cristalina, existe una barrera de energía de 6 eV entre la banda de energía más baja 2p (llena con 2N electrones) y los restantes estados disponibles 2p (4N estados posibles), por lo que no se puede promover electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción. Para este aislante no es posible ganar energía por absorción de fotones (con energías menores a 6 eV). Por el contrario, en los materiales conductores, los electrones de valencia pueden ser promovidos fácilmente hacia la banda de conducción por incidencia fotónica (también por temperatura), ya que hay un continuo de estados disponibles inmediatamente arriba de la banda de valencia. Por esta razón, los materiales conductores son opacos a la luz visible; el diamante es, en especial, totalmente transparente a la luz visible. Algunos materiales dieléctricos como el Óxido Rico en Silicio (SRO), Carburo Rico en Silicio (SRC) y Oxicarbono de Silicio (SiOC) tienen una barrera de energía de relativamente alta 3-6 eV, sin embargo debido a la presencia de defectos y formación de nanocristales

pueden ser aplicables para la absorción y emisión de luz promovida por recombinaciones radiativas vía defectos y/o efectos del confinamiento cuántico en nanocristales de silicio. Es decir algunos dieléctricos son viables para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos basados en silicio [8].

Los **semiconductores** se encuentran situados entre los conductores y los aislantes por lo que hace a su resistencia, entre los conductores y aislantes, ya que a temperaturas muy bajas difícilmente conducen la corriente eléctrica y más bien se comportan como aislantes pero, al elevar su temperatura o al ser sometidos a un campo eléctrico externo, su comportamiento cambia al de los conductores. Estos semiconductores son conocidos como **intrínsecos** y, en ellos, las bandas de conducción y valencia se encuentran separadas por una barrera de energía (banda prohibida) más pequeña (comparada con la del diamante), de aproximadamente 1 eV (1.1 eV para el Si y 0.7 eV para el Ge). Esto significa que no se necesitan campos eléctricos altos para la generación de pares electrón-hueco y hacer conducir a un semiconductor.

En la figura 1.2 b se muestra el diagrama de bandas de energía de un semiconductor intrínseco el cual tiene energías de band gap menores a 1.12 eV.

1.2.1 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

Una particularidad de los semiconductores es que existen dos tipos de carga, positiva (huecos) y negativa (electrones) que pueden dar origen a la conducción eléctrica, a diferencia de los metales con electrones como único portador de carga. En un semiconductor, por cada electrón en la banda de conducción generado por algún campo eléctrico o alguna energía de excitación, se genera un par electrón-hueco. La figura 1.3 muestra la forma en que se mueven los huecos dentro de un semiconductor. Para entender el movimiento relativo de los huecos, podemos imaginar a los electrones como esferas que se mueven por un tubo. Cuando una esfera (electrón) se disloca, deja un espacio vacío (hueco positivo), el cual es ocupado inmediatamente por la esfera (electrón) adyacente, (b) y (c). El desplazamiento se repite hasta que la última esfera (electrón) se mueve, dejando

un último espacio vacío (hueco), (d). El movimiento de las esferas hacia la izquierda, genera un movimiento aparente de los espacios vacíos (huecos) hacia la derecha como lo muestra la figura 1.3.

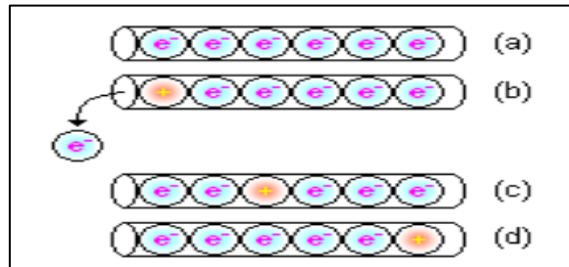


Figura 1.3 Movimiento de los huecos en un semiconductor [18].

De la misma manera, puede entenderse el movimiento, en sentidos opuestos, de los electrones (negativos) y “huecos” positivos, en un semiconductor. En los semiconductores intrínsecos, el número de electrones disponibles para la conducción y los correspondientes huecos formados, se encuentran en igual número y los materiales de este tipo son de poca utilidad para la electrónica. Sin embargo, cuando se agregan ciertos átomos (impurezas) a estos materiales, sus propiedades eléctricas cambian notablemente. Así, cuando se agrega una impureza “donadora de electrones”, la proporción de electrones será mayor que la de huecos, y el material se comportará como un “portador de carga negativa” [18] (electrónica), aunque los huecos estarán presentes en menor proporción. De la misma forma, cuando se agrega una impureza “aceptora de electrones”, el material semiconductor se convertirá en un semiconductor “portador de carga positiva” (huecos), con electrones presentes en menor proporción. Al proceso de controlar la calidad y la cantidad de las impurezas, de una clase o de otra, se denomina “dopaje”. A los materiales semiconductores con impurezas de un tipo u otro, se conocen como semiconductores extrínsecos.

Cuando se agregan átomos pentavalentes (donador), como el As, al germanio, se forman enlaces covalentes con los átomos de Ge. En la Fig. 1.3 (a) se ve el esquema de una red cristalina de Ge, en el que un átomo de Ge ha sido

reemplazado por uno de As. Como se sabe, la estructura electrónica del As ($[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 3p^3$) es similar a la del Ge ($[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$), solo que el As posee un electrón adicional en su capa externa. No obstante, el As puede aún formar enlaces covalentes con el Ge, como se observa en la figura 1.4.

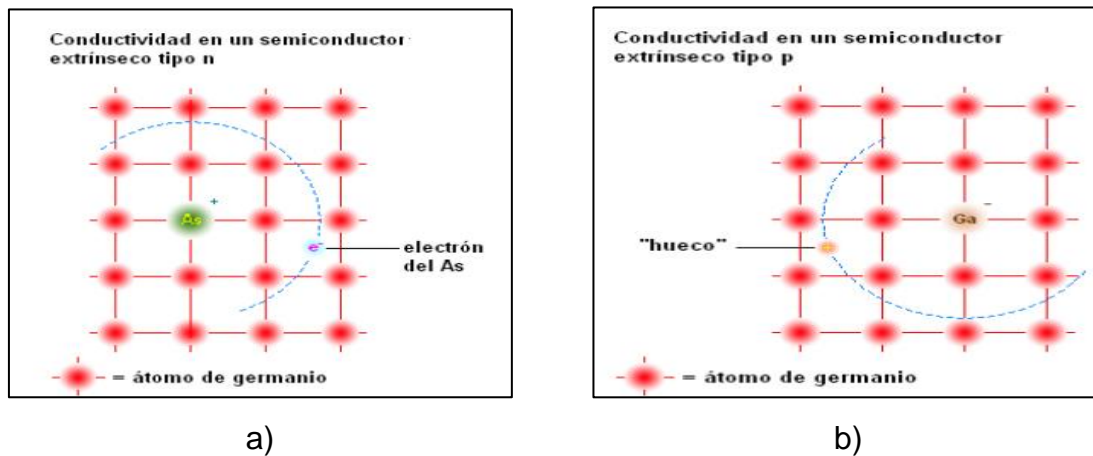


Figura 1.4 Cristal de germanio en el que un átomo de Ge ha sido reemplazado (a) por uno de As (b) por uno de Ga [18].

Consecuentemente, en este caso, el átomo de As adquiere una carga positiva, dejando un electrón disponible para la posible conducción en la red. Este proceso da por resultado un semiconductor de Ge cuyas propiedades han sido modificadas, pues en el semiconductor formado (semiconductor extrínseco), hay más electrones disponibles y el material se denomina ahora semiconductor tipo n. En forma similar, si la impureza agregada son átomos trivalentes (aceptor), como el Ga ($[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$) o el In ($[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^1$), se forman nuevamente enlaces covalentes con el Ge, pero ahora se tendrán cargas positivas disponibles (huecos), ya que el aceptor (Ga, por ejemplo), solo tiene un electrón en su capa más externa. De la misma forma, cuando se agrega como impureza átomos de Ga a la matriz de Ge, se forma otro semiconductor extrínseco, al cual ahora se le denomina semiconductor tipo p. Al agregar, en forma controlada, alguno de los dos tipos de impurezas a una matriz de germanio (muy puro), se dice que el germanio ha sido dopado.

Para poder entender estos dos fenómenos, se muestra la Figura 1.4, en la cual se ven dos esquemas (correspondientes a cada caso). Cuando se dopa un semiconductor (intrínseco), las bandas de valencia y de conducción se mantienen constantes, sin embargo se crea un nivel energético (nivel donador E_D) muy cercano a la banda de conducción para los semiconductores tipo N y un nivel energético muy cercano a la banda de valencia (nivel aceptor E_A) para los semiconductores tipo P.

En un caso, cuando la impureza es un donador, los niveles de energía de la impureza se encuentran inmediatamente debajo de la banda de conducción del Ge, de manera que los electrones débilmente ligados a la impureza, ahora pueden ser promovidos más fácilmente a dicha banda. Por otro lado, en el caso de la impureza aceptor, los niveles de energía de la impureza se encuentran inmediatamente por encima de la banda de valencia, por lo que los electrones de esta banda pueden eventualmente moverse hacia arriba, promoviendo la formación de huecos en el material semiconductor como lo muestra la figura 1.5.

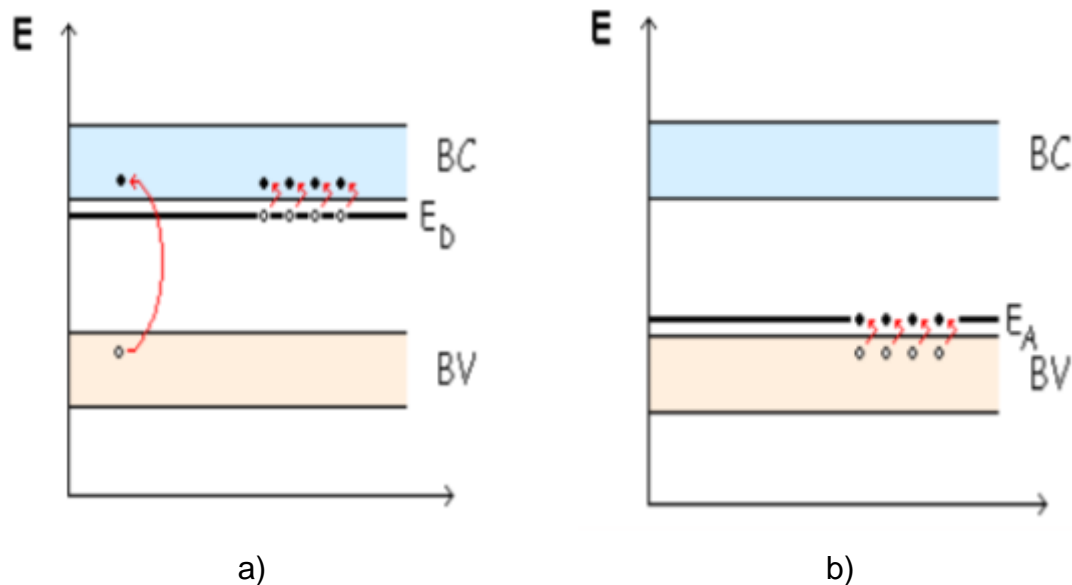


Figura 1.5 Subniveles generados en semiconductores tipo N (a) y tipo P (b) [B].

1.3 SEMICONDUCTORES BANDA DIRECTA E INDIRECTA

En física de semiconductores la banda prohibida es un intervalo de energía en un sólido en el cual no pueden existir estados electrónicos. En gráficas de la estructura electrónica de bandas en los sólidos, la banda prohibida generalmente se refiere a la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Esto es equivalente a la energía requerida para liberar un electrón de una capa electrónica exterior de la órbita del núcleo para convertirse en un portador de carga móvil, siendo capaz de moverse libremente dentro del material sólido. Así que la banda prohibida es un factor determinante en la conductividad eléctrica de un material.

La banda prohibida de un semiconductor siempre es uno de dos tipos, banda prohibida directa y banda prohibida indirecta. La banda prohibida es directa cuando el momento de los electrones y huecos es la misma en ambas la banda de conducción y banda de valencia. Así cuando los electrones en el semiconductor son excitados tienden a generar pares electrón-hueco cuando suficiente energía es aplicada y los electrones tienden a saltar a la banda de conducción, posteriormente sucede el fenómeno de recombinación, donde los electrones regresan a su estado base, es decir a la banda de valencia. Cuando dicho proceso de generación y recombinación de portadores se lleva a cabo en los semiconductores de banda directa, se llama energía fotónica, por lo que este tipo de semiconductores son aplicables a dispositivos emisores de luz.

En un semiconductor de banda indirecta, como lo muestra la figura 1.6, un fotón no puede ser emitido por que el gasto de energía que sucede cuando se transfiere el momento en forma de fonón a la red cristalina no deja energía disponible para la emisión de este. En la figura 1.6 se muestra la gráfica energía contra momento de un semiconductor con una banda prohibida indirecta, se observa que un electrón no puede pasar de un estado de menor energía en la banda de valencia hacia uno de mayor energía en la banda de conducción sin que sufra un cambio en el momento.

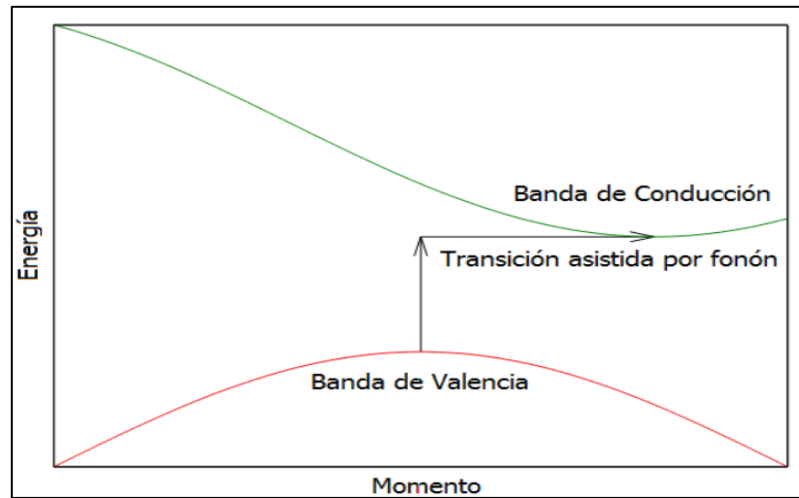


Figura 1.6 Estructura de bandas para un semiconductor de banda de energía indirecta [C].

Aquí, casi toda la energía proviene de un fotón (flecha vertical), mientras que todo el momento proviene de un fonón (flecha horizontal).

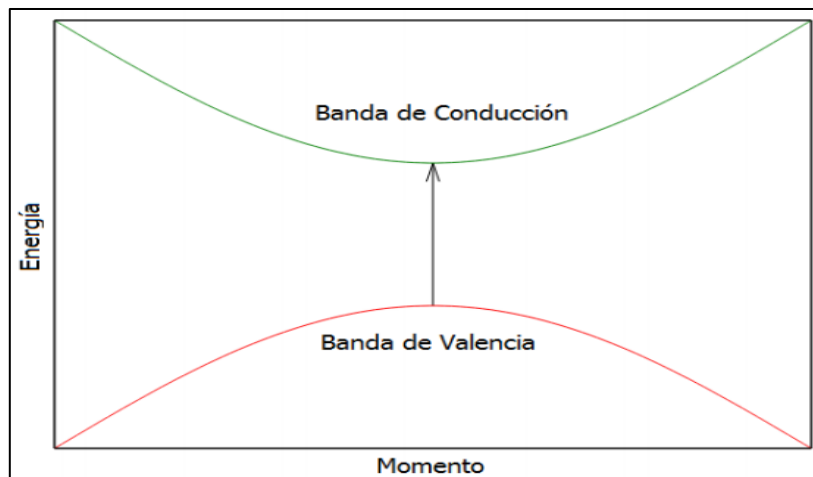


Figura 1.7 Estructura de bandas para un semiconductor de banda de energía directa [C].

La figura 1.7 muestra la gráfica de energía contra momento para un semiconductor con banda prohibida directa, se observa que un electrón puede ir desde un estado de bajo energía en la banda de valencia a un estado de mayor energía en la banda de conducción, se muestra la transición en la cual un fotón excita a un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción.

1.4 SILICIO COMO MATERIAL LUMINISCENTE.

El silicio tiene propiedades ópticas muy pobres y no puede ser usado para fabricar dispositivos emisores de luz. La razón de esto es que la transición del mínimo de la banda de conducción al máximo de la banda de valencia no es vertical lo cual es característico de los semiconductores de banda indirecta ya que favorece las transiciones no radiativas (fonónicas)

Bajo ciertas condiciones en los últimos años se ha mostrado que el silicio puede presentar fuerte luminiscencia en el intervalo del azul al rojo, uno de los casos más estudiados es el silicio poroso y las películas dieléctricas con nanoestructuras de silicio. En la figura 1.8 se muestra una de las primeras evidencias de fotoluminiscencia reportadas en los años 90. La figura 1.8 muestra el espectro de fotoluminiscencia de una muestra de silicio poroso recién obtenida por ataque anódico de sustratos p^- y p^+ . Ambas capas exhiben una banda de luminiscencia cerca de la banda de energía gap del silicio cristalino.

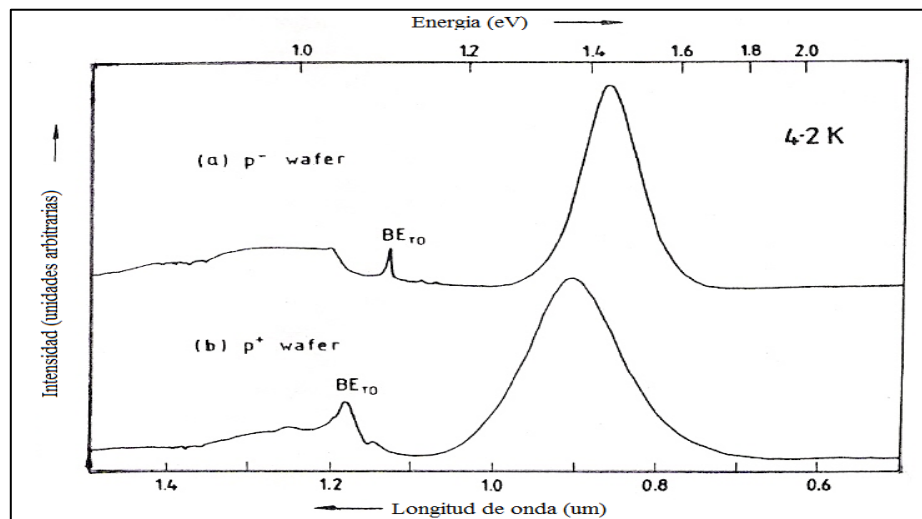


Figura 1.8 Fotoluminiscencia a baja temperatura de una oblea de silicio recién anodizada (a) 10 - 35Ωcm, tipo p⁻, anodizada a 20mAcm⁻² durante 5 min. en una solución de HF al 20 %. (b) 0.001 - 0.04Ωcm, tipo p⁺, anodizada a 100 mAcm⁻² por un 1 min. en una solución de HF al 20 % [D].

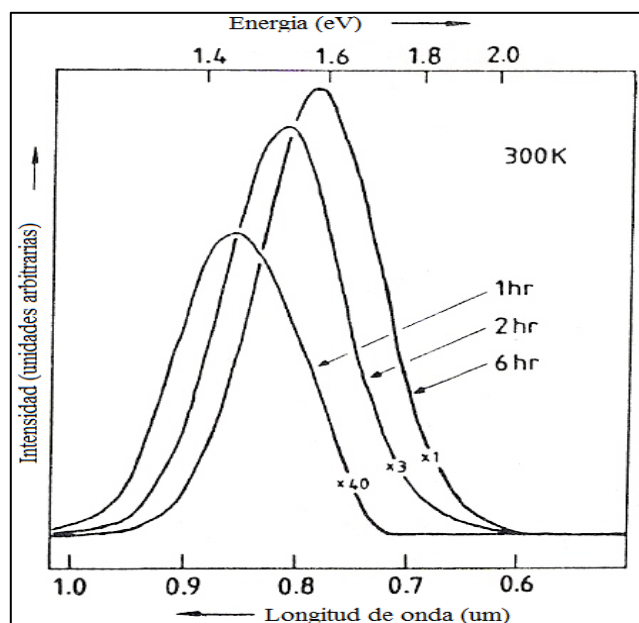


Figura 1.9 Fotoluminiscencia obtenida a temperatura ambiente de la muestra anodizada tipo p, después de la inmersión en una solución acuosa de HF (40%) por los tiempos indicados. El espectro fue tomado con una luz incidente de 5145 Å con 200 mW de potencia [D].

La figura 1.9 muestra el efecto sobre la fotoluminiscencia (FL) a temperatura ambiente del sustrato de capa porosa p⁻, de una disolución química en una concentración acuosa de HF (40 %). La porosidad de la capa aumenta gradualmente de 70 a 80%, cambiando su color de oscuro marrón a oro amarillo al sumergir la muestra en HF concentrado (40%) durante aproximadamente 6 h en un ambiente oscuro. La emisión fotoluminiscente se hace más intensa, con un corrimiento en la longitud de onda de la banda, del intervalo infrarrojo al visible. Esto se debe a que el tamaño del filamento se hace cada vez más pequeño conforme el ataque mediante el HF es más severo. El comportamiento de los electrones en estos filamentos se asemeja al comportamiento en un pozo de potencial con dimensiones de unos cuantos nanómetros que es la medida aproximada de los filamentos, entre más angosto sea el pozo de potencial el gap de la nano estructura sufrirá un incremento lo que provocará que el máximo del pico de FL se recorra a bajas longitudes de onda.

El primer modelo sugerido para explicar la luminiscencia fue propuesto por L. T. Canham [1] y fue denominado el modelo de filamentos cuánticos, sin embargo, aunque el descubrimiento de la emisión del silicio poroso fue realizado en 1990, por el investigador británico L.T. Canham, el mecanismo que genera la luminiscencia aún está en discusión.

El definir esto es de gran importancia en la tecnología de los semiconductores basados en silicio, puesto que los materiales luminiscentes que existen a la fecha son de costo elevado como el Arseniuro de Galio (GaAs) y el Antimoniuro de Indio (InSb). Esto abriría un nuevo campo de dispositivos luminiscentes considerablemente más económicos, además de que pudieran ser integrados a los dispositivos comunes realizados con la tecnología de silicio.

Existen principalmente 2 teorías que intentan explicar la luminiscencia en el silicio poroso las cuales se mencionan a continuación:

- 1.- La teoría del confinamiento cuántico.
- 2.- Defectos radiativos y defectos no radiativos.

A continuación se describirá en detalle la teoría más aceptada, debido a que tiene un desarrollo más formal tanto teórico como experimental, la del confinamiento cuántico.

1.4.1 Confinamiento cuántico

Existe una familia entera de estructuras dentro de las heteroestructuras (estructuras que consisten en más de un material semiconductor con diferentes gap de energía) con dimensiones nanométricas. Esto permite el confinamiento de electrones uní-, bi-, o tridimensional. Estas estructuras se llaman pozos cuánticos, alambres cuánticos, y puntos cuánticos respectivamente. La observación de que los puntos cuánticos semiconductores (QD's) presentan nuevas propiedades ópticas y eléctricas ha llevado a incrementar el esfuerzo por fabricar los QD y comprender los procesos a escala nanométrica.

Se piensa que la emisión de luz es resultado de un efecto de confinamiento cuántico (QC) en pequeñas regiones de Si cristalino aisladas, los “puntos

cuánticos”. El efecto de QC ocurre debido a que los espaciamentos en la energía de los estados electrónicos en geometrías confinadas son mayores que aquellos en geometrías no confinadas. Por tanto, el efecto de QC incrementa la eficiencia óptica e incrementa el gap desde el valor de bulto de 1 eV a la región visible (1.5 – 3 eV).

Para un semiconductor, podemos considerar la brecha prohibida como la banda prohibida fundamental de interés: el confinamiento cuántico por tanto nos dice que la banda prohibida es inversamente proporcional al tamaño del nano-aglomerado semiconductor y sugieren un corrimiento al rojo en las bandas de luminiscencia cuando los nano-aglomerados crecen. Crucialmente, esto es válido solamente para aglomerados cuyo radio es comparable con el radio excitónico de Bohr (~5 nm en silicio).

El espacio abierto entre las bandas de conducción y valencia es una medida para el color de la luz que el nanocrystal emite. En un cristal en “bulto” grande la distancia entre estas bandas es menor que en un nanocrystal. Una gran diferencia entre estas bandas corresponde a una menor longitud de onda de la luz emitida. Esto significa que el color de la luz se mueve desde el rojo hacia el azul dependiendo del tamaño del nanocrystal de silicio.

$$\lambda(nm) = \frac{1.24\mu}{E_N} = \frac{1.24\mu}{1.12 + \frac{3.73}{d^{1.39}}}$$

Para encontrar el tamaño aproximado del nc-Si se relaciona la energía de emisión con el diámetro del nc-Si mediante la ecuación anterior. Donde d es el diámetro del nc-Si, E_N es la energía del nc-Si encontrado por absorbancia y λ (nm) la longitud de onda de emisión del nc-Si [14].

Los efectos de confinamiento cuántico han sido trasladados a otro tipo de materiales. Es decir se sabe que cualquier material que se sintetice a nivel nanométrico presenta efectos de confinamiento cuántico y por consiguiente una probable fotoluminiscencia. En el caso del silicio poroso, dicho material es

inestable mecánica y ópticamente debido a su oxidación superficial. Debido a ello, se sintetizan materiales afines a la tecnología del silicio que presenten el mismo efecto de confinamiento cuántico. Para ello se han sintetizado películas dieléctricas basadas en silicio con nanoestructuras de silicio menores de 5 nm. Dichas películas dieléctricas son: SRO, SiC y SiOC.

1.4.2 Defectos radiativos y no radiativos.

La energía perdida por el electrón en el proceso de recombinación es emitida como fotones o como fonones, dependiendo del material semiconductor. Cuando se emiten fotones, el proceso se denomina recombinación radiativa y tiene lugar por ejemplo en el semiconductor GaAs. La recombinación no radiativa es la que tiene lugar con la emisión de fonones disipándose calor en la red cristalina y tiene lugar, por ejemplo, en el Si [19]

También existen diferentes defectos en las películas que originan la luminiscencia dependiendo la naturaleza del material, los enlaces que presenta y las vacancias que presente su estructura.

Se encuentra en la bibliografía algunos defectos en películas de SRO depositadas por la técnica de pulverización catódica usando blancos de Si y de SiO₂, que dan como resultado luminiscencia [7]; debido a la presencia de exceso de Si en la película de SRO, podría ser posible la existencia de algunos defectos puntuales e incluso algunos pocos grupos amorfos de silicio en las muestras depositadas. Los defectos luminiscentes más reportados en materiales basados en películas de SRO, son aquellos relacionados con deficiencia de oxígeno (ODC) o vacantes neutros de oxígeno (NOV), enlaces de oxígeno débilmente ligados (WOB), vacancias de oxígeno no enlazados (NBOH) y centros como Eg que emiten a 2.9-2.6 eV, 2.8 eV, 2 eV y 2.38 eV respectivamente [7]. Todos los defectos mencionados anteriormente son generados debido al exceso de silicio en las películas SRO, que da lugar a la formación de nanocristales de silicio y con ello la formación de defectos radiativos que emiten en altas energías. Sin embargo la mayor emisión en las películas de SRO se da en la región del rojo-infrarrojo alrededor de 1.5-1.7 eV y está

relacionado a la formación de defectos Si=O, promovida por la formación de nanocristales de silicio menores a 2 nm [14].

Ambos procesos son indispensables para la emisión en las películas de SRO. Otros defectos también ya repostados que provocan luminiscencia debido a grupos Si-OH son las vacancias de oxígeno que emiten a 2.9 eV y 2.1 eV en películas de SiO_x depositadas por CVD asistido por plasma [20].

Las muestras con fuerte precipitación de carbono como las películas de SiC proporcionan luminiscencia visible a temperatura ambiente. Por analogía con los nanos puntos de carbono luminiscentes, se sugiere que la emisión de luz en a-SiOC: H con las precipitaciones de carbono se relaciona con nanoclusters de carbono amorfos [9].

En la mayoría de los sólidos inorgánicos la luminiscencia está asociada a impurezas y defectos estructurales que actúan como activadores.

1.5 PELÍCULAS DIELECTRICAS LUMINISCENTES SRO, SiC, SiOC

Existen diferentes métodos para sintetizar películas dieléctricas fotoluminiscentes tales como; Depósito químico en fase vapor activado por plasma (PECVD), pulverización catódica, depósito químico de vapor a bajas presiones (LPCVD), sol gel, y depósito químico en fase vapor por filamento caliente (HFCVD) [11-14].

Películas de SRO, SiC y SiOC que llevan como silicio su compuesto principal han sido depositadas por pulverización catódica y por HFCVD. A continuación se presentan algunos resultados obtenidos de estas películas:

1.5.1 Características de las películas de SRO

Películas de Óxido de silicio rico en silicio han sido sintetizadas por la técnica HFCVD utilizando como fuente una varilla de cuarzo de composición SiO₂ [21].

En la literatura se ha reportado emisión en la región visible, la cual es mostrada en la figura 1.10. Se puede observar el gráfico de fotoluminiscencia de depósitos de óxido de silicio rico en silicio a diferentes distancias entre la fuente y el sustrato, con 2 mm de distancia entre el filamento y la fuente a una temperatura en el filamento

de 2000° C. En este aspecto se puede demostrar la emisión de las películas SRO obtenidas por la técnica HFCVD y su posible aplicación al desarrollo de dispositivos emisores de luz basados en silicio.

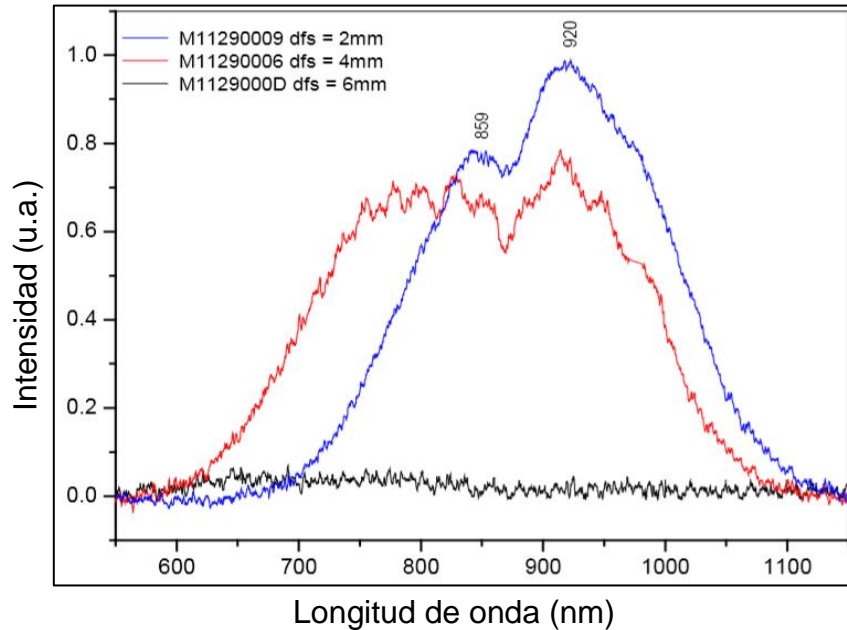


Figura 1.10 Fotoluminiscencia de películas de SRO a 2mm, 4mm y 6mm de distancia de fuente a sustrato [21].

Los enlaces moleculares que conforman la película de SRO pueden ser estudiados mediante la técnica de caracterización FTIR. En la figura 1.11 Se muestra el espectro FTIR de las muestras de SRO depositado a 2 mm de distancia entre la fuente y el filamento con una distancia entre el sustrato y la fuente de 2, 4 y 6 mm. En el espectro de la figura 1.11 se puede observar las bandas características de las películas de SRO analizada por FTIR, en este caso las muestras obtenidas a 2 mm de distancia entre la fuente y el sustrato, la cual presentó mayor emisión. Cabe mencionar que las muestras fueron recocidas con el objetivo de cristalización y formación de nanoestructuras de silicio.

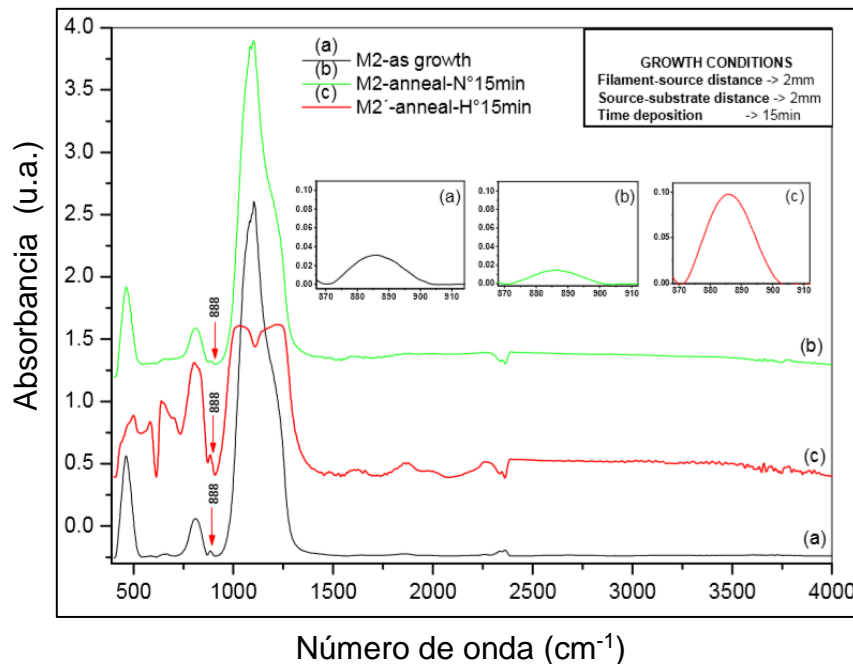


Figura 1.11 FTIR de muestras de SRO antes y después de recocido en atmosferas de hidrógeno y nitrógeno [21].

Las vibraciones de estiramiento de máxima intensidad aparecieron alrededor de 1080 cm^{-1} además de las de 810 cm^{-1} de flexión y en 457 cm^{-1} las de balanceo asociadas a los diferentes modos de vibración de enlaces Si-O además de un pico en 880 cm^{-1} asociado con enlaces Si-H. Por lo que evidencia la formación de películas SRO obtenidas por la técnica HFCVD.

1.5.2 Características de las películas de SiC

Películas de SiC se han depositado por HFCVD, sin embargo como fuentes para la síntesis de las películas se ocuparon una mezcla de gases de silano (SiH_4) y metano (CH_4) diluida con hidrógeno [8].

En la figura 1.12 se muestra un espectro de fotoluminiscencia de una muestra de SiC, donde se ve fotoluminiscencia en 480 nm , el método de síntesis de SiC de la muestra de la cual se obtuvo este espectro de fotoluminiscencia fue por implantación iónica [22].

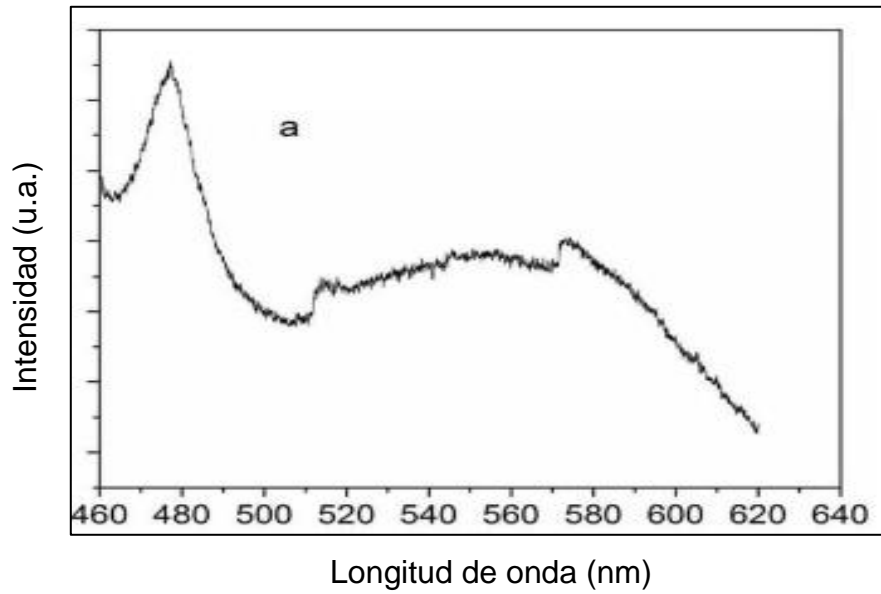


Figura 1.12 Fotoluminiscencia de muestra de SiC [22].

En la figura 1.13 se muestra el espectro FTIR de SiC depositado por HFCVD con silano y metano como fuente. Lo cual da evidencia de la formación de películas de SiC por un método sofisticado.

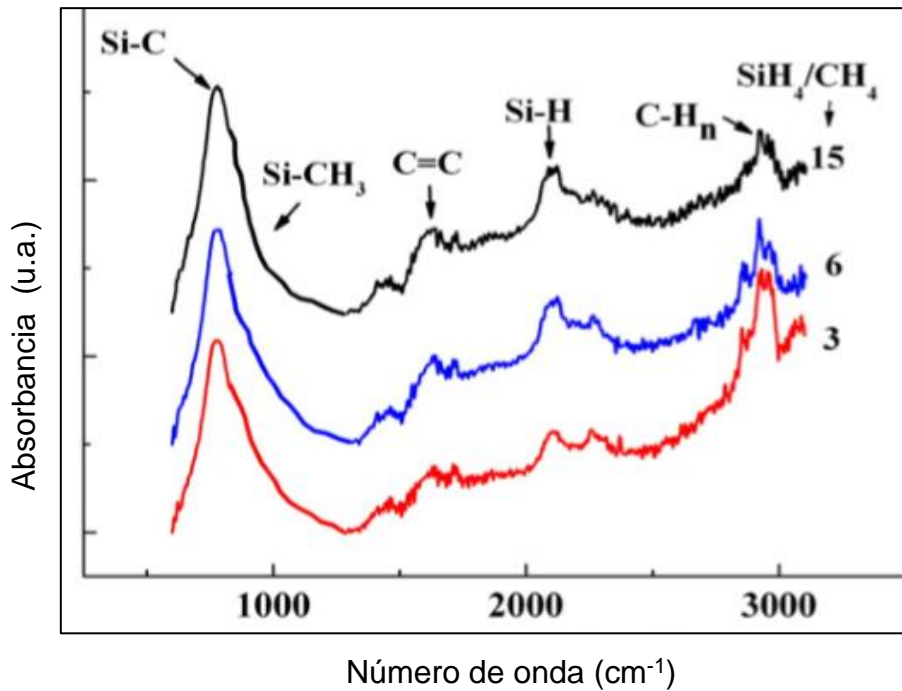


Figura 1.13 FTIR de películas de SiC a diferentes razones de flujo de fuentes [8].

1.5.3 Características de las películas de SiOC

Las películas de SiOC también han sido recientemente sintetizadas por algunos métodos de crecimiento CVD. Los resultados mostrados a continuación son de depósitos CVD inducido por plasma usando como fuente una mezcla de oxígeno y dimetildimetoxisilano (DMDMOS), el DMDMOS fue vaporizado y arrastrado por argón a 35° C.

La figura 1.14 y 1.15 muestra los resultados de fotoluminiscencia y FTIR de películas de SiOC a varias razones de flujo de argón y oxígeno [23].

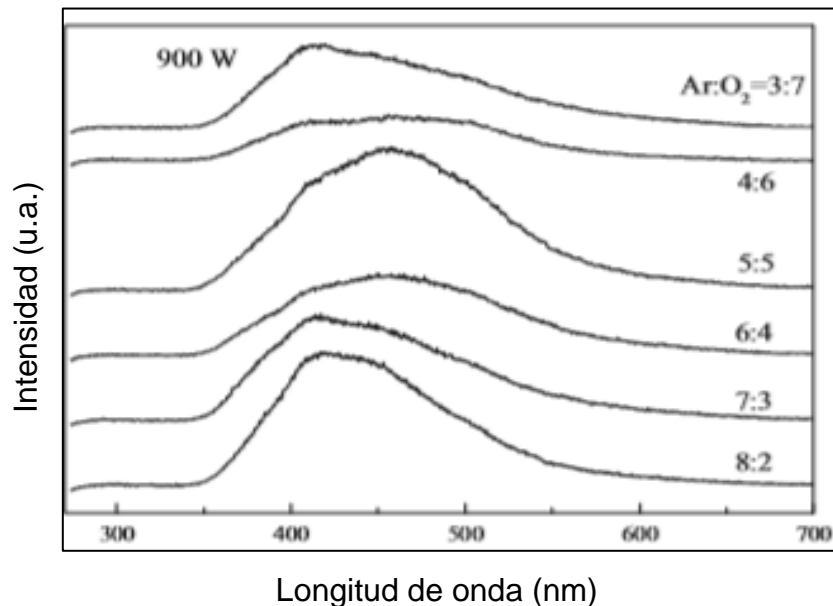


Figura 1.14 Fotoluminiscencia de SiOC a diferentes razones de flujo [23].

Se ha reportado que el contenido de carbón en este tipo de películas es crucial para la obtención de una alta emisión en la región del violeta-azul (370-600 nm) como lo demuestra el gráfico de la figura 1.14. Se ha reportado que una concentración atómica de carbón menor al 13% en las películas de SiOC, mejora la intensidad de fotoluminiscencia [24]. Dicho efecto será estudiado en este trabajo de tesis.

Finalmente en la figura 1.15 se presentan las bandas características de los compuestos que conforman una película de SiOC, los cuales esperamos encontrar en las películas de SiOC depositadas por HFCVD.

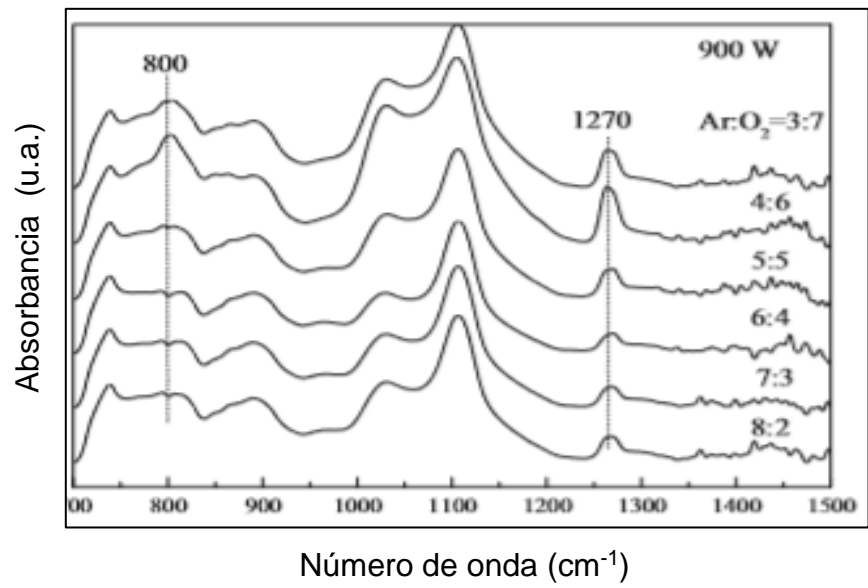


Figura 1.15 FTIR de SiOC a diferentes razones de flujo [23].

CAPÍTULO 2 TÉCNICA HFCVD Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Los procesos de depósito en fase vapor se puede dividir en dos grupos: 1) deposición física en fase de vapor (PVD) y 2) depósito química en fase de vapor (CVD). Los procesos de PVD son procesos de depósito de naturaleza atomística que generalmente implican la evaporación del material que va a ser depositado y su condensación sobre el sustrato para formar una película determinada, entre ellos se puede mencionar evaporación térmica, pulverización catódica, etc. Los procesos de CVD son, generalmente, definidos como el depósito de un material sólido, debido a la interacción de los precursores gaseosos con un sustrato caliente y como resultado de esta interacción se producen reacciones químicas que conllevan a la formación de películas, entre las que destacan Depósito Químico en fase Vapor Realizado por Plasma (PECVD), Depósito en fase Vapor Químico Catalítico (Cat-CVD), Depósito Químico en fase Vapor a Bajas Presiones (LPCVD), Depósito Químico den fase Vapor a Presión Atmosférica (APCVD), Depósito Químico en fase Vapor por Filamento Caliente (HFCVD), Transporte de Vapor en Espacio Reducido (CSVV).

Las tecnologías para la obtención de recubrimientos en fase vapor, han ocupado un lugar muy importante en muchos sectores de la industria tales como: la fabricación de componentes electrónicos, la óptica, industria aeronáutica, en el campo de las herramientas con altas durezas, catalizadores, implantes e instrumental y en el campo de la medicina [25] entre otros.

2.1 CVD

El CVD se define como un proceso mediante el cual se deposita un sólido, como resultado de las reacciones químicas entre los reactivos en estado gaseoso sobre una superficie que se encuentra a una elevada temperatura. Estas reacciones pueden activarse por diferentes vías (calor, luz, plasma, etc.), lo que conlleva a la formación de un producto sólido estable, como se muestra en la figura 2.1. La

función principal del reactor es permitir el calentamiento del sustrato a la temperatura de deposición. Este puede ser de pared fría o pared caliente. En los primeros, el calentamiento se realiza directamente bien sea mediante un horno alojado dentro del reactor, o por medio de un sistema de inducción. La primacía de estos sistemas es que permiten que la reacción de depósito tenga lugar preferentemente sobre el sustrato, con un consumo menor de energía y de reactantes, consiguiendo mayor control en la cinética de depósito [26].

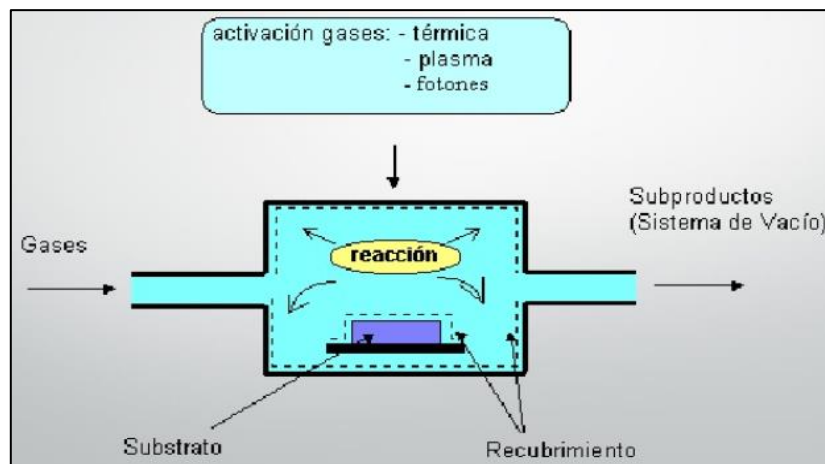


Figura 2.1 Esquema general de un reactor CVD [25].

El CVD ha tomado mucha importancia porque es una técnica muy versátil, lo que la ha llevado a convertirse en una de las más importantes técnicas de deposición de capas y películas delgadas de materiales amorfos, monocristales y policristales para un amplio rango de aplicaciones.

2.1.1 Ventajas y desventajas del CVD.

Ventajas.

El CVD es un sistema complejo que ofrece las siguientes ventajas:

- Se pueden producir materiales altamente densos y puros.
- Películas uniformes con buena reproducibilidad y adhesión
- Es posible mediante el estudio de los parámetros del proceso controlar la estructura cristalina, la morfología de la superficie y la orientación de los productos del CVD.

- La velocidad de deposición puede ser controlada fácilmente. Una velocidad de depósito baja está favorecida por el crecimiento epitaxial de películas delgadas para aplicaciones en microelectrónica. Sin embargo, para el depósito de capas protectoras, se prefiere una alta velocidad de depósito y puede alcanzarse hasta 10 μm por hora. El CVD sólo es superado en este aspecto por la proyección térmica por plasma.
- Un coste razonable del proceso por la técnica convencional de CVD.
- La flexibilidad y uso de un amplio rango de precursores químicos tales como haluros, hidruros, organometálicos, los cuales posibilitan la deposición de un amplio espectro de materiales que incluyen, metales, carburos, nitruros, óxidos y sulfuros entre otros [25].

Desventajas.

- Los precursores utilizados suelen ser, tóxicos, corrosivos, inflamables, y/o explosivos. Sin embargo, éstos han sido minimizados usando variantes en el CVD tales como el spray electrostático asistido por depósito de vapor (ESAVD por sus siglas en inglés), depósito químico de vapor por combustión (CCVD por sus siglas en inglés) métodos que emplean precursores menos contaminantes.
- Dificultad para depositar materiales multicomponentes con una estequiometría bien controlada usando precursores multi-fuente, porque los diferentes precursores tienen diferentes velocidades de evaporación.

El proceso CVD lo conforman una serie de pasos que se llevan a cabo en un área específica (capa límite) por encima del sustrato y en la superficie de este, los pasos son los siguientes [27]:

- a) Transporte de los reactantes hacia la capa límite.
- b) Difusión de los reactantes a través de la capa.
- c) Absorción/difusión en la superficie del sustrato y reacción química.
- d) Nucleación de la película sobre el sustrato.
- e) Desorción de los subproductos.

f) Transporte de los subproductos hacia el exterior.

Los pasos anteriormente mencionados son representados en la figura 2.2

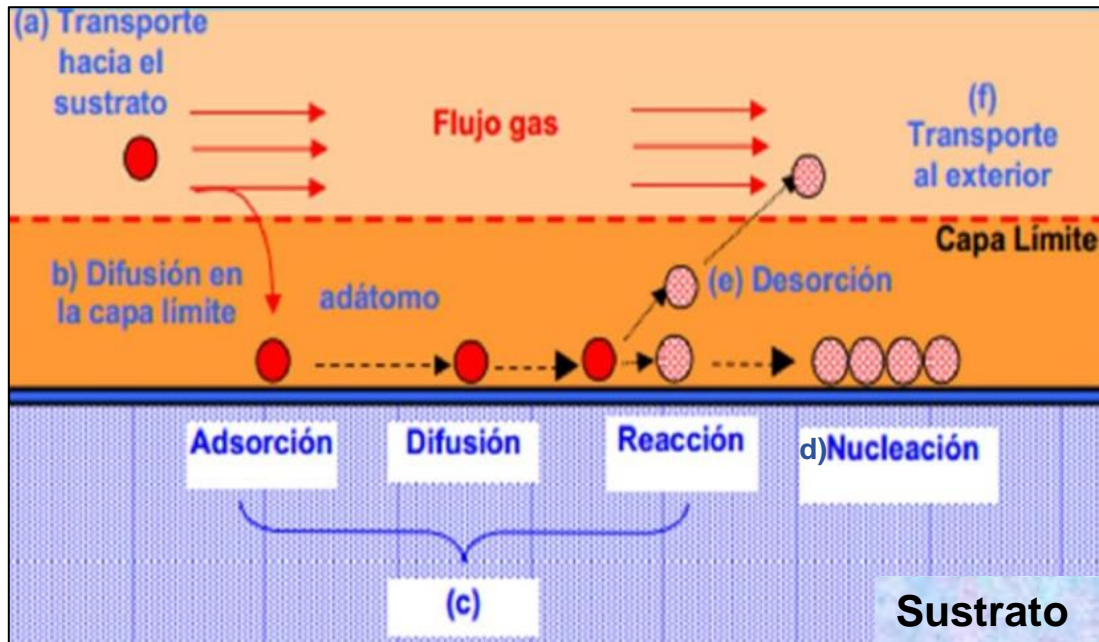


Figura 2.2 Pasos intermedios en los procesos CVD [25].

2.1.2 Tipos de CVD.

El CVD puede ser realizado en dos tipos de sistemas básicos que son: un sistema abierto o un sistema cerrado. Dichos sistemas se describen a continuación.

a) Sistemas cerrados

En los sistemas cerrados, tanto los reactivos como los productos, pueden ser reciclados. Este proceso normalmente se usa cuando las reacciones químicas son reversibles y el desplazamiento en uno u otro sentido en el equilibrio depende de la temperatura o donde hay diferencias en la actividad química en un sistema isotérmico como por ejemplo el proceso de aluminizado "Packcementation" (cementación en caja, etc).

b) Sistemas abiertos

En estos dispositivos los reactivos son introducidos de forma continua manteniendo el flujo de gases a través del reactor, después del depósito los reactivos químicos

residuales son eliminados del reactor o en algunos casos pueden ser recuperados, dependiendo del costo de dicho proceso.

2.2 TÉCNICA HFCVD.

Una de las técnicas implementadas y desarrolladas en este trabajo de tesis corresponde a un sistema abierto de pared fría que activa sus reacciones mediante un filamento caliente. Como antecedente para la obtención de películas de SiOC cabe mencionar que se han obtenido películas de óxido de silicio mediante diversos métodos epitaxiales tales como: CVD [28], PECVD [29], CSVT, pulverización catódica, entre otros. Pero una de las técnicas más innovadoras para obtener óxidos de silicio fuera de estequiometría (SiO_x) también conocidos como Óxidos Ricos en Silicio (SRO) se lleva a cabo mediante el depósito químico en fase vapor habilitado con filamento caliente. En los últimos años los óxidos ricos en silicio (SRO) han atraído la atención debido a sus propiedades ópticas.

2.2.1 Proceso de formación de películas SRO.

Una diferencia sustancial en la técnica HFCVD usada, es la formación de los precursores gaseosos, que se forman a partir de la interacción de una fuente sólida de cuarzo con hidrógeno atómico. Su versatilidad permite el uso de diferentes fuentes sólidas, para depositar incluso otro tipo de material, por ejemplo ZnO [30] y mezclas $\text{SiO}_x\text{-Ta}_2\text{O}_5$ [31], esta peculiaridad hace de la técnica HFCVD una alternativa para el depósito de otros materiales. En la figura 2.3 se muestra la imagen de un reactor HFCVD vertical convencional para la obtención de películas de SRO y ZnO.



Figura 2.3 Reactor HFCVD vertical. [Fotografía tomada en laboratorio del CIDS-BUAP].

La técnica HFCVD, consiste básicamente en la disociación de hidrógeno molecular a partir de un filamento incandescente mantenido a una temperatura cercana a 2000 °C. Las especies obtenidas de esta disociación son altamente reactivas y son usadas para el decapado de una fuente sólida de cuarzo. Dichas fuentes solidas reaccionan con el hidrógeno atómico (H°) generando precursores como: silanos $SiH_{4(g)}$, $SiO_{(g)}$, $H_2O_{(g)}$, entre otros. Posteriormente por proceso CVD, las especies gaseosas son transportadas y adsorbidas por el sustrato formándose la película. A continuación un esquema animado del proceso HFCVD.

En la figura 2.4 se aprecia la entrada del hidrógeno molecular con el vapor de etanol a la cámara de reacción y al pasar por el filamento se disocia formado hidrógeno atómico que ataca la fuente de cuarzo obteniéndose así los precursores de la película.

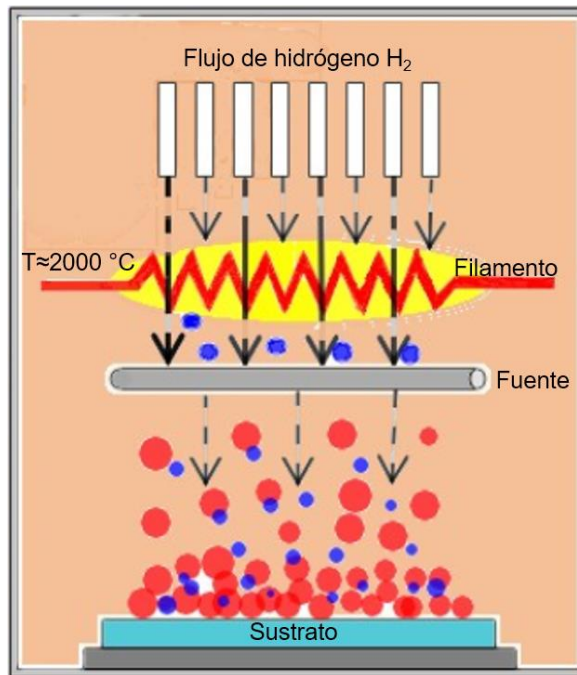
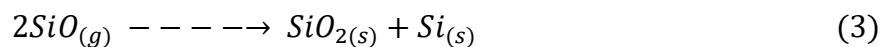
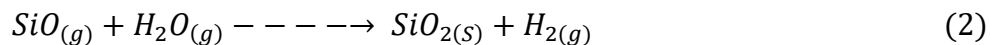
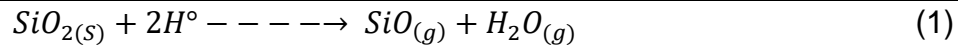


Figura 2.4 Esquema del proceso HFCVD [32].

Las siguientes reacciones son para la formación de SRO [32].

En las reacciones (2) y (3) se considera que se llevan a cabo en la superficie del sustrato después de que han sido transportadas desde la fase gaseosa. Sin embargo, debido a las posibles reacciones intermedias en fase gaseosa y/o en la superficie del sustrato, es probable obtener otros enlaces además de los que predicen las reacciones (2) y (3).

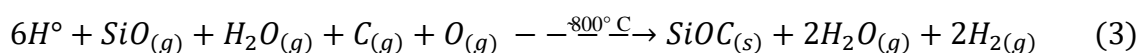
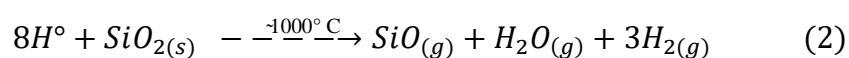
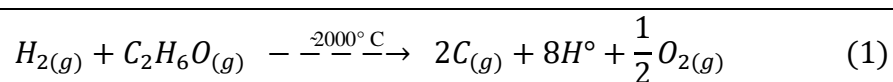


2.2.2 Proceso propuesto para la formación de películas de SiOC.

El proceso de reacción cuando se deposita oxycarburo de silicio comienzan desde que el hidrógeno (H_2) entra al sistema y comienza a arrastrar el vapor de etanol en el burbujeador 1, después de pasar por el burbujeador lo que va por la tubería es una mezcla de vapor de etanol con hidrógeno molecular; al entrar esta mezcla a la

cámara de reacción y pasar por el filamento que está a una temperatura aproximada de 2000° C, ocurre una disociación de los componentes de la mezcla de carbono y oxígeno presentes en las moléculas de vapor de etanol y el hidrógeno atómico, que es altamente reactivo. El hidrógeno atómico busca estabilizarse y lo hace atacando la fuente de cuarzo (SiO₂) y posteriormente la reacción de depósito del SiOC se lleva a cabo en la superficie del sustrato que se encuentra a una temperatura de aproximadamente 800° C.

Reacciones propuestas para la formación de SiOC:



La reacción 1 muestra lo que ocurre al pasar por el filamento. La disociación de la molécula de etano y de hidrógeno,

La reacción 2 representa el H° con la fuente de cuarzo. El ataque a la varilla de cuarzo por parte del hidrógeno atómico.

La reacción 3 representa lo que ocurre en la superficie del sustrato. Las moléculas formadas por las reacciones antes mencionadas hacen reacción sobre el sustrato formando el SiOC.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

2.3.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

La caracterización FTIR permite obtener el tipo de enlaces moleculares presentes en una determinada película, mediante la absorción de energía infrarroja. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, Fourier Transform Infrared) se utiliza ampliamente en el estudio de películas dieléctricas, principalmente para el estudio de enlaces entre los elementos que están presentes en una determinada película. Los diferentes enlaces se manifiestan como bandas de absorción en diferentes posiciones de longitud de onda. La posición y la forma

de estas bandas están relacionadas con la densidad, estequiometría y el carácter del enlace principalmente.

La energía infrarroja provoca movimientos de vibración en los átomos de una molécula tales como: torsión, flexión y rotación, ya que al interactuar con ésta, algunas porciones de la radiación incidente se absorben a determinadas longitudes de onda. Para que una molécula absorba radiación en la región infrarroja debe vibrar de tal forma que haya un desplazamiento de su centro eléctrico, es decir, debe haber un cambio en su momento dipolar.

La espectroscopia infrarroja abarca las regiones del espectro comprendidas entre 10 cm^{-1} y 12800 cm^{-1} . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los instrumentos conviene subdividir la región infrarroja del espectro en tres porciones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano.

La región más importante para nuestro interés abarca la región de infrarrojo medio. La mayoría de los materiales orgánicos e inorgánicos demuestran absorción y el espectro es originado principalmente por el alargamiento vibracional y flexión dentro de la molécula. En la tabla 2.1 se indican los límites de cada una:

Tabla 2.1 Intervalos que abarca la región infrarroja en longitud de onda, número de onda y frecuencia.

| Región | Intervalos en longitud de onda λ (μm) | Intervalos en números de onda σ (cm^{-1}) | Intervalo en frecuencia ν (Hz) |
|---------|--|---|------------------------------------|
| Cercano | 0.78 a 2.5 | 12800 a 4000 | $3.8\text{E}14$ a $1.2\text{E}14$ |
| Medio | 2.5 a 50 | 4000 a 200 | $1.2\text{E}14$ a $6.0\text{E}12$ |
| Lejano | 50 a 1000 | 200 a 10 | $6.0\text{E}12$ a $3.0\text{E}11$ |

El espectro infrarrojo es una de las propiedades más características de un compuesto ya que no existen dos espectros iguales para dos compuestos diferentes, es como una huella dactilar. Dentro de la región del I.R. medio existen dos regiones, una de ellas es la llamada de los grupos funcionales de 4000 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} , y la región dactilar de 1300 cm^{-1} a 670 cm^{-1} .

La absorción de la radiación IR se limita así en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales, pero en el IR medio solo existe vibración.

Se produce solo estos efectos, debido a que los fotones producidos en el IR poseen poca energía como para producir transiciones eléctricas pero pueden provocar que los enlaces se estiren y doblen es decir pueden causar vibración en las moléculas en las cuales los átomos cambian su posición relativa, ésta es la base de la espectroscopia en el infrarrojo, que las posiciones relativas de los átomos en una molécula no están exactamente fijas o rígidas sino que fluctúan continuamente como consecuencia de multitud de diferentes tipos de vibración. Para una molécula simple diatómica o triatómica es fácil definir el número y la naturaleza de tales vibraciones, y relacionarlas con las energías de absorción. Sin embargo con moléculas poli atómicas un análisis de esta clase se hace difícil, no solo a causa del gran número de centros vibratorios, sino que también porque ocurren interacciones entre varios centros que deben tomarse en consideración [33].

Pueden distinguirse dos tipos básicos de vibraciones:

Tabla 2.2 Tipos básicos de vibraciones.

| a) De tensión (Stretching) | b) De flexión (Bending) |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| *Simétrico | *Balanceo (Rocking) |
| *Asimétrico | *Aleteo (Flutter) |
| | *Tijereteo (Tijereteo) |
| | *Torsión (Torsional) |

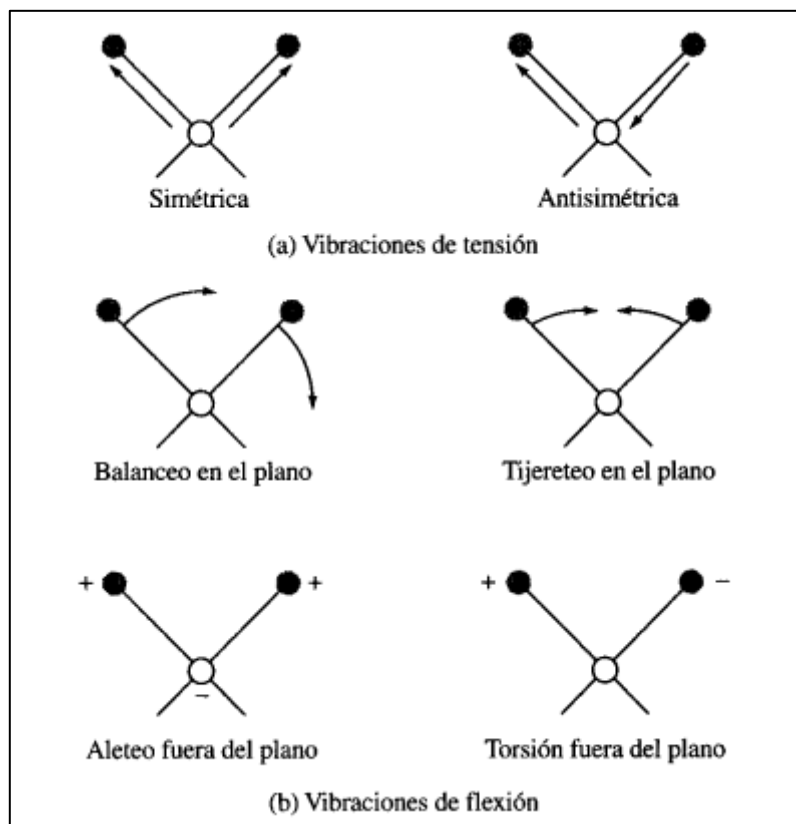


Figura 2.5 Tipos de vibraciones moleculares. Nota: (+) indica un movimiento del plano de la página hacia el lector, (-) indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector [33].

Los factores que determinan la energía de un fotón para que produzca vibración en una molécula son:

- La masa de los átomos.
- La geometría de la molécula.
- La rigidez de los enlaces químicos.
- Los períodos de las vibraciones atómicas.

La figura 2.7 muestra el arreglo estándar de un sistema FTIR.

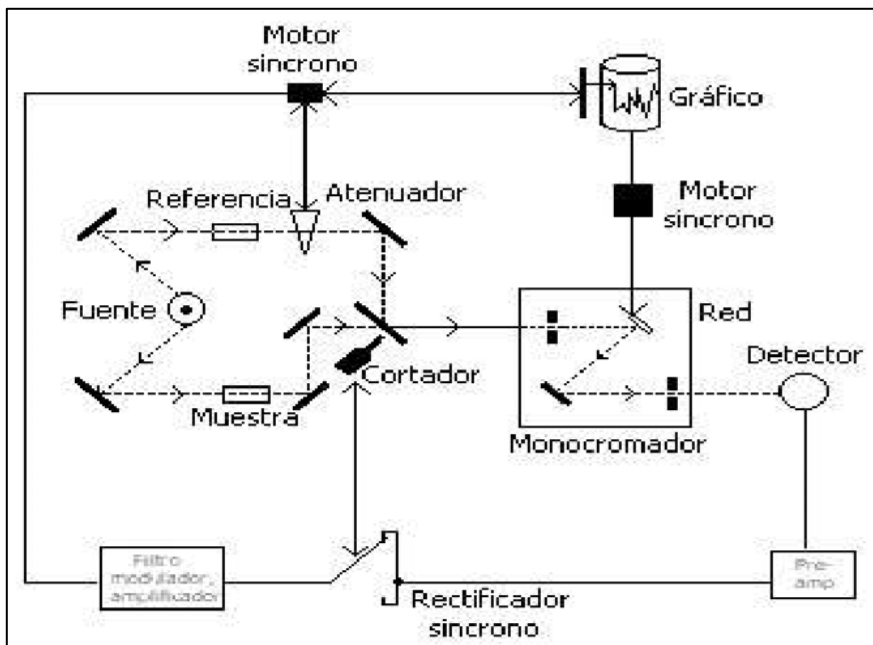


Figura 2.7 Esquema de un espectrofotómetro de doble haz [33].

En el esquema de este espectrofotómetro la radiación se divide en 2 haces, uno a la muestra y otro de referencia, el haz de referencia pasa por el atenuador y de ahí a un divisor periódico y luego se produce la dispersión de la radiación por el prisma. De ahí los haces llegan al detector donde se produce una señal eléctrica y esta señal se amplifica y llega al rectificador sincrónico. Si los dos haces son idénticos en potencia, la señal del rectificador es una corriente continua; si los haces difieren en potencia se produce una corriente fluctuante o alterna cuya polaridad viene dada por el haz que sea más intenso. La señal del rectificador es filtrada, modulada y amplificada para impulsar el motor sincrónico en una dirección u otra según la polaridad de la señal, de ahí el motor sincrónico está conectado al atenuador y a la pluma del registro, y hace que ambos se muevan hasta alcanzar la anulación. El atenuador de haz es el mecanismo por el cual la potencia del haz de referencia se reduce para igualarse a la del haz que pasa por la muestra. Otro motor sincrónico impulsa el papel y varía la longitud de onda.

Los componentes de los instrumentos IR son:

FUENTES.- La fuente infrarroja común es un sólido calentado eléctricamente a temperatura entre 1500° y 2000° K.

LA FUENTE GLOBAR.- Un globar es una varilla de carburo de silicio, que por lo general tiene unos 50 mm de longitud y 5 mm de diámetro que se calienta a aproximadamente 1200° C, este emite radiación en el rango de 1 a 40 μm y es muy estable.

EL EMISOR DE NERNST.- Está constituida por óxidos de tierras raras (itrio y circonio), y tiene forma cilíndrica con un diámetro de 1 a 2 mm y una longitud de unos 20 mm, esta es calentada a aproximadamente 1500° C, emite radiación continua entre 0.4 y 20 μm y no es tan estable como el globar pero este requiere de enfriamiento con agua.

MONOCROMADORES.- Un monocromador infrarrojo consiste en un sistema variable de ranuras de entrada y salida, uno o más elementos dispersantes y varios espejos para reflejar y enfocar el haz de radiación. No se emplea lentes a causa de los problemas con aberraciones cromáticas.

DETECTORES.- La medición de radiación infrarroja es difícil debido a la baja intensidad de las fuentes disponibles y a la poca energía del fotón infrarrojo. Como consecuencia de estas propiedades, la señal eléctrica de un detector infrarrojo es pequeña y su medición requiere grandes factores de amplificación. Generalmente, el sistema detector en un espectrofotómetro IR es el que limita la sensibilidad y la precisión. Los detectores utilizados en infrarrojo son: detectores térmicos y detección basada en fotoconducción.

DETECTORES TÉRMICOS.- Tienen respuestas uniformes para todas las frecuencias medidas en términos de señal de detector por Watt de poder incidente y como ya mencionamos las señales débiles por la baja intensidad de las fuentes se coloca un preamplificador tan próximo como sea posible al detector. Con estos dispositivos se mide el incremento de temperatura que resulta cuando un pequeño cuerpo negro absorbe la radiación.

2.3.2 Fotoluminiscencia (FL).

La espectroscopia luminiscente es un instrumento de caracterización de materiales semiconductores muy sensible, con ella se pueden investigar tanto transiciones electrónicas intrínsecas como transiciones debidas a impurezas y defectos. Con este instrumento la técnica más comúnmente usada es la de fotoluminiscencia (FL), la cual implica transiciones luminiscentes excitadas por fotones. La FL está constituida de transiciones ópticas realizadas por los portadores desde un estado electrónico excitado a otro estado más bajo, normalmente el estado base, la luminiscencia relativa a impurezas y defectos es notable, particularmente a bajas temperaturas, excepto en materiales muy puros o estructuras de películas delgadas que exhiben confinamiento cuántico. Cuando un haz de luz se dirige sobre una muestra donde es absorbido se produce el proceso llamado foto-excitación. La foto-excitación causa que los electrones dentro del material se muevan a estados electrónicos permitidos de mayor energía. Cuando estos electrones regresan a sus estados de equilibrio, la energía en exceso es liberada y puede incluir la emisión de luz (un proceso radiativo) o no (un proceso no radiativo). La energía de la luz emitida – o fotoluminiscencia- es proporcional a la diferencia de los niveles de energía entre los dos estados electrónicos involucrados en la transición esto es, entre el estado excitado y el estado más bajo.

La fluorescencia es un proceso de fotoluminiscencia en el que los átomos y moléculas se excitan con la absorción de la radiación electromagnética. Después la especie excitada se relaja al estado fundamental y emite su exceso de energía como fotones [34].

La fotoluminiscencia involucra un sistema excitado por radiación electromagnética (EM), es clasificada como una técnica de caracterización óptica no destructiva ya que no tiene que dañar la integridad de la muestra. Por ser una técnica no destructiva y de alta resolución resulta ser muy poderosa para analizar las propiedades intrínsecas y extrínsecas de un semiconductor. Además la técnica de FL requiere sólo pequeñas cantidades de material para la caracterización óptica, sin requerir de un tratamiento adicional.

La fluorescencia molecular se cuantifica al excitar la muestra a la longitud de onda de absorción, también llamada longitud de onda de excitación, y medir la emisión a una longitud de onda mayor, denominada, longitud de onda de emisión o fluorescencia [35].

La figura 2.7 muestra el arreglo estándar de un sistema de fotoluminiscencia.

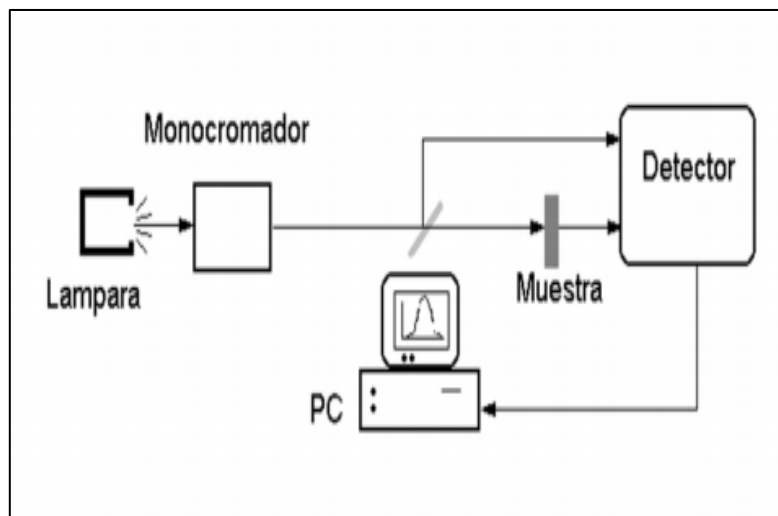


Figura 2.7 Esquema de un espectrofotómetro de doble haz de fotoluminiscencia. [10]

Se utiliza como fuente de luz una lámpara que tenga una emisión intensa en todo el intervalo de longitudes de onda que se quiere analizar. La emisión de la lámpara pasa a través de un monocromador que selecciona la luz de una determinada longitud de onda. Esta luz monocromada se divide mediante un “beam splitter (Divisor de Haz)” que la separa en dos haces de luz con una intensidad de luz aproximadamente igual. Uno de los haces pasa directamente al detector, mientras que el otro atraviesa la muestra antes de llegar al mismo. Posteriormente el detector compara la luz que le llega en los dos sensores y calcula la cantidad de luz que ha transmitido (o absorbido) la muestra. La operación se repite variando la longitud de onda de la luz que sale del monocromador obteniendo el espectro de absorción.

2.3.3 Espectroscopia Foto electrónica de Rayos X (XPS).

La espectroscopia foto-electrónica de rayos x (XPS), también conocida como espectroscopia electrónica de análisis químico (ESCA) es una técnica ampliamente usada para investigar la composición química de superficies.

La técnica de ESCA mide la energía cinética de los electrones que son emitidos por un material como consecuencia de haber sido bombardeado por una radiación ionizante o por partículas de alta energía. Por este proceso puede haber varios tipos de interacciones radiación-sólido. Si un fotón de energía $h\nu$ penetra en la superficie y es absorbido por un electrón con una energía de enlace E_B en vacío (energía característica para cada elemento), emerge de este sólido con una energía cinética $E = h\nu - E_B$. De una manera simplificada, la distribución de energía de los electrones fotoemitidos es igual a la distribución de energía de estado de los electrones en la superficie del sólido desplazada una cantidad de energía $h\nu$ [36]. Una vez se ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger)

El campo de aplicación de las técnicas de análisis de superficies se limita a las capas más externas del sólido, lo que desde un punto de vista cuantitativo equivale a espesores entre 1 y 10 monocapas (es decir, los 10 primeros nm o 100 Å). El análisis proporciona información sobre la composición elemental, el estado químico de cada elemento, la posición de los átomos con respecto a la estructura cristalina del material, la homogeneidad superficial y el estado de adsorbatos. La técnica XPS permite el análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos, excepto el hidrógeno [37].

CAPITULO 3 IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA HFCVD Y CONDICIONES EXPERIMENTALES

3.1 Implementación del sistema

Para el diseño del reactor HFCVD y obtención de películas de SiOC, se tiene antecedentes en cuanto a la obtención y caracterización óptico-estructural de películas de SRO (Óxido rico en silicio) y ZnO (Óxido de zinc) [14,38]. Dichas películas se han obtenido en reactores HFCVD horizontales y verticales implementados en laboratorios del posgrado en dispositivos semiconductores de la BUAP. Para el desarrollo de este trabajo de tesis, la propuesta es tomar como base el diseño de un reactor horizontal para el depósito de SRO, agregando partes nuevas al sistema HFCVD y aditamentos especiales que nos permitan depositar el SiOC y el SRO de forma independiente.

La parte importante del sistema HFCVD en donde se llevan a cabo las diferentes reacciones químicas activadas por el filamento de tungsteno, es la cámara de reacción. Los elementos que conforman dicha cámara son: un tubo de cuarzo, un filamento de alambre de tungsteno, un porta-sustrato de acero inoxidable, soportes para la fuente de cuarzo, 2 tapas de acero inoxidable (izquierda y derecha), arillos de acero inoxidable y orings de neopreno para el acople y sellado del tubo de cuarzo con las tapas de acero inoxidable, pasa muros de acero inoxidable y nylamind para adaptación de entradas/salidas de gases y conexiones eléctricas respectivamente.

En la figura 3.1 a) se muestran un esquema de diseño previamente realizado en Solid Works. Se puede observar el acople del tubo de cuarzo con las tapas de acero inoxidable mediante orings y arillos de acero inoxidable, lo que conforma la estructura externa de la cámara de reacción. Para el acople de las diferentes entradas y salidas de los gases a la cámara de reacción (H_2 y N_2) se puede observar entradas y salidas en la tapa izquierda acoplados con pasa muros de acero inoxidable (Figura 3.1 b). En el caso de la alimentación eléctrica, dos varillas de acero inoxidable son acopladas a la tapa derecha haciendo contacto con el

filamento de tungsteno. Para evitar corto eléctrico, las varillas son acopladas mediante pasa-muros de nylamid a fin de evitar contacto eléctrico con la tapa de acero inoxidable. Cabe mencionar que en una de las dos varillas que alimentan al filamento tiene la función de sostener el porta-sustrato.

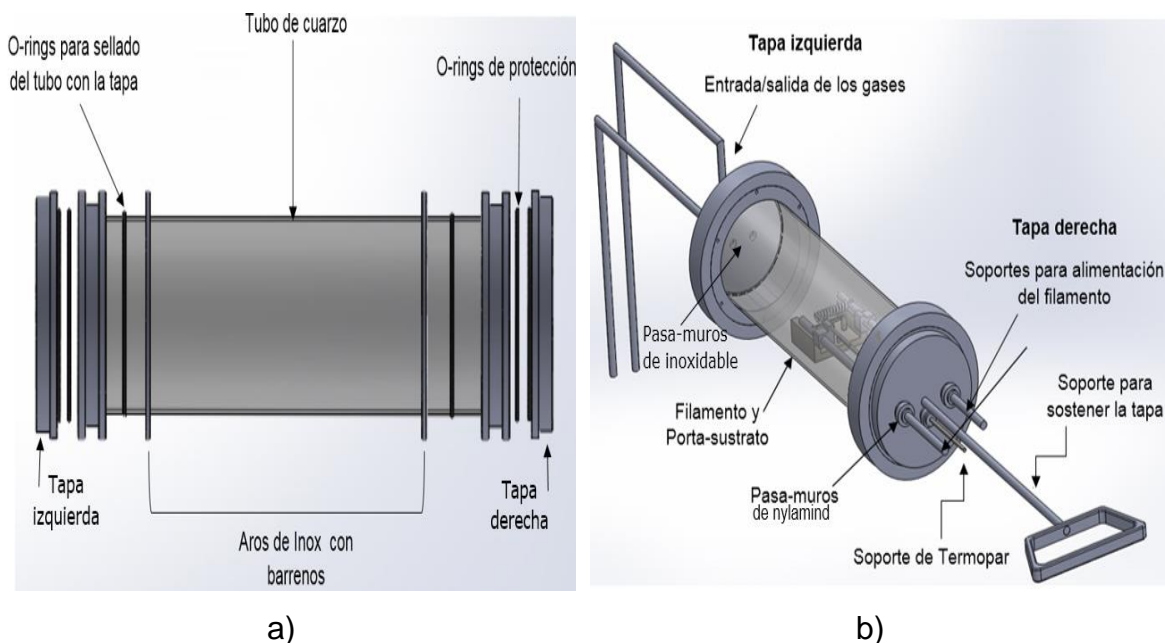


Figura 3.1 Estructura general de la cámara de reacción realizado en Solid Works donde se muestra el **a)** Acople hermético del tubo de cuarzo y **b)** Acople hermético de las diferentes entradas y salidas de la cámara de reacción [Elaboración propia].

En las figuras 3.1 b y 3.2, se puede observar un esquema a detalle de la parte interna de la cámara de reacción donde se tiene: el porta-sustrato, fuente solida de cuarzo, sensor de temperatura y filamento de tungsteno. El acople del termopar se realizó con un pasa-muros de acero inoxidable en la tapa derecha del reactor.

La función de los pasa-muros además del acople a las tapas de acero inoxidable, es mantener la hermeticidad en la cámara de reacción, por lo que están sellados con orings de neopreno.

La resistencia de calentamiento o filamento situado dentro de la cámara de reacción, fue diseñado a partir de alambre de tungsteno (0.5 mm de diámetro) con una resistencia de 0.16 Ohm y 12.5 cm de longitud con una geometría de espirales de diámetro 4 mm. Dicho filamento se construyó en las instalaciones del CIDS con

ayuda de un tornillo como molde, ya que los filamentos de la lámpara comercial no soportan la reacción que contiene carbono y oxígeno en pequeñas cantidades provocando combustión y adelgazamiento de los filamentos promoviendo su ruptura.

La fuente sólida de cuarzo es otro elemento importante para la obtención de SRO y SiOC, dicha fuente es obtenida de varillas de cuarzo de 3 cm de largo y 2 mm de diámetro. El porta-sustrato dentro de la cámara de reacción tiene la ventaja de modificar la distancia respecto al filamento y así es posible modificar indirectamente la temperatura del sustrato con la distancia al filamento.

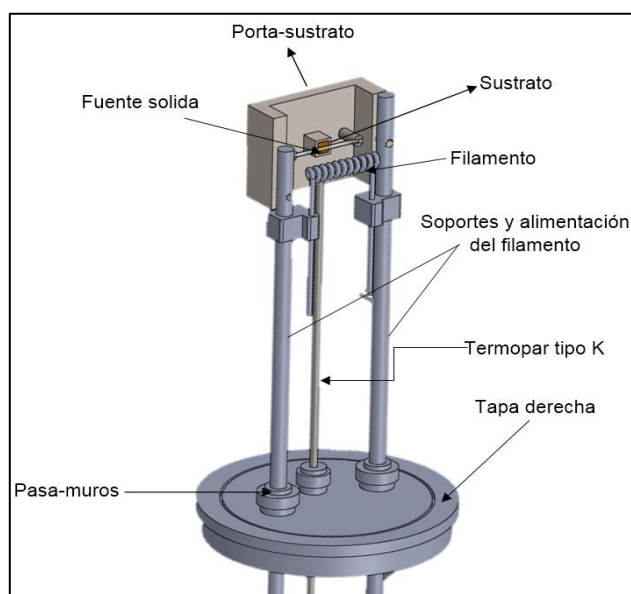




Figura 3.2 Elementos importantes del interior de la cámara de reacción [Elaboración propia].

Para la implementación física de la de la cámara de reacción todas las piezas de acero inoxidable y nylamid fueron maquinadas en el taller de herramientas y maquinado del CIDS a cargo del ingeniero Jorge Lima Poblano. A continuación en la tabla 3.1 se muestra algunas especificaciones de las piezas maquinadas para el armado de la cámara de reacción.

Tabla 3.1 elementos importantes para la implementación de la cámara de reacción.

| Pieza. | Imagen. | Cantidad. | Especificación. |
|---------------------------------------|---|------------------|--|
| Tapas de acero inoxidable |  | 2 | Tapa der. Ø ext. 8 cm Tapa izq. Ø int. 8 cm |
| Arillos de acero inoxidable |  | 2 | Para sujetar tapas, de 10 cm Ø ext. x 8 cm Ø int. |
| Tubo de cuarzo |  | 1 | 30 cm de largo, x 8 cm Ø ext. y 2 mm espesor. |
| Varillas de acero inoxidable |  | 2 | Sujetar porta muestras y filamento. 21 cm largo x 1/4 cm Ø |
| O-rings de neopreno |  | 5 | Sellado hermético de la cámara de reacción y pasa-muros. |
| Pasa-muros de acero inoxidable |  | 4 | Para el paso de varillas de acero inoxidable y entrada de termopar |
| Pasa-muros de nylamid |  | 2 | Aislar las varillas que alimentan el filamento de la tapa |

| | | | |
|------------------|---|---|--|
| Filamento |  | 1 | De alambre de tungsteno de \varnothing de 0.5 mm |
| Termopar |  | 1 | Termopar tipo K (detecta temperaturas hasta 1100° C) |

Después del maquinado de las piezas, el armado físico de la cámara de reacción es mostrado en la figura 3.3.

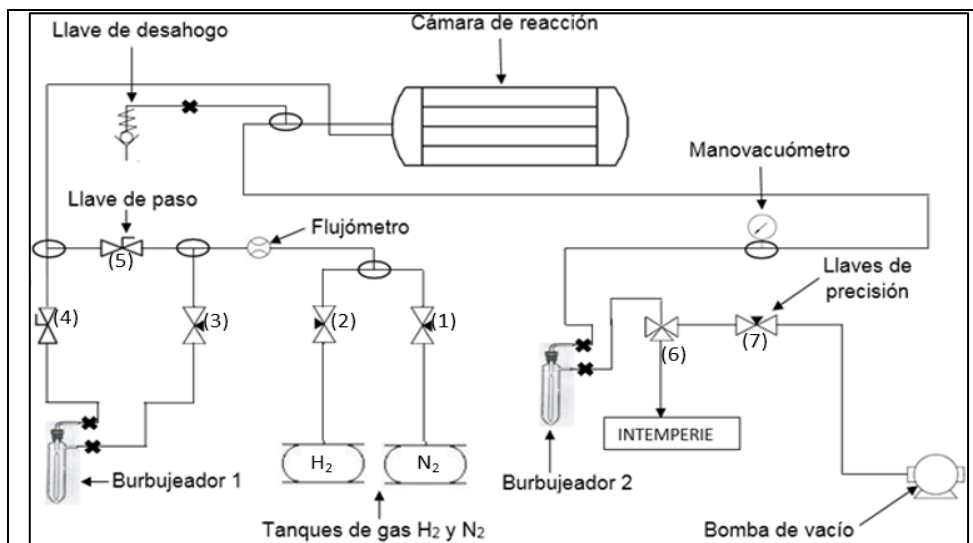


Figura 3.3 Cámara de reacción HFCVD ensamblada físicamente en los laboratorios del CIDS-BUAP para el depósito de SiOC [Fotografía tomada en CIDS-BUAP].

La cámara de reacción es soportada sobre postes de aluminio para evitar sobrecalentamiento en la mesa de trabajo.

3.1.1 Instalación de la tubería.

Para la instalación de la tubería se realizó un diagrama de conexiones, donde se consideró depositar ambos materiales SRO y SiOC. En las figuras 3.4 a, 3.4 b y 3.4 c se observa el diagrama general de instalación de tuberías así como la instalación física de la tubería respectivamente.



a)



b)

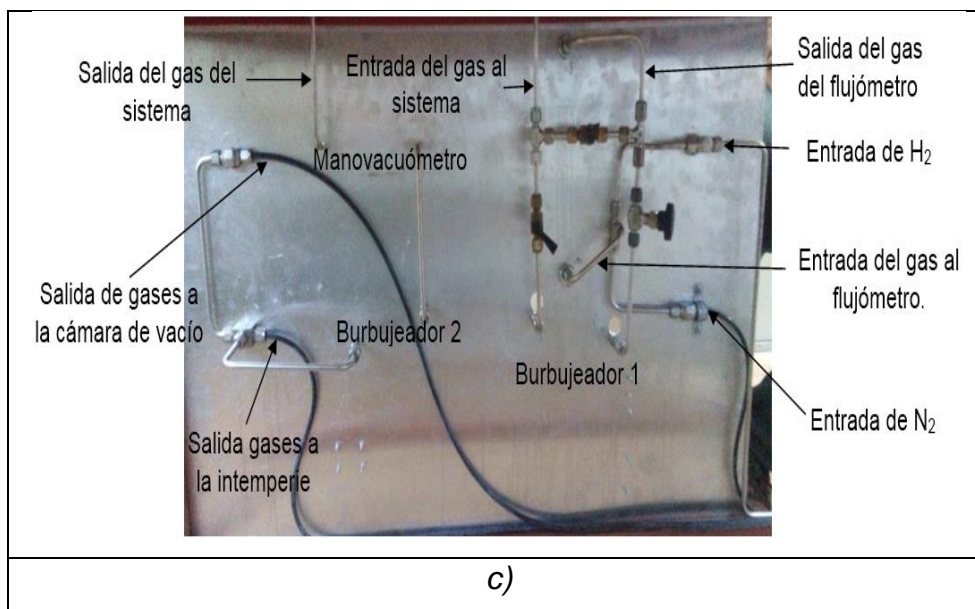


Figura 3.4 a) Diagrama de la tubería del sistema HFCVD, **b)** Parte frontal de la tubería físicamente, **c)** Parte trasera de la tubería físicamente [a) Elaboración propia b) y c) Fotografía tomada en CIDS-BUAP].

Los componentes más importantes del sistema de tubería del sistema HFCVD son: Tanques de H_2 y N_2 , llaves de acero inoxidable marca swagelock, tubería de acero inoxidable de 1/4", cámara de reacción, bomba de vacío, burbujeadores, flujómetro y manómetro. Todos los elementos, además de otros se conjuntan para dar lugar al diagrama general del sistema mostrados en la figura 3.4.

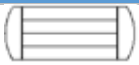










La tubería del sistema comienza desde el cuarto de gases, donde están ubicados los tanques de H_2 y N_2 y llegan al sistema por medio de tubería de 1/4" de acero inoxidable y polietileno respectivamente. La entrada de nitrógeno a la cámara de reacción lo controla la llave 1 y la entrada de hidrógeno lo controla la llave 2. La llave 1 y 2 se activa según se requiera hacer depósitos o purgado previo de la cámara de reacción con nitrógeno. Para el caso de depósitos ya sea de SRO o SiOC, el flujo del gas (H_2) se regula mediante el flujómetro de la marca Matheson el cual se conectó posterior a las llaves 1 y 2. Después del flujómetro, el gas de H_2 llega directamente al reactor mediante la llave 5 para el depósito de SRO (en este caso las llaves 3 y 4 se mantienen cerradas). Para la entrada de los compuestos de carbono hacia la cámara de reacción y obtener películas de SiOC, el burbujeador 1,

se llena previamente de etanol, en este caso las llaves 3 y 4 se abren y se mantiene cerrada la llave 5. Dicho efecto provocará vaporización de compuestos de carbón y oxígeno mediante el arrastre de vapor de gas de hidrógeno hacia la cámara de reacción.

En ambos casos el proceso de formación para el SRO y el SiOC, la salida de los gases después de reaccionar en la cámara de reacción, son alojados hacia la intemperie pasando a través de un manómetro (-75 cm Hg a 4 Kg/cm²) y el burbujeador 2 y la llave de tres vías (llave 6) que selecciona la salida a la intemperie cuando se realizan procesos o hacia la bomba de vacío (activado por la llave 7) en el caso de purgado en la cámara. Cabe mencionar que el purgado en la cámara de reacción se realiza antes de cada depósito, para garantizar el desalojamiento de oxígeno y evitar una reacción explosiva con el hidrógeno. Otro elemento importante es la función del burbujeador 2, llenado previamente de glicerina, esto para visualizar físicamente el flujo del gas en cuestión (H₂ o N₂) y detectar fugas en el sistema.

En la tabla 3.2 se describe el significado de la simbología usada en el diagrama de la tubería del reactor.

Tabla 3.2 Símbolos usados en el diagrama de la tubería.

| Simbología | Descripción | Simbología | Descripción |
|---|--------------------|--|----------------|
|  | Cámara de reacción |  | Flexómetro |
|  | Válvula de alivio |  | Unión T |
|  | Válvula de bola |  | Unión recta |
|  | Válvula de aguja |  | Manómetro |
|  | Burbujeador |  | Bomba de vacío |
|  | Tanque de gas | | |

Para la instalación de la tubería y múltiples conexiones que conforman el sistema HFCVD, las piezas usadas fueron en su mayoría de acero inoxidable de la marca Swagelock, debido a que la calidad de los productos de esta marca garantiza hermeticidad, ausencia de oxidación y un ambiente limpio en el sistema. En el **apéndice A**, se muestra a detalle cada pieza usada en la tubería así como las piezas que conforman el reactor y una lista de equipos y herramientas usadas para el maquinado y ensamble del sistema HFCVD.

La implementación física y el armado final del sistema HFCVD acorde al diagrama de la figura 3.4 es mostrado en la figura 3.5 b. Se puede observar que las llaves, manómetro, flujómetro y burbujeadores fueron colocados en la parte frontal para mayor facilidad de uso del equipo. La tubería y conexiones que une las piezas de la parte frontal fueron realizadas por la parte posterior como es observado en la figura 3.5 b. cabe mencionar que todas las partes y elementos que conforman la cámara de reacción fueron sometidas a un proceso de desengrasado mediante: Xileno, Acetona y Metanol y en agitación ultrasónica antes de ser usadas (ver **apéndice B**).

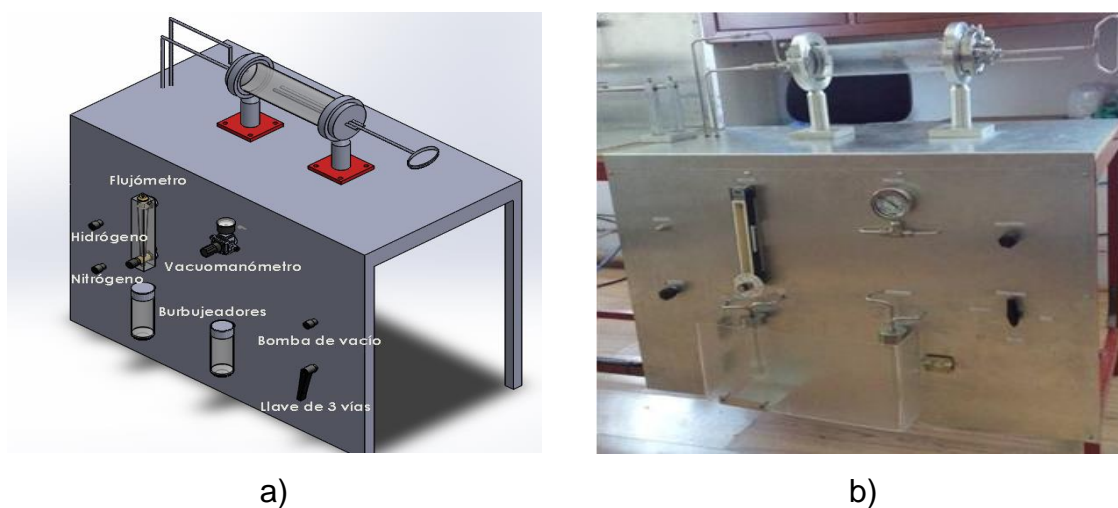


Figura 3.5 a) Diagrama en Solid Works **b)** Apariencia física del reactor HFCVD para depositar SiOC y SRO [a) Elaboración propia b) fotografía tomada en CIDS-BUAP].

3.1.2 Puesta a punto del reactor HFCVD

Una vez armado el sistema HFCVD, se hace una revisión para detectar fugas en la cámara de reacción o en la tubería en general. Para dicho propósito se presuriza el sistema hasta 0.5 Kg/cm^2 y se aplica un líquido detector de fugas (SNOOP) que es una solución especial para la detección de fugas de gases. Este líquido es aplicado en todas las uniones donde se realizó armado por ejemplo en llaves, en los conectores lineales, en las tapas del reactor, en los orificios de las entradas de la tapa desmontable y los lugares donde hay piezas soldadas. En caso de existir fugas, se notará burbujas pequeñas en el lugar donde se escape el gas. El asegurar que no haya fuga en el sistema es muy importante debido a que el hidrógeno atómico con el que trabajamos al mezclarse con el oxígeno es muy reactivo.

Después de revisar que el reactor no tenga fugas, se verifica que las varillas no hagan contacto con la tapa o entre ellas en el interior del reactor o que ambas estén en contacto con el porta-muestras (ya que este es de metal) y así evitar que se ocasione un corto o se dañe el variac.

3.2 Lavado de sustratos.

Para el depósito de las películas se ocuparon sustratos cortados de una oblea de silicio tipo P. Los sustratos fueron sometidos a una limpieza RCA para quitar la grasa y el óxido nativo.

Se ponen los sustratos en un vaso de precipitados, se vierte xileno y se pone en el equipo de ultrasonido durante 10 minutos. Pasado este tiempo se quita el vaso del ultrasonido y se pone el xileno en el contenedor de residuos de xileno.

En un vaso el cual ya contiene acetona se pasan los sustratos y se repite el procedimiento en el ultrasonido y al terminar se desecha la acetona. Y este paso se repite con el metanol. Después se meten los sustratos a una solución de HF al 10% durante 1 minuto (nota: esta solución se hace en un vaso de precipitados de plástico, ya que el cuarzo y el vidrio los disuelve). Se menciona más sobre lavado en el **apéndice B**

3.3 CONDICIONES EXPERIMENTALES

3.3.1 Caracterización de la temperatura del filamento

Una de las variables más importantes en los depósitos de películas en el reactor HFCVD es la temperatura, ya que se conoce que la disociación de la molécula de hidrógeno a 1750 °C es de 1.22×10^{-3} [39]. En reportes que emplearon esta técnica se usan temperaturas aproximadas a 2000 °C para garantizar mayor disociación, por esta razón es importante conocer la temperatura a la que llega el filamento dependiendo de la cantidad de voltaje que se le aplica y la temperatura de las zonas donde se lleva a cabo el depósito (superficie del sustrato).

Cuando se terminó el ensamblaje y montaje del reactor se le colocó un filamento comercial (marca OSRAM 500 watts, 120 volts), comenzando a depositar películas de SRO y el reactor en general no presentó ningún problema, pero cuando se empezó a incluir el vapor de etanol en el sistema para el depósito de películas de SiOC se observó que la corriente del filamento bajaba velozmente hasta fundir el filamento, ya que los vapores entrantes al sistema contienen C (carbono) y O (oxígeno) y esto provocó combustión en la superficie del filamento. La solución a este problema fue realizar filamentos más gruesos (0.5 mm) o resistentes que soportarán mayor tiempo de depósito a partir de alambre de tungsteno.

Normalmente para conocer la temperatura de un filamento indirectamente, se hace una relación de temperatura y resistividad del filamento de tungsteno [40]. Es decir se conoce que la resistividad del tungsteno varía en función de la temperatura, y esta depende del valor del voltaje que se le aplique. De este modo es adecuado hacer una aproximación indirecta, haciendo uso de la ley de Ohm. Para ello, se hace una variación del voltaje aplicado, midiendo indirectamente la resistividad del filamento, esta aproximación es adecuada y ha sido empleada en muchas tesis donde se sintetizan materiales semiconductores con la técnica HFCVD [41]. Como se mencionó este procedimiento funciona adecuadamente cuando se hace fluir hidrógeno únicamente a través de filamentos comerciales cuyo valor de resistencia eléctrica anda alrededor de 2 Ohms. En nuestro caso se utilizaron filamentos fabricados a partir de un alambre de tungsteno y tenía una desventaja de medir

una resistencia baja (0.1 Ohms). Por lo que el modelo usado en [5] para la determinación indirecta de la temperatura del filamento no se ajustaba adecuadamente.

Así, para determinar la temperatura del filamento en los procesos de formación de películas de SiOC, la calculamos indirectamente con el uso de un termopar. La mecánica para determinar la temperatura fue primeramente colocar un termopar sobre un sustrato a una distancia fija alejada del filamento de tungsteno comercial (5.5 mm) del cual se conocía el voltaje que se tenía que aplicar para lograr los 2000 °C. En este caso se midió la temperatura del termopar a la distancia fija (5.5 mm del filamento). La temperatura registrada a la que llegó en los 2 minutos que son el tiempo de depósito es de 700° C en esta zona que es en donde se encuentra la superficie del sustrato de las muestras depositadas.

Posteriormente se colocó el filamento fabricado, dejando el termopar sobre el sustrato a la misma distancia del filamento (5.5 mm). Posteriormente se aplicaron diferentes voltajes al filamento para determinar el voltaje necesario en el que el termopar sensaba la misma temperatura sobre el sustrato que el filamento comercial.

3.3.2 Cálculo del flujo real de los gases que entran al sistema.

De acuerdo al catálogo del flujómetro [42] usado para este sistema se cuenta con una tabla de conversión ya que este, está diseñado para medir flujos de aire y como los gases usados son “H” hidrógeno y “N” nitrógeno se realiza la conversión del flujo marcado en la escala del flujómetro al real de cada gas.

Los factores para cada uno de los gases se mencionan en la tabla 3.3:

Tabla 3.3 Factores de conversión de gases.

| Gas. | Factor. |
|-------------------|----------------|
| Hidrógeno. | 0.26 |
| Nitrógeno. | 0.98 |

Y la fórmula [42] para la conversión es:

$$\text{Aire equivalente} = \text{flujo marcado en la escala del flujómetro} * \text{factor}$$

Para tener la medida exacta de la cantidad de flujo de cada gas que pasa al sistema se hizo fluir el gas a partir de las vueltas que se dan a la perilla del flujómetro y tomando los datos que este marcaba, para después realizar la conversión a cada uno de los gases como se muestra en la tabla 3.4. Se hizo la determinación de todos los flujos posibles y se enmarca con amarillo los flujos usados para los depósitos. Se determinó también los flujos usados para el nitrógeno aunque no es tan importante ya que se usa solo para el purgado del sistema y no es crucial la cantidad que fluya en este proceso. Los flujos de H₂ usados en los procesos de formación de películas SRO y SiOC son enmarcados en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Escala de flujo usados en el reactor.

| Vueltas | Flujo marcado de nitrógeno en flujómetro (sccm) | Flujo real de nitrógeno (sccm) | Flujo marcado de hidrógeno en flujómetro (sccm) | Flujo real de hidrógeno (sccm) |
|---------|---|--------------------------------|---|--------------------------------|
| 0.25 | 105 | 102.9 | 60 | 15.6 |
| 0.5 | 210 | 205.8 | 120 | 31.2 |
| 0.75 | 315 | 308.7 | 180 | 46.8 |
| 1 | 420 | 411.6 | 240 | 62.4 |
| 1.25 | 525 | 514.5 | 300 | 78 |
| 1.5 | 630 | 617.4 | 360 | 93.6 |
| 1.75 | 735 | 720.3 | 420 | 109.2 |
| 2 | 840 | 823.2 | 480 | 124.8 |
| 2.25 | 945 | 926.1 | 540 | 140.4 |
| 2.5 | 1050 | 1029 | 600 | 156 |
| 2.75 | 1155 | 1131.9 | 660 | 171.6 |
| 3 | 1260 | 1234.8 | 720 | 187.2 |
| 3.25 | 1365 | 1337.7 | 780 | 202.8 |

| | | | | |
|-------------|------|--------|------|-------|
| 3.5 | 1470 | 1440.6 | 840 | 218.4 |
| 3.75 | 1575 | 1543.5 | 900 | 234 |
| 4 | 1680 | 1646.4 | 960 | 249.6 |
| 4.25 | 1785 | 1749.3 | 1020 | 265.2 |

Como el etanol es arrastrado por el hidrógeno durante el tiempo de depósitos, se determinó la cantidad de vapor de etanol que ingresa al sistema por cada flujo de hidrógeno que se está inyectando a la cámara de reacción.

El flujo de vapor de un solvente orgánico dentro de un reactor depende de su presión de vapor y del flujo del gas de arrastre, usando la siguiente fórmula se obtiene el flujo real vapor de etanol que entra al sistema HFCVD durante los depósitos [43].

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

La tabla 3.5 muestra las presiones de vapor de etanol [44] a determinadas temperaturas.

Tabla 3.5 Presiones de vapor del etanol.

| P (mm Hg) | T (°C) |
|------------------|---------------|
| 1 | -31.3 |
| 5 | -12 |
| 10 | -2.3 |
| 20 | 8 |
| 40 | 19 |
| 60 | 26 |
| 100 | 34.9 |
| 200 | 48.4 |
| 400 | 63.5 |
| 760 | 78.4 |

A partir de los datos de la tabla anterior obtenemos el gráfico de presión de vapor de etanol Vs temperatura (figura 3.5) y con el gráfico obtenemos una ecuación para calcular la temperatura que se requiere.

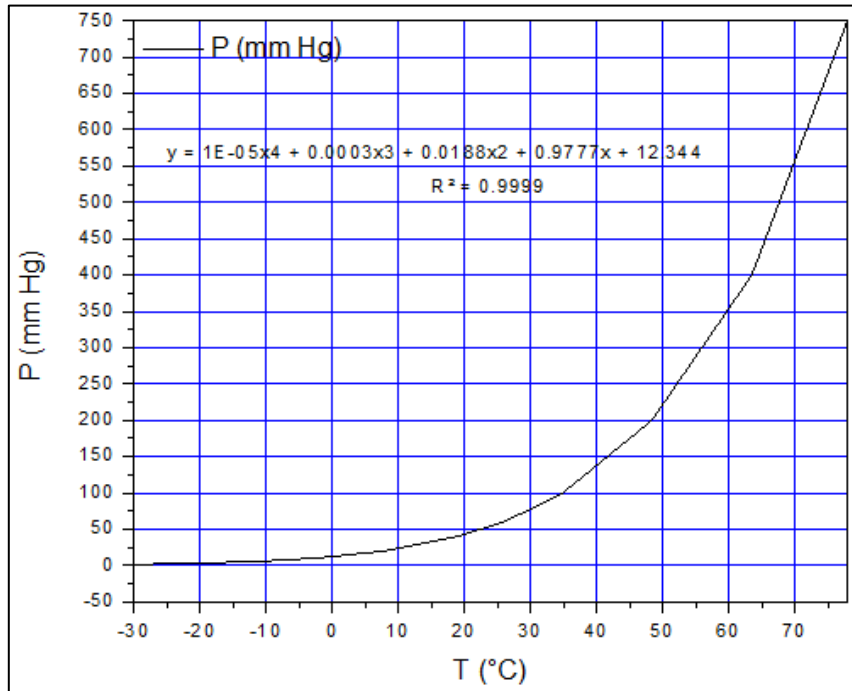


Figura 3.5 Gráfica presión de vapor de etanol Vs temperatura [Elaboración propia].

De ahí se obtiene la siguiente ecuación:

$$y = 1E - 05x^4 + 0.0003x^3 + 0.0188x^2 + 0.9777x + 12.344$$

Obteniendo así el resultado de 58.82 mm Hg para una temperatura de 25 °C que es la temperatura ambiente a la que se encuentra el etanol en el burbujeador.

La siguiente tabla 3.6 muestra la cantidad de etanol que entra al sistema con cada uno de los flujos de hidrógeno que se ocupan para el depósito de películas de SiOC, enmarcando en amarillo el vapor de etanol que entra a la cámara de reacción.

Tabla 3.6 Flujos de vapor de etanol usados en los depósitos.

| Vueltas | Flujo de hidrógeno (sccm) | flujo de vapor de etanol (sccm) |
|----------------|----------------------------------|--|
| 0.25 | 15.6 | 1.31 |
| 0.5 | 31.2 | 2.62 |
| 0.75 | 46.8 | 3.93 |
| 1 | 62.4 | 5.23 |
| 1.25 | 78 | 6.54 |
| 1.5 | 93.6 | 7.85 |
| 1.75 | 109.2 | 9.16 |
| 2 | 124.8 | 10.47 |
| 2.25 | 140.4 | 11.78 |
| 2.5 | 156 | 13.09 |
| 2.75 | 171.6 | 14.40 |
| 3 | 187.2 | 15.70 |
| 3.25 | 202.8 | 17.01 |
| 3.5 | 218.4 | 18.32 |
| 3.75 | 234 | 19.63 |
| 4 | 249.6 | 20.94 |
| 4.25 | 265.2 | 22.25 |

3.3.3 Condiciones de depósitos.

Los experimentos se realizaron haciendo modificaciones iniciales de flujo, voltaje, tiempo y distancias entre filamento-fuente y entre fuente-sustrato. Se encontró que se obtenían mejores depósitos en fotoluminiscencia usando los parámetros listados en la tabla 3.7.

Tabla 3.7 Parámetros fijos de las condiciones de depósitos de películas de SiOC

| Parámetro. | Medida. |
|------------------------------------|----------------------|
| Distancia Filamento-Fuente | 1.5 mm |
| Distancia Fuente-Sustrato | 2 mm |
| Temperatura del sustrato | 800 °C |
| Temperatura en el filamento | 2000 °C |
| Voltaje | 13 volts |
| Corriente | 28 amperes |
| Tiempo | 120 segundos (2 min) |

En la figura 3.6 se hace una representación esquemática de los parámetros de distancias a los que se trabaja en el reactor.

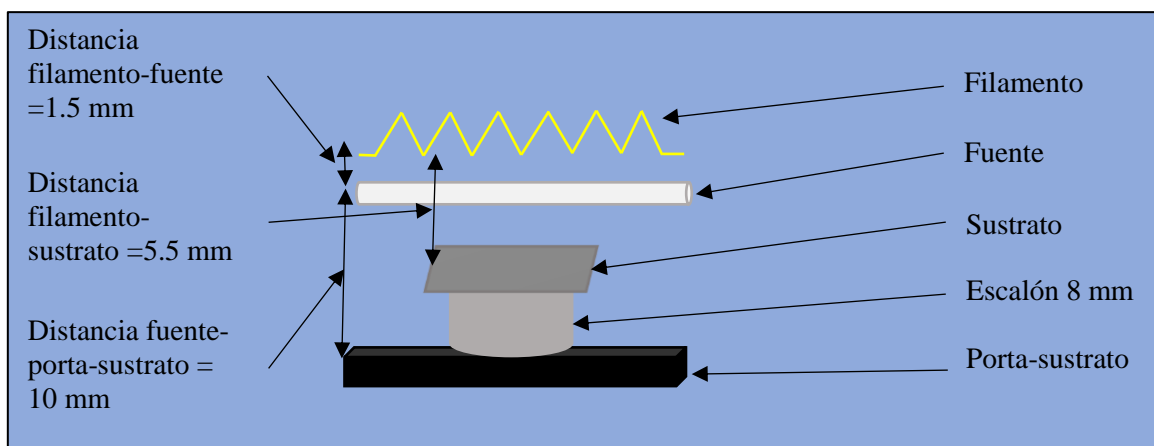


Figura 3.6 Representación esquemática con distancias de filamento, fuente y sustrato en el sistema [Elaboración propia].

3.3.4 Procedimiento para realizar depósitos de SRO.

Primero se abre la tapa desmontable del reactor y se coloca sobre una superficie donde se pueda trabajar en ella. Se monta la fuente y el sustrato (el sustrato va sobre un escalón para modificar la distancia entre el filamento y el sustrato) y se coloca la tapa desmontable de nuevo en su lugar cuidando que no se valla a caer el montaje (ver apéndice C).

Posteriormente se realiza el purgado del sistema que consta de los siguientes pasos:

- Llevar a vacío el sistema hasta una presión de -60 mm Hg.
- Introducir nitrógeno al sistema hasta 0.5 kg/cm².
- Abrir el vacío hasta -60 mm Hg y después introducir nitrógeno hasta 0.5 kg/cm² y llevar a vacío nuevamente hasta -60 mm Hg.

Después se empieza a hacer fluir hidrógeno y cuando el manómetro marca 0 “cero” se abre la llave de 3 vías a la posición de intemperie para que solo fluya el hidrógeno. Posteriormente se enciende el variac aplicando el voltaje correspondiente al filamento. Pasado el tiempo de depósito se apaga el variac, se cierra el flujo de hidrógeno y se cierra la llave de 3 vías. Se espera a que se enfríe un poco el sistema (4 minutos aproximadamente) y se puede abrir para sacar la muestra.

3.3.5 Procedimiento para realizar depósitos de C.

Para este procedimiento el montaje del sistema varia en que solo se coloca el sustrato dentro del sistema ajustando la distancia con un escalón, y para este no hay montaje de fuente. Se realiza el purgado como el realizado en los depósitos de SRO mencionado anteriormente. Sin embargo para el depósito de C, se abren las llaves que controlan el acceso al burbujeador 1 que contiene etanol, el cual es arrastrado en forma de vapor por el hidrógeno durante 5 minutos dentro del sistema. Se enciende el variac a un voltaje de 13 volts. Pasando el tiempo de depósito se apaga el variac, se cierra el flujo de hidrógeno, se cierran las llaves de acceso al burbujeador de etanol y se cierra la llave de 3 vías. Finalmente se espera a que se enfríe un poco el sistema (4 minutos aproximadamente) y se puede abrir para sacar la muestra (ver apéndice C).

3.3.6 Procedimiento para realizar depósitos de SiOC.

Los depósitos de SiOC son una combinación de los casos anteriores, el de SRO y el de C. Primero se coloca la fuente de cuarzo y el sustrato en el sistema respetando los parámetros de la tabla 3.7.

Se hace el purgado normal y el demás procedimiento que se realiza para los depósitos de C. En este caso la diferencia es la inclusión de la fuente de cuarzo que proporciona los compuestos de silicio necesarios para la formación de las películas de SiOC (ver apéndice C).

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización; FTIR, FL y XPS. Demostrando por dichas técnicas ópticas y estructurales la obtención de películas SiOC por la técnica HFCVD.

Para ello se realizaron diferentes depósitos de SiOC y SRO, variando en ambos casos el flujo de hidrógeno en un intervalo de 62 sccm a 249 sccm. El objeto de usar diferentes flujos de hidrógeno en los procesos de formación de las películas SRO y SiOC, fue para modificar las propiedades estructurales de las películas en cuanto su composición atómica y con ello encontrar las condiciones idóneas en las propiedades fotoluminiscentes. Para dicho efecto se usaron 4 flujos de hidrógeno manteniendo constantes los demás parámetros de crecimiento (ver tabla 3.7 del capítulo 3).

De esta forma, las muestras fueron etiquetadas en función del flujo de hidrógeno como B1 (62 sccm), B2 (124 sccm), B3 (187 sccm), B4 (249 sccm) para el caso de las muestras de SRO y V1 (162 sccm), V2 (124 sccm), V3 (187 sccm), V4 (249 sccm) para las muestras de SiOC, como se muestra en la tabla 4.1.

Para demostrar la existencia de compuestos de carbono, esenciales para el crecimiento de las películas de SiOC, una muestra de carbón (C) fue depositada a partir de la evaporación de etanol; dicho proceso sin fuente de cuarzo dentro de la cámara de reacción. La muestra de carbón fue depositada usando un flujo de 124 sccm y sirvió de comparación con las muestras de SRO y SiOC.

En la tabla 4.1 se enlista la cantidad de vapor de etanol generado para la obtención de las películas de C y SiOC en función del hidrógeno que entra a la cámara de reacción. Así mismo se enlistan las concentraciones de los elementos en porcentajes atómicos (%at.) del Si, C y O en las películas de SiOC y SRO (B2) determinadas por XPS y también los datos de espesor de cada película.

Para las demás concentraciones atómicas de las películas de SRO (B1, B3 y B4) no se esperan cambios importantes en composición, ya que se ha estudiado que la cantidad de silicio y oxígeno se modifica cuando se varía la distancia de fuente-

sustrato, en este caso dicha distancia se mantuvo constante siendo la única variante el flujo de hidrógeno que modifica solo la cantidad de enlaces Si-O presentes en las películas de SRO.

Tabla 4.1 Condiciones experimentales y concentraciones atómicas de Si, C y O de películas de SRO, SiOC y C obtenidas por HFCVD.

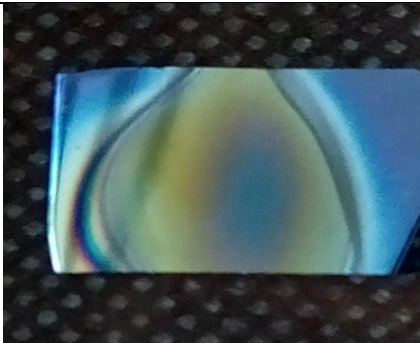

| Compuesto | Nombre de la Muestra | Flujo de Hidrógeno (sccm) | Vapor de Etanol (sccm) | Formula Química | Si %at. | C %at. | O %at. | Espesor (μm) |
|-----------|----------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------------------|---------|--------|--------|---------------------------|
| SRO | "B1" | 62 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 14.0 |
| | "B2" | 124 | ----- | $\text{SiO}_{x=1.0}$ | 49.7 | ----- | 49.9 | 6.8 |
| | "B3" | 187 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 7.6 |
| | "B4" | 249 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 11.4 |
| SiOC | "V1" | 62 | 5.2 | $\text{SiO}_{x=2.1}\text{C}_{y=0.4}$ | 41.6 | 7.8 | 50.6 | 11 |
| | "V2" | 124 | 10.4 | $\text{SiO}_{x=2.4}\text{C}_{y=0.2}$ | 40.4 | 3.8 | 55.8 | 3.9 |
| | "V3" | 187 | 15.7 | $\text{SiO}_{x=2.2}\text{C}_{y=0.35}$ | 42.2 | 6.2 | 51.6 | 7.5 |
| | "V4" | 249 | 20.9 | $\text{SiO}_{x=2.0}\text{C}_{y=0.5}$ | 41.5 | 9.3 | 49.2 | 7.0 |
| C | C | 124 | 10.4 | C | ----- | ----- | ----- | ----- |

En la tabla 4.2 se muestran fotografías reales de las películas SRO (B2) y SiOC (V2). En estas imágenes se observa que el área de depósito es más grande que el tamaño del sustrato; por lo que se está desperdiciando una cantidad de la película por cortar los sustratos de ese tamaño. La apariencia de las películas es homogénea por el centro y periferia interna del depósito, sin embargo en las orillas de esta se ve un arcoíris de colores debido a los diferentes espesores de la película en esa zona. Este efecto es una peculiaridad de las películas obtenidas por la técnica HFCVD, lo cual puede ser explicado a que los depósitos se realizan a presión atmosférica y no a baja presión usando sistemas de alto vacío (1×10^{-6} torr), lo que debería mejorar la homogeneidad de los depósitos.

Se realizaron mediciones por perfilometría para medir el espesor de las películas encontrando espesores máximos en el centro con un promedio de $6.8 \mu\text{m}$ y $3.9 \mu\text{m}$

para las muestras de SRO (B2) y SiOC (V2) respectivamente. Se puede determinar la alta razón de depósito en corto tiempo, una característica de la técnica HFCVD. Los espesores de las demás muestras son colocados en la tabla 4.1. Se observa una tendencia en el incremento del espesor en las muestras de B2 a B4 y V2 a V4. Dicha tendencia no se cumple para las muestras B1 y V1, lo cual será importante analizar a detalle dicho comportamiento en el futuro.

Tabla 4.2 Fotografías de las películas a) SRO muestra B2 y b) SiOC muestra V2.

| Fotografía. | Características. |
|---|---|
|  | <p>Dimensiones del sustrato: 1.2 cm x 1.6 cm</p> <p>Dimensiones de la película: 1.3 cm x 1.6 cm aproximadamente en forma de semi-oval</p> |
|  | <p>Dimensiones del sustrato: 1.2 cm x 1.3 cm</p> <p>Dimensiones de la película: 1.2 cm x 1.5 cm aproximadamente en forma de oval</p> |

4.1 RESULTADOS OBTENIDOS POR XPS

Para tener evidencia de la obtención de SiOC por la técnica HFCVD, se empleó la técnica de caracterización por XPS. Como se mencionó, dicha técnica nos proporciona información cualitativa y cuantitativa de los compuestos que conforma determinado material. Una ventaja de esta técnica es que el análisis químico puede ser superficial o en profundidad. El análisis en profundidad se realiza para determinar concentración atómica de los materiales a diferentes profundidades de erosionado (nm) o tiempo de decapado (nm). Para determinar la composición atómica de los elementos que conforman las películas de SRO y SiOC las mediciones de XPS fueron realizados mediante un Thermo Sientific XPS Escalab 250Xi.

En la figura 4.1 se presentan los gráficos de los perfiles de concentración atómica (porcentaje atómico %at.) en profundidad de los compuestos C, O y Si, obtenidos por XPS en las películas de SRO (B2) y SiOC (V2) ambas con un flujo de 124 sccm, depositadas bajo las mismas condiciones de depósito.

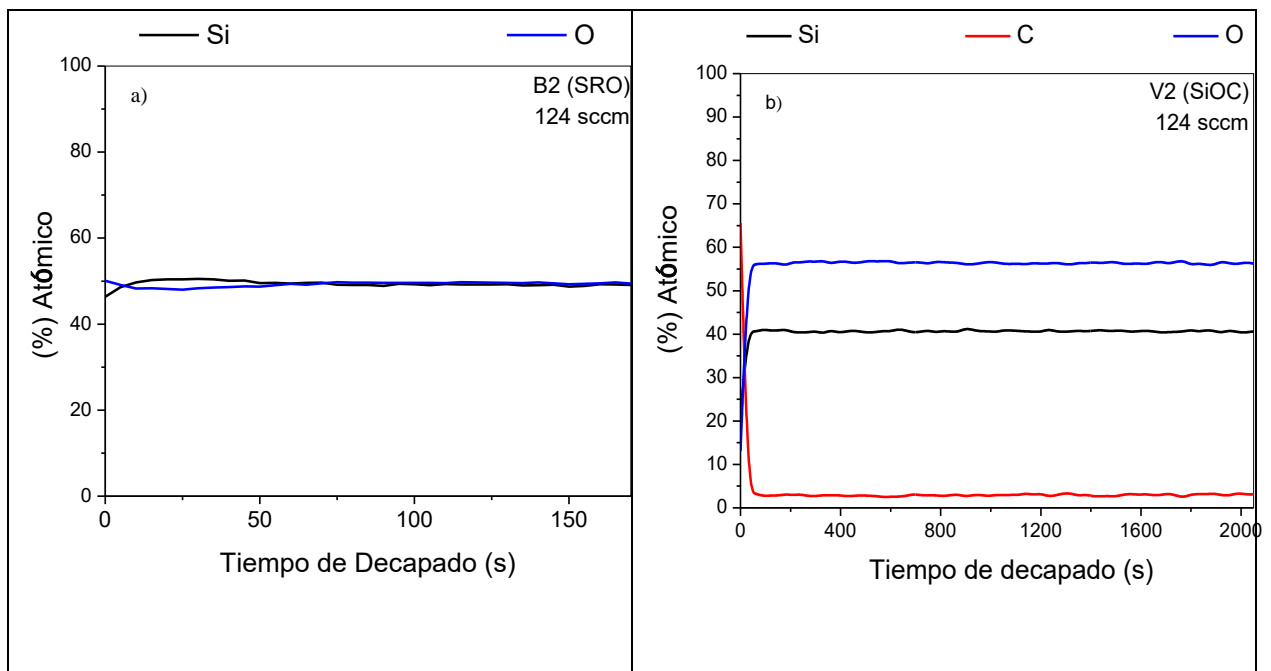


Figura 4.1 Perfiles de concentración atómica en profundidad obtenidos por XPS de películas de a) SRO (B2) y b) SiOC (V2) depositadas con un flujo de 124 sccm.

A partir de los datos de la concentración atómica en profundidad como los mostrados en la figura 4.1, se calcularon las concentraciones atómicas de los elementos. Para la muestra de SRO (B2) se obtiene una composición atómica promedio de Si≈49.65 %at. y O≈49.85 %at, es decir un exceso de silicio del 16.3 % at y una concentración $x(O/Si)=1.0$, respecto al SiO₂ (Si≈33.33 %at., O≈66.66 %at.). Dicha concentración de silicio en una película de SRO representa un alto contenido de silicio y típicamente presentan emisión en la región rojo-infrarrojo después de ser tratada térmicamente [45]. Dicho efecto se corrobora más adelante en las mediciones de fotoluminiscencia de las películas de SRO.

Para la muestra SiOC (V2) mostrada en la figura 4.1 b), se obtuvieron concentraciones atómicas promedio de Si≈40.4 %at., C≈3.8 %at. y O≈55.8 %at.. De esta forma se demuestra la incorporación de carbono en la muestra SiOC con flujo de 124 sccm (V2).

Los perfiles de concentración para las muestras V1 (62 sccm), V3 (187 sccm) y V4 (249 sccm) también fueron medidos por XPS. Dichos datos calculados y obtenidos de los perfiles de concentración atómica (no mostrados aquí) son colocados en la tabla 4.1 Se puede observar un incremento lineal en las concentraciones de carbono para las muestras V2, V3 y V4 conforme el flujo de hidrógeno incrementa. En el caso de la muestra V1, no se observó dicha tendencia por lo que pudo ser un error experimental a la hora de realizar el proceso.

Los datos de composición atómica O, C y Si (%at.) mostrados en la tabla 4.1 para las muestras V2, V3 y V4 fueron graficados y mostrados en la figura 4.2.

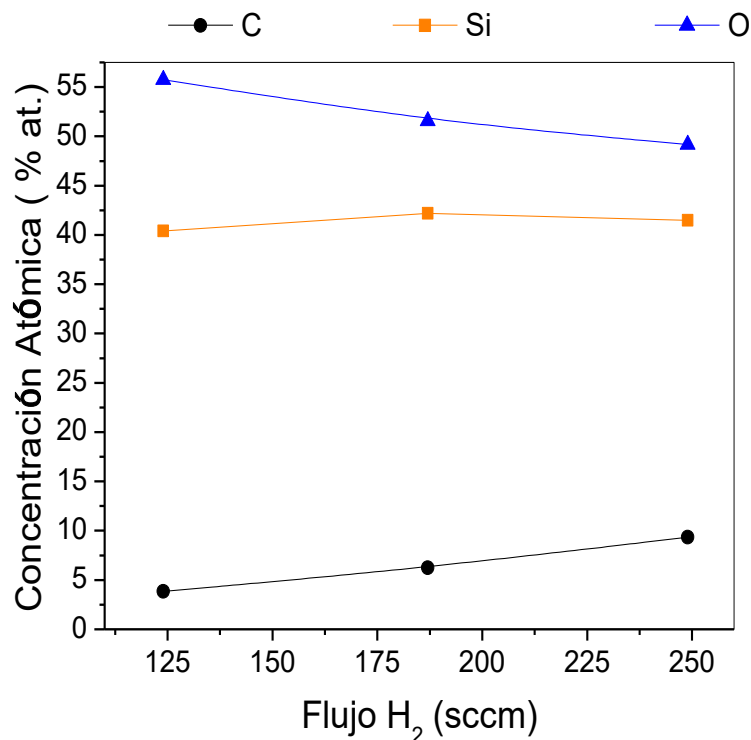


Figura 4.2 Gráfica de concentración atómica de C, O y Si en función del flujo de H₂ aplicado.

En la figura 4.2 se puede observar un aumento en la composición atómica de carbono y una disminución en la concentración de oxígeno conforme el flujo de H₂ incrementa lo cual es de esperarse. La composición alta de oxígeno presente en las muestras de SiOC se debe a la fuente de cuarzo y a la composición atómica del etanol que contiene oxígeno. Se puede observar que la composición atómica del silicio no se ve afectada de manera considerable con el incremento en el flujo de H₂, lo cual es de esperarse ya que la fuente solida de cuarzo siempre nos proporciona la misma cantidad de átomos de silicio para la formación de las películas de SiOC y además la temperatura del sustrato siempre fue la constante (800 °C).

De esta manera queda demostrada la incorporación de carbono y la obtención de películas de SiOC, con concentraciones bajas de carbono menores a un 9.3 %at. De hecho en la literatura se han reportado tres diferentes clases en la cual el SiOC puede sintetizarse definido por su composición: SiC-like ([O] < 5 %at.), Si-C-O, y SiO₂-like ([C] < 5 %at.) [24]. Por lo que en el caso de las películas de SiOC

depositadas por HFCVD tienden a adquirir características tipo SiO₂ por el bajo contenido de carbono. En general para las mediciones por FL, las muestras de SiOC con bajo contenido de carbono presentan mejor respuesta en intensidad fotoluminiscente que las que tienen alto contenido de carbono.

Para los subíndices x, y en la fórmula SiO_xC_y, dichos coeficientes se determinaron a partir de las composiciones atómicas Si, O, C (%at.) y tomando en cuenta el peso molecular de los compuestos. La fórmula de estequiometría de las películas de SiO_xC_y se determinó para cada flujo y las fórmulas quedaron expresadas como lo muestra la tabla 4.1.

4.2 RESULTADOS OBTENIDOS POR FTIR

Para evidenciar la formación de las películas de SiOC a partir de sus enlaces moleculares; las muestras de Carbón, SRO y SiOC depositadas con flujo de 124 sccm fueron comparadas y analizadas por la técnica FTIR. Para dicho propósito, se usó un espectrómetro Bruker Vector 22, con un intervalo de medición de 400 a 4000 cm⁻¹, así mismo un láser de 633 nm y 2mW es usado para excitar la muestra. Como se sabe, FTIR es una técnica no destructiva que determina los enlaces moleculares mediante vibración de las moléculas en función del número de onda y la radiación infrarroja. Para las muestras de C, SRO y SiOC depositadas por HFCVD, los espectros de FTIR son mostrados en la figura 4.3.

Dichas muestras corresponden a las muestras C, SRO (B2) y SiOC (V2) todas obtenidas con un flujo de 124 sccm.

El espectro FTIR de la película de carbono (C) mostrada en la figura 4.3, presenta tres bandas de absorción localizados alrededor de 615, 800 y 1100 cm⁻¹ correspondientes a enlaces SiH₃, SiC y Si-O-Si respectivamente [46, 24, 54].

Dichos enlaces asociados de acuerdo a la composición del etanol (CH₃CH₂OH), el cual es arrastrado en forma de gas por el hidrógeno molecular reaccionando dichos compuestos sobre el sustrato. De esta forma es probable la reacción y formación de estos enlaces sobre el sustrato, promovidos por la temperatura proporcionada

por el filamento de tungsteno. La presencia de silicio en las películas de carbón, puede ser atribuido a la reacción del sustrato con los compuestos de oxígeno, dando como resultado la formación de enlaces SiC y Si-O-Si.

Para el espectro FTIR de la película SRO mostrada en la figura 4.3, tres bandas principales atribuidas a enlaces Si-O-Si, con modos de vibración balanceo, flexión y tensión fueron localizados alrededor de 460, 800 y 1100 cm^{-1} respectivamente [47]. Adicionalmente un enlace Si-H con modo de vibración de meneado de pequeña intensidad es observado en 880 cm^{-1} debido a la presencia de hidrógeno, dicho enlace es característico en las películas SRO depositadas por HFCVD [47].

Es importante notar que la intensidad del pico alrededor de 1100 cm^{-1} , es de mayor intensidad respecto a la muestra de carbono. En este caso la fuente de cuarzo atacada por el hidrógeno atómico proporciona átomos de oxígeno y silicio suficientes para la formación preferencial de enlaces Si-O-Si.

El hombro que se encuentra en el intervalo de 1175 cm^{-1} con un corrimiento a casi 1210 cm^{-1} está asociado para el SRO a enlaces Si-O₂-Si₂ con modos de vibración de tensión asimétrico LO [50, 7]. En el caso del hombro que aparece alrededor de 1175-1200 cm^{-1} en las películas de SiOC, dicho enlace está asociado a los enlaces Si-O-Si con modo de vibración de tensión asimétrico LO [9]. A detalle estos enlaces que conforman el hombro en las películas de SRO y SiOC, son discutidos más adelante.

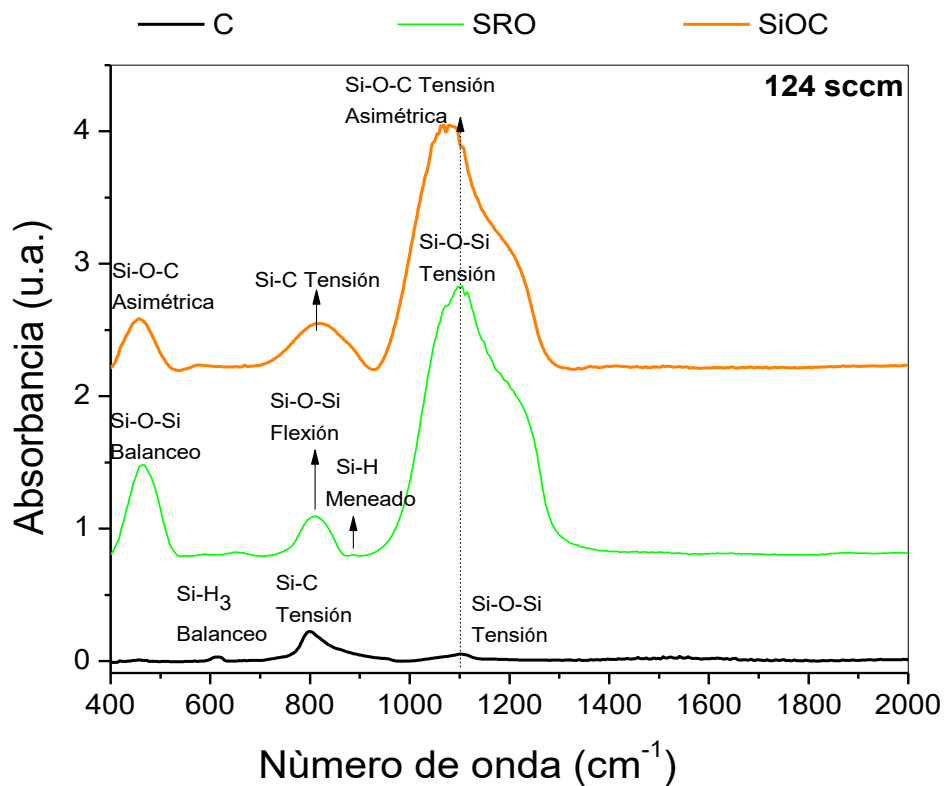


Figura 4.3 Espectros FTIR de muestras de C, SRO y SiOC depositadas por HFCVD con flujo de 124 sccm.

Cabe mencionar que las muestras de SRO obtenidas por HFCVD, previamente fueron sometidas a un proceso de recocido térmico a 1100 °C en ambiente de nitrógeno. Se ha reportado que este proceso mejora sus propiedades fotoluminiscentes, ya que sin tratamiento térmico las muestras de SRO presentan una débil emisión [21]. El espectro FTIR de la película de SRO mostrado en la figura 4.3 corresponde a una muestra recién depositada, es decir sin tratamiento térmico. Para nuestro propósito de análisis en FTIR, las muestras con recocido térmico son analizadas más adelante.

Para el espectro de la muestra de SiOC obtenida por HFCVD (figura 4.3), se pueden observar tres bandas principales como en el caso de las muestras SRO, dicho efecto podría explicarse debido al bajo contenido de carbono tendiendo las características de películas de SiOC del tipo SiO₂. A pesar de ello existen algunas diferencias que demuestran la incorporación de carbono en las películas de SiOC

como; la diferencia en la anchura de la banda alrededor de 825 cm^{-1} y la posición de la banda de mayor intensidad localizado en 1078 cm^{-1} , este tipo de comportamiento ha sido obtenido por otros autores en la literatura [24]. Así, para la muestra V2, se asignaron bandas características del SiOC, localizados alrededor de 470 , 825 y 1060 cm^{-1} correspondientes a enlaces Si-O-C, Si-C y Si-O-C con modos de vibración asimétrico, simétrico de tensión y asimétrico de tensión respectivamente [46, 24].

Se puede observar (figura 4.3) que la intensidad del pico situado alrededor de 825 cm^{-1} en el espectro de SiOC es mayor en amplitud y anchura en comparación con el SRO, esto debido a la incorporación del carbono.

El efecto de modificar la incorporación de carbono en las películas de SiOC fue estudiado en función del flujo aplicado, el cual al ser modificado se espera un cambio en la cantidad de carbono presente en las películas de SiOC como lo demuestran los resultados de XPS. En la figura 4.4, se muestran los espectros de FTIR de las muestras de SiOC para diferentes flujos aplicados. Dichos espectros FTIR son similares a los obtenidos por otros autores [48] cuando las películas de SiOC presentan un bajo contenido de carbón $C < 10\%$ at.

Para todos los flujos aplicados, los espectros FTIR presentan tres bandas características Si-O-C alrededor de 460 , 825 y $1055\text{-}1072\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a las vibraciones asimétrica (Si-O-C), tensión (Si-C) y asimétrica de tensión (Si-O-C) respectivamente [46]. Un efecto importante es observado en el cambio de posición en número de onda del pico de máxima intensidad; Si-O-C asimétrico de tensión. El cual cambia su posición de $1055\text{-}1072\text{ cm}^{-1}$, dicho corrimiento es asociado al incremento en contenido de compuestos Si-O debido al alto flujo de hidrogeno que interacciona con la fuente de cuarzo y al bajo contenido de carbono en las películas de SiOC, que hace que el pico máximo de tensión se limite a cierta posición a comparación del pico de tensión del SRO (1089 cm^{-1}), este tipo de comportamiento he sido reportado en algunos trabajos haciendo un incremento de oxígeno en las películas de SiOC [49].

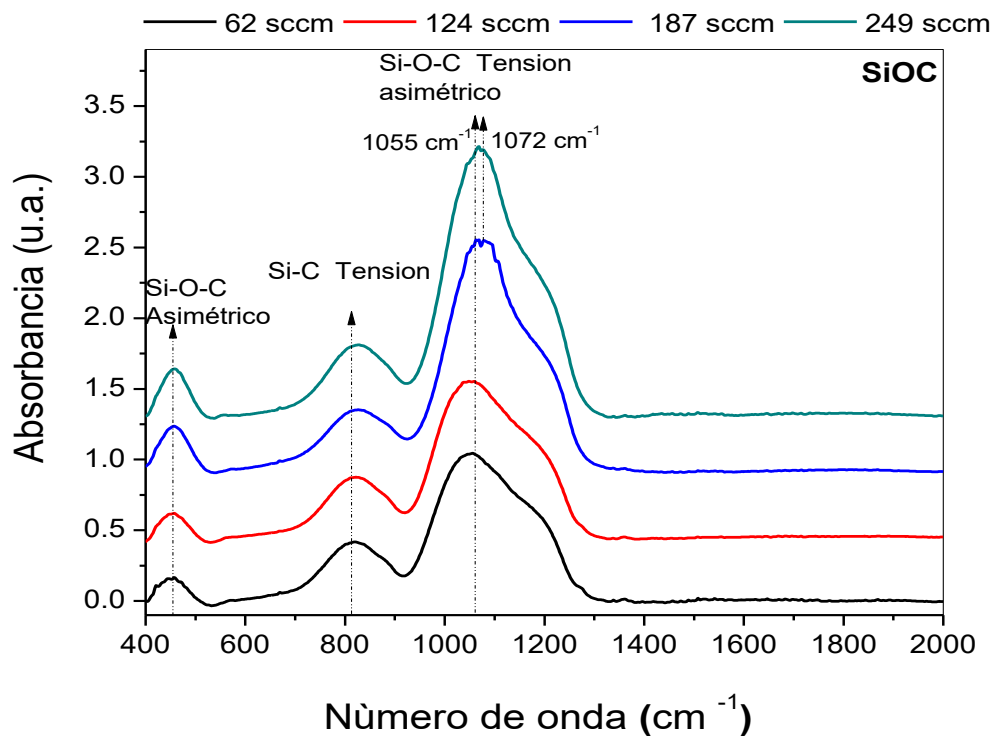


Figura 4.4 Espectros FTIR de muestras de SiOC depositadas por HFCVD variando el flujo de hidrógeno desde 62 a 249 sccm.

Para un mejor análisis de las películas de SiOC se realizaron deconvoluciones de las bandas ubicadas en 800 cm^{-1} y en 1070 cm^{-1} para corroborar que es lo que sucede con respecto a cada pico al incrementar el flujo. Las deconvoluciones de las 4 muestras tienen similitud y una tendencia de corrimiento hacia números de onda mayores.

En la tabla 4.3 presenta los resultados de las deconvoluciones de las bandas alrededor de 825 cm^{-1} y 1070 cm^{-1} ajustada a 2 bandas con intervalo de análisis de $680\text{-}920\text{ cm}^{-1}$ y $920\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ respectivamente .

Así mismo, datos del área, amplitud media de la de la curva y el ajuste de la curva son listados.

Tabla 4.3 Datos de las deconvoluciones realizadas a películas de SiOC.

| Muestra | Flujo (sccm) | Deconvolución 1 (cm ⁻¹) | Área 1 | FWHM 1 | Deconvolución 2 (cm ⁻¹) | Área 2 | FWHM 2 | Ajuste r ² |
|---|--------------|-------------------------------------|--------|--------|-------------------------------------|--------|--------|-----------------------|
| Deconvoluciones de la banda de 815 con intervalo de 680 – 920 cm⁻¹ | | | | | | | | |
| V1 | 62 | 813.93 | 34.67 | 113.35 | 875.24 | 0.61 | 37.62 | 0.992 |
| V2 | 124 | 813.68 | 35.07 | 111.4 | 867.92 | 1.76 | 59.12 | 0.993 |
| V3 | 187 | 815.39 | 30.55 | 110.42 | 871.82 | 1.87 | 54.72 | 0.996 |
| V4 | 249 | 316.86 | 39.88 | 111.7 | 873.29 | 1.75 | 60.09 | 0.994 |
| Deconvoluciones de la banda de 1050-1078 con intervalo de 920 - 1320 cm⁻¹ | | | | | | | | |
| V1 | 62 | 1048.4 | 127.48 | 132.01 | 1174.1 | 66.88 | 112.89 | 0.990 |
| V2 | 124 | 1051.3 | 145.69 | 137.78 | 1177.0 | 66.00 | 112.86 | 0.989 |
| V3 | 187 | 1070.8 | 208.40 | 132.65 | 1192.8 | 64.64 | 96.00 | 0.994 |
| V4 | 249 | 1071.4 | 250.48 | 138.51 | 1194.0 | 74.74 | 104.07 | 0.990 |

A partir de los resultados de la tabla 4.3, se pueden observar el ajuste a 2 deconvoluciones para la banda de 825 cm⁻¹, dando como resultado 2 bandas situados alrededor de 813-816 cm⁻¹ y 867-875 cm⁻¹, característicos de los enlaces Si-C y Si-H respectivamente. Se puede observar que el área de la curva de la deconvolución 1 (813-816 cm⁻¹), incrementa conforme el flujo incrementa, lo que es de esperarse ya que es debido al incremento en el contenido de carbón en las películas de SiOC. Dicha banda es graficada y mostrada en la figura 4.5, donde se observa un ligero corrimiento al altos números de onda.

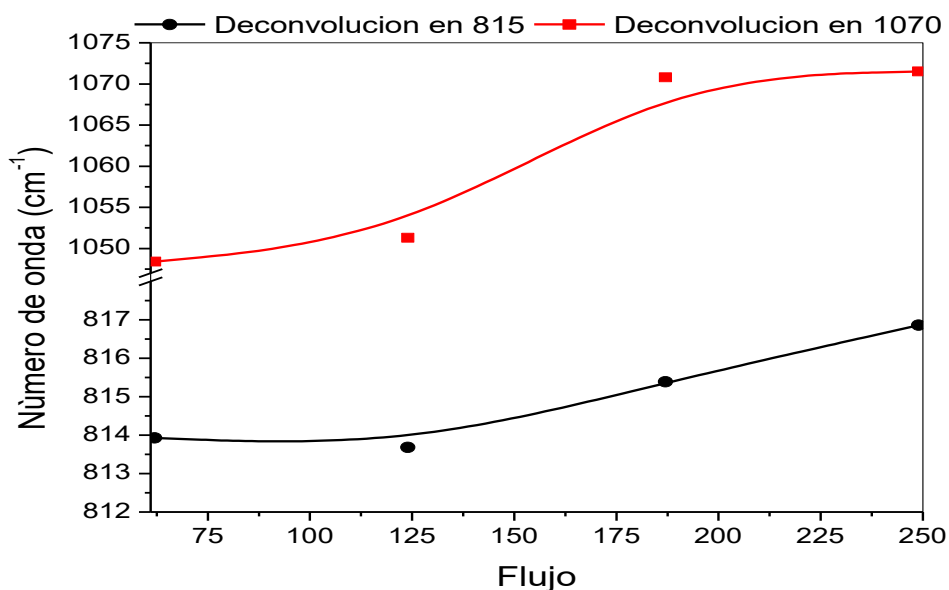


Figura 4.5 Numero de onda VS flujo de las deconvoluciones principales en 815 y en 1070 cm⁻¹.

Para la banda del pico principal (1070 cm^{-1}), se ajustó a 2 deconvoluciones que se corren de $1048\text{-}1071\text{ cm}^{-1}$ y $1174\text{-}1194\text{ cm}^{-1}$, asociados a los enlaces Si-O-C y Si-O₂Si₂ respectivamente. El corrimiento de las bandas máximas deconvolucionadas en el intervalo de $1048\text{-}1071\text{ cm}^{-1}$ es mostrado en la figura 4.5. Se observa claramente el corrimiento a altos números de onda conforme el flujo de hidrógeno incrementa, lo cual es de esperarse debido al incremento en la cantidad de enlaces Si-O y al bajo contenido de carbono. De esta información podríamos argumentar que el corrimiento del pico principal en las películas de SiOC tiende a correrse como máximo a 1071 cm^{-1} con un máximo flujo (249 sccm), a diferencia del pico principal en las películas SRO que como máximo tiende a correrse a 1084 cm^{-1} para un flujo de 249 sccm. Dicho efecto es debido a la cantidad de enlaces Si-O-Si presentes en las películas, en este caso mayor cantidad de enlaces en las películas SRO que en las películas de SiOC debido a la presencia de carbono. En la figura 4.6 a se puede observar las deconvoluciones de las muestras V4 y B4 correspondientes a muestras de SRO y SiOC con flujo de 249 sccm.

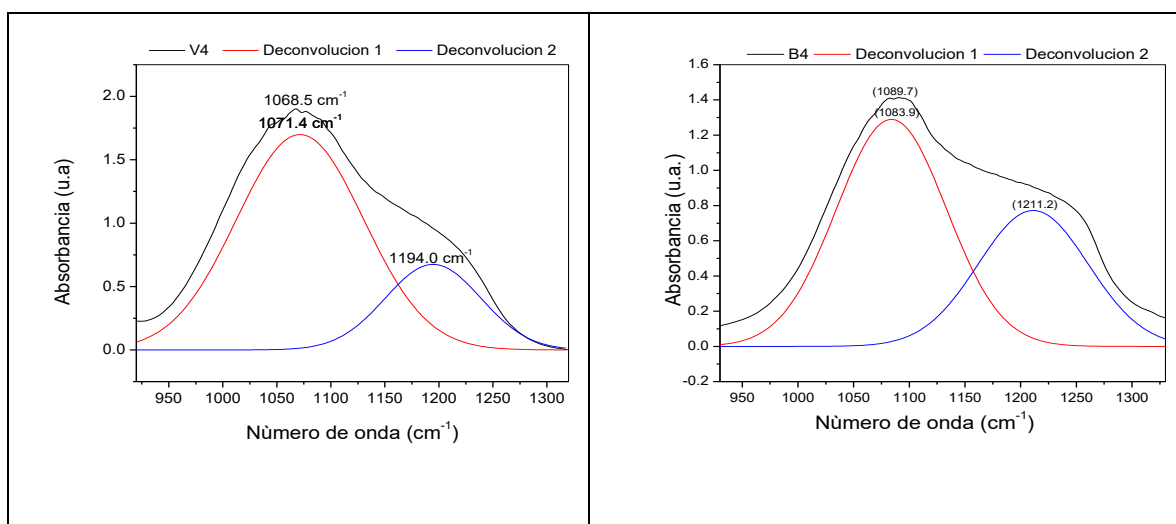


Figura 4.6 Deconvolución del pico principal en las películas de SRO y SiOC.

La misma variación de flujo fue aplicado para obtener las muestras de SRO, esto a fin de comparación con las muestras de SiOC y modificar la cantidad de enlaces Si-O-Si presentes en las películas y mejorar las propiedades fotoluminiscentes. En la

figura 4.7, se indica claramente los tres enlaces característicos del SRO de muestras previamente sometidas a un tratamiento térmico de 1100°C en ambiente de nitrógeno. En este caso la posición del pico de tensión se mantiene constante (~1084 cm⁻¹) y desaparece el pico situado en 880 cm⁻¹ atribuido a enlaces Si-H correspondiente a la muestra recién depositada (figura 4.1). Este comportamiento es característico cuando las muestras de SRO son sometidas a un tratamiento térmico de 1100 °C promoviendo la formación de nanocristales de silicio (~5nm) y defectos Si=O que mejoran la fotoluminiscencia en las películas de SRO [48]. A modo de comparación, los espectros de FTIR de las películas de SRO y SiOC son relativamente diferentes como se observa en las figura 4.4 y figura 4.7, por lo que es una evidencia clara de la formación de películas de SiOC.

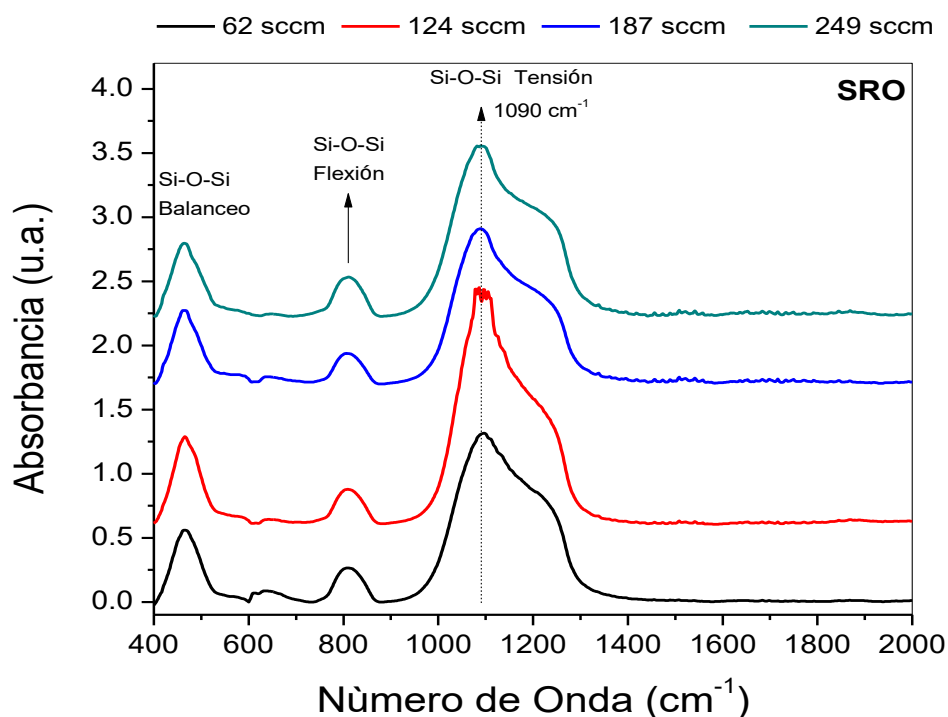


Figura 4.7 Espectros FTIR de muestras de SRO depositadas por HFCVD variando el flujo de hidrógeno desde 62 a 249 sccm.

El hombro que se observa a la derecha del pico principal de las películas de SRO como lo muestra la figura 4.6 se asocia a un enlace de Si-O₂-Si₂ con modo de

vibración de tensión asimétrico LO y también a la formación de nanocristales de silicio [7 y 50]

4.3 RESULTADOS OBTENIDOS POR FOTOLUMINISCENCIA

El estudio de las propiedades fotoluminiscentes de las películas de SRO, SiOC y C fueron realizadas mediante mediciones de fotoluminiscencia. Los espectros de emisión fueron medidos y colectados con un Horiba Fluoromax 3 system. Para ello las muestras fueron excitadas usando una radiación a 300 nm y la señal de fotoluminiscencia fue colectada a partir de 370 a 900 nm con una resolución de 1 nm.

En la figura 4.8, se muestran los espectros de fotoluminiscencia de las películas de C, SiOC, SRO en un intervalo de emisión de 370 a 900 nm. Respecto al espectro de fotoluminiscencia de la muestra de C, dicho espectro está conformado por 2 bandas de emisión de baja intensidad. Una banda de emisión desde violeta-amarillo es observada en el intervalo de 370-600 nm (3.35-2 eV) con máxima emisión alrededor los 370 nm característico de la emisión en películas de SiC debido formación de defectos $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ en la estructura del Si-O-C [51]. Por otro lado una segunda banda de emisión débil en la región del rojo es observada 1.37-2 eV (900-600 nm), dicha banda aparece cuando las películas de SiOC tiene un alto contenido de carbón como es el caso de la muestra (C). En este caso la reacción del oxígeno presente en el etanol con el silicio del sustrato da lugar a la formación de SiOC con un alto contenido de carbono como fue demostrado de los resultados de FTIR. Se ha reportado que un alto contenido de carbono ($\text{C}>13\% \text{at.}$) en las películas de SiOC beneficia la emisión en la región del rojo y la intensidad fotoluminiscente en las películas disminuye [24], como es el caso de la muestra C mostrada en la figura 4.8. En este aspecto, es importante mencionar que un bajo contenido de carbono en las muestras de SiOC con $\text{C}<13\% \text{at.}$ beneficia a la creación de defectos C-Si/C-Si-O en las estructura del SiOC y por ende una mejora en su intensidad fotoluminiscente [24]. Para nuestro caso, las muestras de SiOC depositadas por HFCVD contienen concentraciones atómicas de carbono; $\text{C}<9.3\% \text{at.}$ (ver tabla 4.1), que deben

benefician a una alta emisión en las películas de SiOC como es el caso de la muestra V2.

Para la muestra V2 de SiOC obtenida por HFCVD presenta un intervalo de emisión fotoluminiscente en la región rojo-violeta de 3.35-1.71 eV (370-724 nm), con un máximo de emisión en 2.7 eV (460 nm). Se puede observar claramente intensa fotoluminiscencia que incluso es observable con el ojo humano excitada con una lámpara de UV. En este caso dicha muestra de SiOC corresponde a una muestra con baja concentración atómica de carbono de 3.8 %at (ver tabla 4.1), por lo que su emisión es alta.

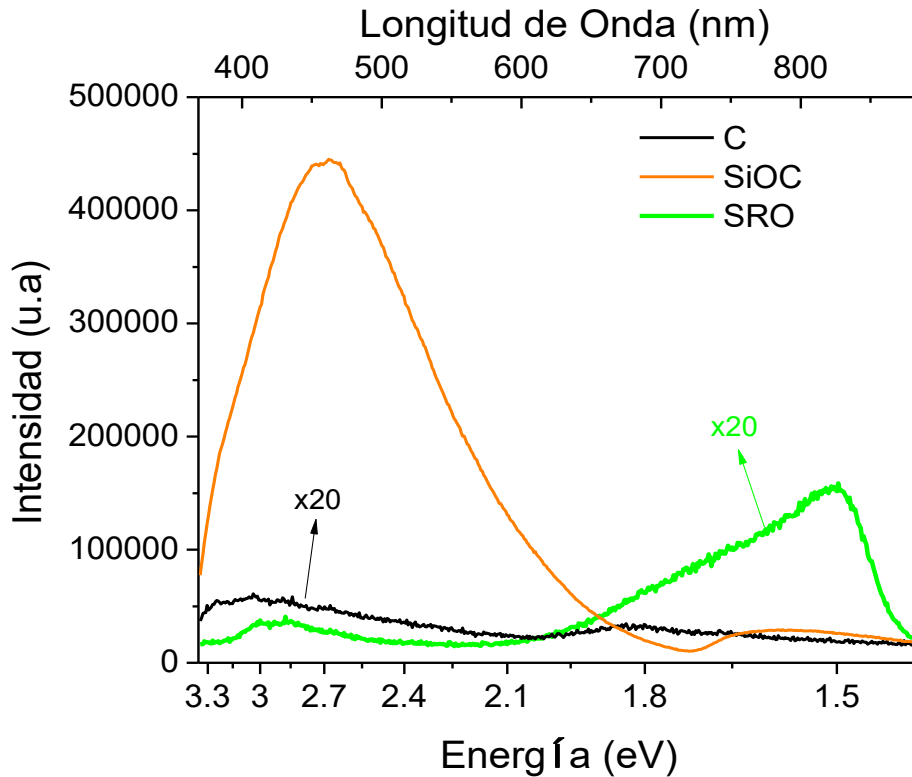


Figura 4.8 Espectro de Fotoluminiscencia de películas de C, SRO y SiOC obtenidas por HFCVD.

Para determinar los mecanismos de emisión en las películas de SiOC, el espectro de fotoluminiscencia de la muestra V2 fue deconvolucionado y ajustado a 3 bandas de emisión localizados en 450 nm (2.75 eV), 496 nm (2.5 eV) y 620 nm (2 eV) correspondientes a las bandas azul, verde y roja respectivamente como se ve en la

figura 4.9. Dichos centros de emisión han sido reportados en películas de SiOC con concentraciones atómicas de carbono $C < 13\%$ at. y han sido atribuidos a la creación de defectos C-Si/C-Si-O en la estructura del SiOC [4], por lo que su emisión puede ser explicada bajo dichos defectos de emisión.

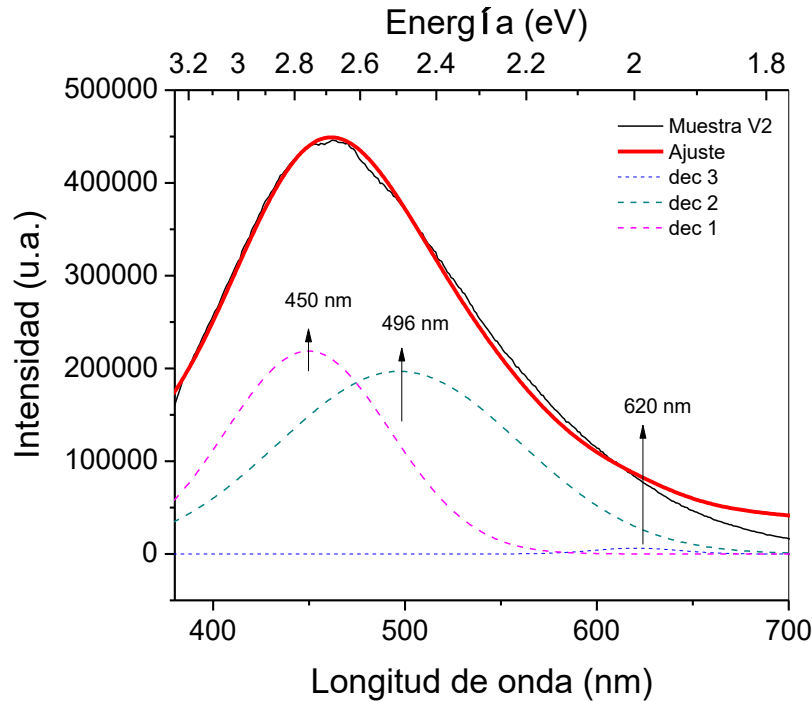


Figura 4.9 Espectro de Fotoluminiscencia de la película de SiOC (V2) obtenida por HFCVD deconvolucionada y ajustada a 3 bandas de emisión.

Para estudiar la evolución de la fotoluminiscencia en las películas de SiOC con el contenido de carbono, diferentes flujos de hidrógeno fueron aplicados. Se puede observar en la figura 4.10, una emisión intensa alrededor de los 460 nm comprendido por un intervalo de emisión amplio desde 370-700 nm, correspondiente a la emisión del violeta-rojo. Dicha emisión disminuye en intensidad conforme el flujo de hidrógeno incrementa, es decir un aumento en el contenido de carbono como lo demostraron las mediciones de XPS (ver tabla 4.1). Así mismo un ligero corrimiento hacia la región del rojo es observado, dicho efecto ha sido reportado antes por otros autores y es atribuido por el incremento en el contenido de carbono [24]. Los demás espectros de las películas de SiOC fueron

deconvolucionados y ajustados a los mismos centros de emisión, por lo que la emisión es atribuida a la creación de defectos C-Si/C-Si-O en la estructura del SiOC. En este caso dichos centros radiativos tienden a disminuir con el incremento en el contenido de carbono, por lo que la emisión disminuye. De esta debe existir una concentración de carbono adecuada donde exista un máximo de emisión, en nuestro caso con una concentración de 3.8 %at. Correspondiente a la muestra V2.

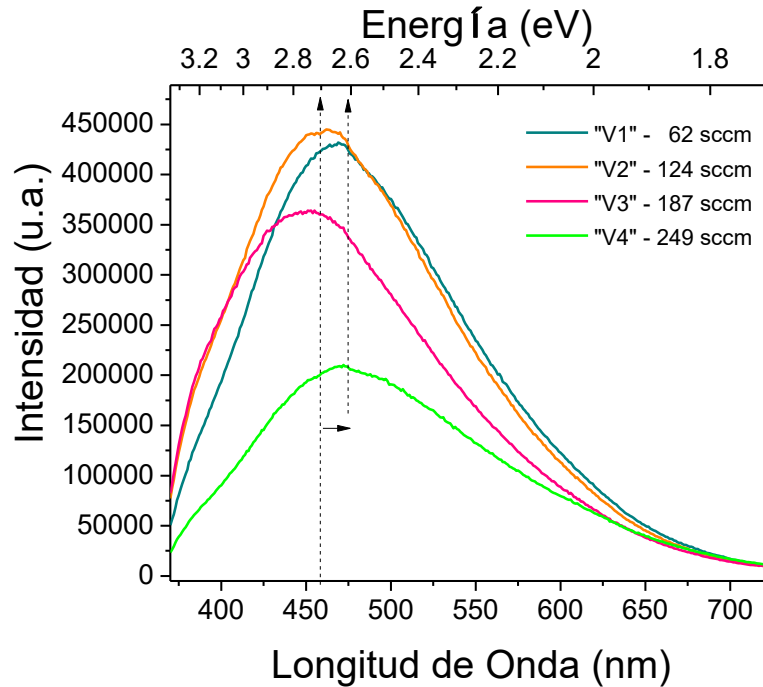


Figura 4.10 Espectro de Fotoluminiscencia de la película de SiOC obtenidas por HFCVD modificando el flujo de hidrógeno.

Para la emisión en las películas de SRO, discutimos inicialmente la muestra B2 mostrada en la figura 4.8. La muestra presenta una emisión de baja intensidad en la región del rojo-infrarrojo con máxima intensidad alrededor de 827 nm (1.5 eV). Dicha emisión en la región del rojo es característica de películas SRO con un exceso de silicio alto ($\text{Si} > 10\% \text{at.}$) [49], en nuestro caso 16.6 %at.. El efecto de la intensidad fotoluminiscente con el exceso de silicio en las películas SRO ha sido reportado por diferentes autores empleando técnicas de crecimiento como sputtering y LPCVD [49]. Generalmente para obtener una alta emisión en las películas SRO se requiere

un exceso de silicio relativamente bajo 4-5 %at [24]. La emisión en estas películas es atribuido a la presencia de pequeños nanocristales (< 2nm) de silicio rodeado de defectos Si=O [24]. Para la muestra B2 depositada por HFCVD, una débil emisión es observada y puede ser debido a la formación de nanocristales de silicio mayores a 5 nm, en este caso se reduce la emisión debida a los defectos Si=O responsables de una máxima emisión en las películas SRO.

El efecto de variación del flujo de hidrógeno para la formación de las películas SRO también fue modificado. De esta manera fueron analizados sus espectros de fotoluminiscencia los cuales son mostrados en la figura 4.11. se puede observar que los espectros de fotoluminiscencia no se ven afectados en posición, sin embargo si en su intensidad. En este caso la mejor emisión de dichas películas fue obtenida con el flujo de 249 sccm sin embargo dicha emisión es menor que las películas de SiOC. Los mecanismos de emisión de dichas muestras de SRO corresponden a los mismos mecanismos explicados en la muestra B2.

La figura 4.11 muestra los resultados de fotoluminiscencia de las muestras de SRO.

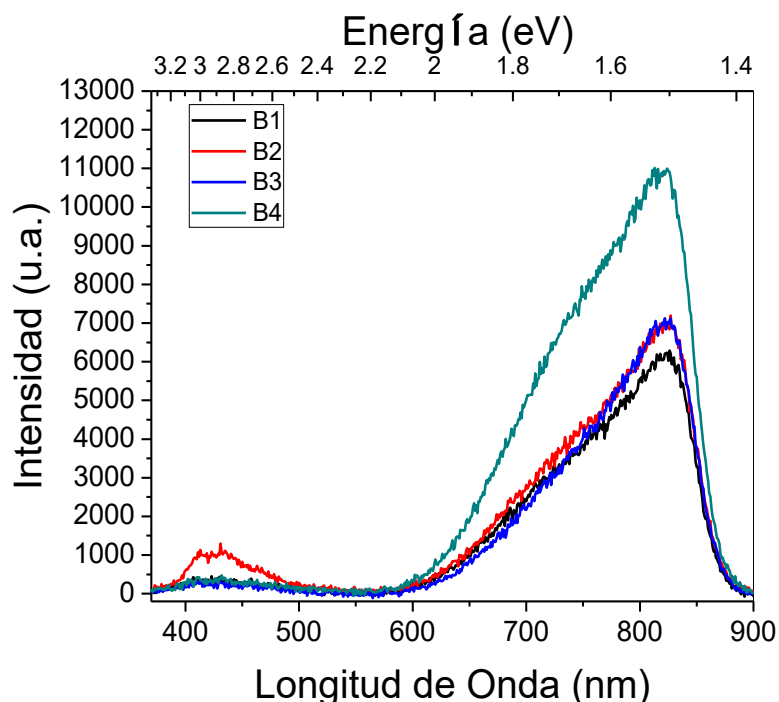


Figura 4.11 Espectro de Fotoluminiscencia de la película de SRO obtenidas por HFCVD modificando el flujo de hidrógeno.

Conclusiones.

Se diseñó e implementó un sistema CVD activado por filamento caliente para el depósito de películas de SRO y de SiOC con propiedades fotoluminiscentes.

De acuerdo a los objetivos planteados en la tesis, el armado y puesta a punto del reactor se cumplieron y la manera de manipular el tipo de depósito que se requiere, si es de SRO o SiOC es relativamente sencilla.

Las películas de SRO tienen espesores que van de 6.8 a 14 μm y las de SiOC de 3.9 a 11 μm .

Por XPS se determinó la concentración atómica de los elementos de Si, O y C para las películas de SiOC y de Si y O en la película B2 de SRO.

Se obtuvieron películas de SiOC con un contenido de carbono que va desde el 3.8 al 9 %at. el cual incrementa de manera proporcional al aumentar el flujo.

Por FTIR se evidencian las bandas características del SRO en 460, 800 y 1100 cm^{-1} correspondientes a enlaces Si-O-Si, con modos de vibración de balanceo, flexión y tensión, respectivamente, y las bandas características del SiOC, SiC y SiOC localizados en 470, 825 y 1060 cm^{-1} correspondientes a los modos de vibración asimétrico, tensión y asimétrico de tensión, respectivamente.







Los resultados obtenidos por la caracterización de fotoluminiscencia indican que el material emite en el intervalo del visible, más específicamente en la longitud de onda que corresponde al violeta-rojo, dando como resultado emisiones localizadas alrededor de 450, 496 y 620 nm (2.75, 2.5 y 2 eV, respectivamente). El contenido de carbono en las películas SiOC modifica la intensidad de fotoluminiscencia, para un alto contenido de carbono (9 %at.) disminuye y para las películas con bajo contenido de carbón (3.8 %at) aumenta.

Apéndice A

En el apéndice A se presentan tablas que detallan un poco todas las piezas, herramientas y equipos usados durante el armado del reactor HFCVD para depósitos de SiOC y SRO.

En la tabla A.1 se presentan las llaves y conectores usados para la tubería del sistema, se describe sus características, de que material están hechas y las piezas usadas.

Tabla A.1 Aditamentos usados en la tubería.

| Matricula Swagelock | Material | Imagen | No. de piezas |
|---|------------------|---|---------------|
| Unión recta 1/4". OD Tubo. Mod. <u>SS-400-6</u> | Acero inoxidable |  | 5 |
| Llave de tres vías 1/4". Mod. <u>SS-43GXS4</u> | Acero inoxidable |  | 1 |
| Llave de precisión 1/4". Mod. <u>SS-14DKS4</u> | Acero inoxidable |  | 3 |
| Llave de precisión 1/4". Mod. <u>SS - 4MG</u> | Acero inoxidable |  | 1 |
| Llave de precisión 1/4". (Parker) Mod. <u>4Z-V4LN-SS</u> | Acero inoxidable |  | 1 |
| Válvula de fuelle con junta, Obturador esférico, 1/4". Mod. <u>SS-4BG-VCR</u> | Acero inoxidable |  | 1 |




| | | | |
|--|---------------------|---|---|
| Válvula de fuelle con junta, Obturador de PCTFE, 1/4". Mod. <u>SS-4BKT</u> | Acero inoxidable |  | 2 |
| Unión Te 1/4". Mod. <u>SS-400-3</u> | Acero inoxidable |  | 8 |
| Conector macho 1/4". OD - 1/4" NPTM. Mod. <u>SS-400-1-4</u> | Acero inoxidable |  | 3 |
| Te hembra lateral, 1/4" OD - 1/4" OD - 1/4" NPTH. Mod. <u>SS-400-3-4TTF</u> | Acero inoxidable |  | 1 |

En la tabla A.2 se enlistan piezas que también fueron usadas para el montaje total de le reactor, una imagen, la cantidad de piezas usadas y sus especificaciones.

Tabla A.2 Complemento de piezas usadas en el reactor.




| Pieza. | Imagen. | Cantidad. | Especificación. |
|---------------------------|---|------------------|--|
| Mesa |  | 1 pieza | 90 cm ancho x 50 cm largo x 75cm alto. |
| Lamina de aluminio |  | 2 piezas | Una de (50cm x 90cm) y otra de (65cm x 90cm) |

| | | | |
|----------------------------|---|------|--|
| Manguera para gases |  | 15 m | Manguera de polietileno de ¼" marca Kuritec. |
| Tubo (Tubing) |  <small>Forward Filter & Fitting Co., Ltd</small> | 10 m | Tubo de acero inoxidable de ¼" |
| Burbujeadores |  | 2 | De vidrio; uno para glicerina y otro para etanol. |
| Flujometro |  | 1 | Marca Mathenson TRI-GAS modelo FM 1050 |
| Manómetro |  | 1 | Marca DeWit mod. 2000SS |
| Férulas ¼" |  | 49 | De acero inoxidable para unir conexiones con el tubo |
| Filamento |  | 1 | Alambre de tungsteno. |

| | | | |
|-------------------------------|---|---|--------------------------------|
| Varilla con agarradera |  | 1 | Para sujetar tapa desmontable. |
| Soportes |  | 2 | Sujetan la cámara de reacción. |
| Cincho |  | 1 | Ajusta la tapa desmontable |

En la tabla 3 se muestran los instrumentos usados durante los depósitos, estos con el fin de proporcionar la energía eléctrica al filamento y medir corrientes y voltajes.

Tabla A3 Instrumentos usados durante los depósitos.

| Pieza | Imagen | Cantidad | Especificación |
|-----------------------------|---|-----------------|------------------------------------|
| Variac |  | 1 | Variac 120 volts 10 ampers |
| Multímetro |  | 1 | Marca "FLUKE" Modelo 287 |
| Multímetro de gancho |  | 1 | Marca "KYORITSU" Modelo 2608 |

Durante el armado del reactor así como la tubería se usaron varios equipos y herramientas que se mencionan a continuación:

- Torno
- Fresadora
- Taladro
- Cortador de lámina
- Segueta mecánica
- Cortador de tubo (tubbing)
- Doblador de tubo
- Llaves mixtas de $\frac{1}{2}$ " $\frac{9}{16}$ " y $\frac{3}{4}$ "
- Llaves "Allen"
- Desarmadores (cruz y plano)
- Perico
- Pinzas de presión
- Cúter
- Lima

Las herramientas antes mencionadas fueron manipuladas (a excepción del torno) de manera personal para conseguir el objetivo del trabajo.

Apéndice B

A continuación se enlistan los reactivos, equipos e instrumentos usados para realizar el lavado de las piezas del reactor y los sustratos.

- Xileno.
- Acetona.
- Metanol.
- Agua des ionizada.
- Equipo de ultrasonido.
- Vasos de precipitados.
- Papel aluminio.

Lavado de las piezas del reactor.

Procedimiento.

En el área de trabajo se coloca un pedazo de papel aluminio y una cama de sanitas para evitar que algún solvente utilizado se derrame y dañe las instalaciones, después se lavan los vasos de precipitado a utilizar y se secan. Se vierte agua des ionizada al equipo de ultrasonido para poder ser utilizado, y se pasa a la campana de extracción, y se enciende la campana.

- Para piezas metálicas, de material inoxidable y tubos de vidrios.

Se colocan las piezas a lavar en un vaso de precipitado y se vierte xileno hasta que el nivel este por encima de las piezas a lavar, se coloca el vaso en el interior del ultrasonido y se pone a funcionar durante 10 minutos. (Se usaron pedazos de unigel con orificios de la medida de los vasos para que se sujetaran durante el lavado)

Después, el xileno usado se vierte en el contenedor de residuos correspondiente y se vierte una pequeña cantidad de acetona en el vaso para quitar restos de xileno se desecha la acetona, ahora se vierte una cantidad que cubra las piezas a limpiar y se mete al ultrasonido durante otros 10 minutos.

La acetona usada es desechada en el contenedor de residuos correspondiente, se vierte un poco de metanol para enjuagar la acetona y se desecha este metanol. Ahora se vierte metanol hasta cubrir las piezas y se pone en el ultra sonido durante 10 minutos.

Posteriormente se sacan las piezas del metanol, se secan arrojándoles aire y se guarda en papel aluminio para evitar que se contaminen

- Para Aero sellos y/o orings.

Se ponen las piezas en el vaso y se vierte metanol hasta cubrir todas las piezas a lavar y se pone en el equipo de ultrasonido por 10 minutos, después se seca y se guarda en papel aluminio para evitar contaminación.

Preparación de los sustratos.

Los sustratos usados para las pruebas de depósito son 2; uno de cuarzo y otro de Si (tipo P) orientación: 100



Figura B1 Sustratos de oblea de silicio.

Reactivos, equipos e instrumentos.

- HF. Ácido fluorhídrico
- Xileno.
- Acetona.

- Metanol.
- Agua des ionizada.
- Equipo de ultrasonido.
- Vasos de precipitados.
- Papel aluminio.

Procedimiento.

Se coloca un pedazo de papel aluminio y una cama de sanitas en el área de trabajo para evitar que por algún solvente utilizado se dañen las instalaciones, después se lavan los vasos de precipitado a utilizar y se secan. Se vierte agua des ionizada al equipo de ultrasonido para poder ser utilizado, y se pasa a la campana de extracción, y se enciende la campana.

- Para cuarzo.

Se ponen los sustratos de cuarzo en un vaso de precipitados, se vierte xileno y se pone en el equipo de ultrasonido durante 10 minutos. Pasado este tiempo se quita el vaso del ultrasonido y se pone el xileno en el contenedor de residuos de xileno. En un vaso el cual ya contiene acetona se pasan los sustratos de cuarzo y se repite el procedimiento en el ultrasonido y al terminar se desecha la acetona. Y este paso se repite con el metanol.

Los sustratos se colocan en un vaso limpio que contiene metanol y se tapan con plástico adherible para evitar que se contaminen.

- Para si.

Primero se colocan los sustratos en un vaso de precipitados el cual contiene xileno y se pone en el equipo de ultrasonido durante 10 minutos. Pasado este tiempo se quita el vaso del ultrasonido y se pone el xileno en el contenedor de residuos de xileno.

Después en un vaso el cual ya contiene acetona se pasan los sustratos y se repite el procedimiento en el ultrasonido durante 10 minutos y al terminar se desecha la acetona. Se pasan los sustratos a otro vaso el cual contiene metanol y se somete al ultrasonido durante 10 minutos más.

Luego en una solución de HF con relación 1:10 preparada previamente se colocaron los sustratos durante 1 minuto, (nota: esta solución se hace en un vaso de precipitados de plástico, ya que el cuarzo y el vidrio son atacados por el HF). Finalmente los sustratos se colocan en un vaso limpio que contiene metanol y se tapan con plástico adherible para evitar que se contaminen.



Figura B2 Esquema de reactivos y ultrasonido.

Nota: todos los reactivos usados son colocados en los debidos galones de residuos correspondientes a cada uno (xileno, acetona, metanol y ácido fluorhídrico). Después de terminas de lavar las piezas, se lavan los vasos de precipitados usados y se deja limpia el área de trabajo.

Apéndice C

Purga del sistema del equipo HFCVD.

Al hacer uso del reactor, siempre que se termine de usar se debe dejar el sistema en vacío y las llaves de paso cerradas, esto por las siguientes razones:

- Para que el sistema no se contamine.
- Para evitar fugas en el laboratorio.
- Tener un parámetro de revisión en su próximo uso.

Purga.

1. Se abre la llave de vacío hasta llegar a -60 cm/Hg.
2. Se introduce nitrógeno hasta la presión de 0.5 kg/cm².
3. Se vuelve a abrir la llave de vacío hasta los -60 cm/Hg.
4. Se vuelve a introducir nitrógeno hasta la presión de 0.5 kg/cm².
5. Se vuelve a abrir la llave de vacío hasta los -60 cm/Hg, mientras se cierra la llave de nitrógeno y se le abre a la de hidrogeno.
6. Se comienza a introducir hidrogeno al sistema de manera lenta vigilando el manómetro al acercarse a 0 para ir lento y cuando alcance el 0 se pone la llave de 3 vías en dirección a la atmosfera para que haya flujo constante.

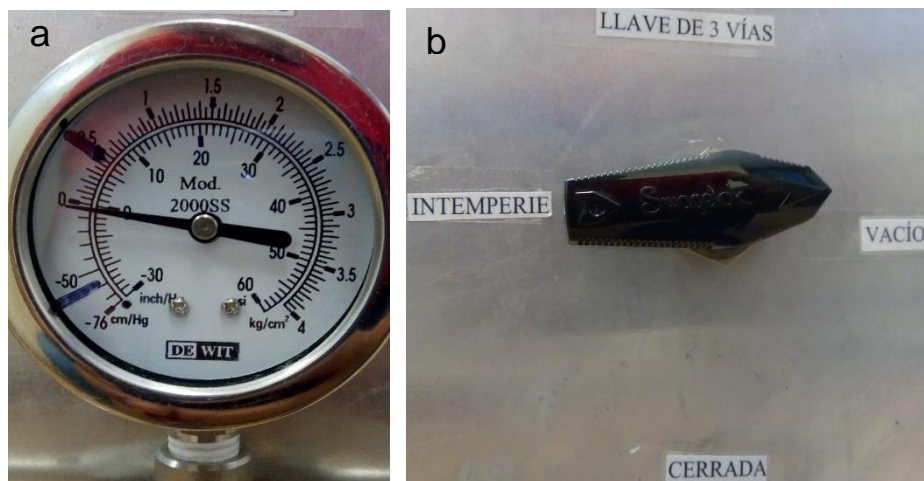


Figura C.1 Fotografía de (a) manómetro y (b) llave de 3 vías.

Nota: Siempre cuidar que no pase esos límites de presión ya que hay partes del sistema (burbujeadores) y de la cámara de reacción (tubo de cuarzo) que podrían no soportarlo.

Procedimiento para realizar depósitos de SRO.

- Se rompe el vacío el reactor abriendo la válvula de desahogo.
- Se abre el reactor por la parte de la abrazadera (la tapa en la que se encuentran las varillas del porta sustrato y el sujetados de filamento)
- Se coloca en el portasustrato, un sustrato previamente sometido a un proceso de limpieza y se coloca en el sujetador de fuente una varilla de cuarzo.
- Se coloca la tapa dentro del reactor y se pone la abrazadera para sellar la tapa.
- Se purga es sistema.
- Se conecta el variac al reactor y se pone un voltaje de 13 volts, para alcanzar una temperatura de 2000°C en el filamento.
- Se deja depositar durante 2 minutos, observando cualquier variación en el proceso. Nota: Usar las gafas polarizadas para proteger la vista y no acercarse a observar a una distancia menor a 10 cm.
- Al pasar los 2 minutos, cerrar la llave de (H) hidrogeno y poner el sistema en vacío. Esperar a que se enfríe 5 min y retirar la muestra.

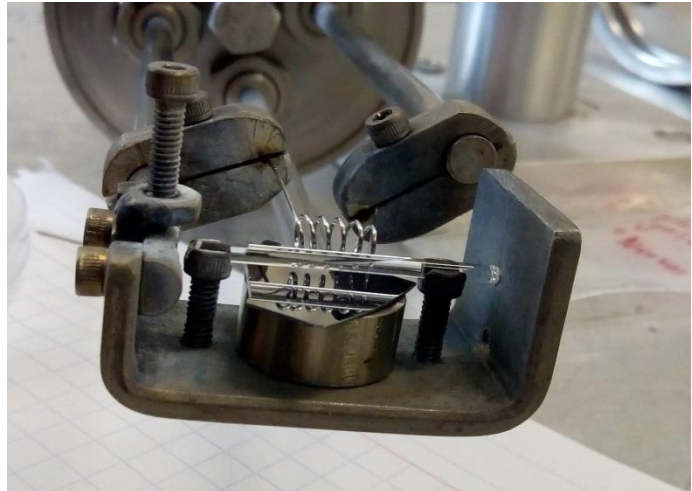


Figura C.2 Fotografía del montaje para depósito de SRO.

Procedimiento para realizar depósitos de C.

- Se rompe el vacío el reactor abriendo la válvula de desahogo.
- Se abre el reactor por la parte de la abrazadera (la tapa en la que se encuentran las varillas del porta sustrato y el sujetados de filamento)
- Se coloca en el portasustrato, un sustrato previamente sometido a un proceso de limpieza, se coloca en el sujetador de fuente una varilla de cuarzo y se coloca etanol en el burbujeador 1 también como fuente.
- Se coloca la tapa dentro del reactor y se pone la abrazadera para sellar la tapa.
- Se purga el sistema.
- Se ajusta el arreglo de llaves para que el hidrógeno pase por el burbujeador 1 (la llave de paso "3" se abre y de un movimiento simultáneo se abre la llave "4" y se cierra la llave "5"). Nota: El orden de ajuste de llaves debe ser como se menciona antes para evitar una sobrepresión en el burbujeador y una recirculación
- Se conecta el variac al reactor y se pone un voltaje de 13 volts, para alcanzar una temperatura de 2000°C en el filamento.
- Se deja depositar durante 2 minutos, observando cualquier variación en el proceso. Nota: Usar las gafas polarizadas para proteger la vista y no acercarse a observar a una distancia menor a 10 cm.
- Al pasar los 2 minutos, cerrar la llave de (H) hidrógeno y poner el sistema en vacío. Esperar a que se enfríe 5 min y retirar la muestra.



○ **Figura C.3** Fotografía del montaje para depósito de C.

Procedimiento para realizar depósitos de SiOC.

- Se rompe el vacío el reactor abriendo la válvula de desahogo.
- Se abre el reactor por la parte de la abrazadera (la tapa en la que se encuentran las varillas del porta sustrato y el sujetados de filamento)
- Se coloca en el portasustrato, un sustrato previamente sometido a un proceso de limpieza y se coloca etanol en el burbujeador 1 como fuente.
- Se coloca la tapa dentro del reactor y se pone la abrazadera para sellar la tapa.
- Se purga es sistema.
- Se ajusta el arreglo de llaves para que el hidrogeno pase por el burbujeador 1 (la llave de paso “3” se abre y de un movimiento simultaneo se abre la llave “4” y se cierra la llave “5”). Nota: El orden de ajuste de llaves debe ser como se menciona antes para evitar una sobrepresión en el burbujeador y una recirculación
- Se conecta el variac al reactor y se pone un voltaje de 13 volts, para alcanzar una temperatura de 2000°C en el filamento.
- Se deja depositar durante 2 minutos, observando cualquier variación en el proceso. Nota: Usar las gafas polarizadas para proteger la vista y no acercarse a observar a una distancia menor a 10 cm.
- Al pasar los 2 minutos, cerrar la llave de (H) hidrogeno y poner el sistema en vacío. Esperar a que se enfríe 5 min y retirar la muestra.

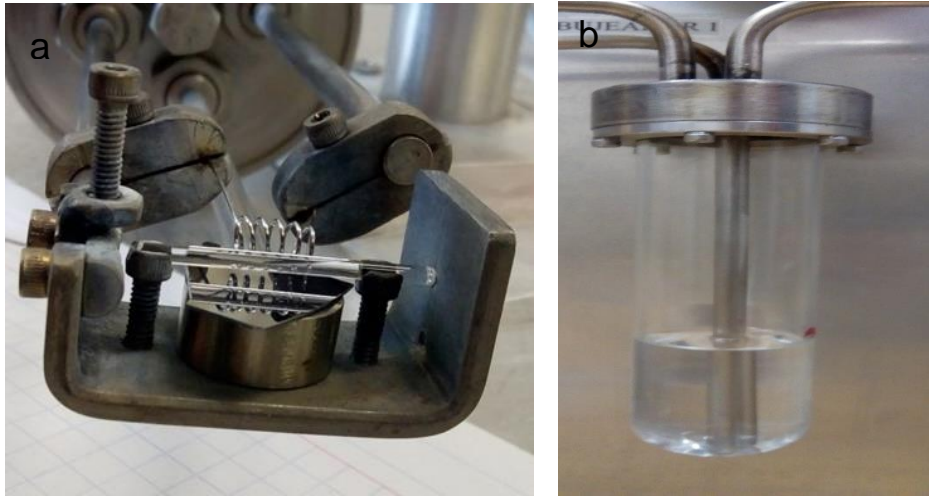


Figura C.4 Fotografía (a) del montaje para depósito de SiOC y (b) del burbujeador que contiene etanol.

Notas importantes a considerar en los 3 depósitos:

- Siempre cuidar que no excedan los límites de presión del sistema, un descuido podría causar una presurización mayor a la que soporta el tubo de cuarzo y provocando su ruptura.
- Verificar que los cables que alimentan al filamento estén en buen estado garantizando que no haya accidentes durante el manejo del reactor.
- Cuidar la posición de las llaves que controlan el tipo de depósito que se elija, el no tenerlas bien abiertas o cerradas según se desee puede provocar desde una contaminación a las películas que se están depositando hasta un exceso de presión en el burbujeador 1 provocando que salga disparado de su base y se rompa.
- No tocar la superficie del tubo de cuarzo durante y después de los depósitos para evitar quemaduras.

Bibliografía.

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett 57 (1990), pp. 1046.
- [2] G. Lin, C. Lin y H. Kuo Appl. Phys. Lett 91 (2007), pp. 093122.
- [3] G. Lin, Y. Pai, C. Lin y C. Chen Appl. Phys. Lett 96 (2010), pp. 263514.
- [4] C. Cheng, Y. Lien, C. Wu y G. Lin Opt. Express 21 (2013), pp. 391-403.
- [5] D. Lockwood Solid State Communications 92 (1994), pp. 101.
- [6] C. Delure, G. Allan y M. Lannoo Phys. Review B 48 (1993), pp. 11024.
- [7] A. Coyopol· M. Cardona, T. Díaz, L. Licea y A. Morales Journal of luminescence 176 (2016), pp. 40-46.
- [8] K. Bi, Y. Liu, K. Liu, J. Jiang y W. Peng Surface & Coatings Technology 228 (2013), pp. 148–153.
- [9] A. Vasin, A. Rusavsky, D. Kysil, S. Prucnal, Y. Piryatinsky y S. Strelchuk Journal of luminescence 191 (2017), pp. 102-106.
- [10] C. Cheng, Y. Lien, C. Wu y G. Lin Opt. Express 21 (2013), pp. 391-403.
- [11] D. Song, E. Cho, Y. Cho, G. Conibeer, Y. Huang, S. Huang y M. Green Thin Solid Films 516 (2008), pp. 3824–3830.
- [12] J. Barbé, L. Xie, K. Leifer, P. Faucherand, C. Morin, D. Rapisarda, E. De Vito, K. Makasheva, B. Despax y S. Perraud Thin Solid Films 522 (2012), pp. 136-144.
- [13] L. Zanotti, S. Rojas, F. Doghieri y F. Santarelli Journal de Physique 03 (1993), pp.C3-337-C3-343.
- [14] A. Coyopol, G. García, T. Díaz, E. Rosendo y H. Juárez Superficies y Vacío 23 (2010), pp. 147-152.
- [15] A. Coyopol y T. Días, Reporte técnico: Diseño y Construcción de un Sistema CVD Asistido por Filamento Caliente (HFCVD) (2012).
- [16] DONALD. R. Askeland Ciencia e Ingeniería de los materiales México, Internacional Thomson Editores (1998), pp. 19-23

- [17] Luis Farrera G. Conductores Semiconductores y Aislantes Recuperado de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/_27503.pdf
- [18] BASIC ELECTRONICS. Prepared by the Bureau of Naval Personnel of U. S. NAVY. Dover Publications, Inc., New York, 1973.
- [19] PARDO Daniel, BAILÓN Luis Fundamentos de electronica digital Salamanca España, Ediciones Universidad de Salamanca, (2006), pp. 27-29
- [20] R. Wehrspohn, M. Zhu y C. Godet Journal of Luminescence 80 (1999), pp. 449-453.
- [21] G. García, T. Diaz, A. Coyopol, E. Rosendo, H. Juarez J. Carrillo y A. Oliva Journal of Nano Research 5 (2009), pp. 105-111
- [22] P. Poudel, B. Rout, K. Dhoubhade, V. Kummari, A. Neogi y F. McDaniel Revista Mexicana de Física 56 (2010), pp. 297-301
- [23] T. Oh Materials Research Bulletin 47 (2012), pp. 3020–3022
- [24] S. Gallis, V. Nikas y A. Kaloyeros World`s Largest Science, Technology & Medicine Open Access Book Publisher Publicado por Intech (2017) capitulo 14
- [25] F. J. Bolívar Tesis. Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de al, si y de a1 modificado con si y hf depositados mediante cvd-fbr sobre aceros ferrítico-martensíticos (9-12% cr) Madrid, (2007)
- [26] J. M. Mena CVD Revista científica de la escuela de posgrado, Espoch., 1 (2017).
- [27] J. Albella, O. Sánchez e I. Jiménez LAMINAS DELGADAS Y RECUBRIMIENTOS, PREPARACIÓN, PROPIEDADES Y APLICACIONES Madrid, J. M. Albella editor (2003), pp. 244
- [28] H. Matsumura y H. Ihara. Appl. Phys. Lett 64 (1988), pp. 6505.
- [29] G. Lucovsky y D. Tsu Journal of Vacuum & Science & Technology 5 (1987), pp. 2231.

- [30] R. Lopez, T. Diaz, G. Garcia, R. Galeazzi, E. Rosendo, A. Coyopol, M. Palacios, H. Juarez y A. I. Oliva et al., Journal of Nanomaterials 865321 (2012), pp. 7
- [31] T. Díaz, V. Herrera, C. Morales, G. García, E. Rosendo, A. Coyopol, R. Galeazzi, R. Romano, F. Nieto y J. Sarmiento Journal of Luminescence 184 (2017), pp. 262-267
- [32] A. Coyopol, tesis Obtencion y estudio de las propiedades opticas y estructurales de peliculas de SiOx obtenidas por la tecnica HFCVD Puebla, Pue. (2013)
- [33] SKOOG, D.A.; Leary J.J., Holler F. James; PRINCIPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL, 5° ed.; Ed. McGraw-Hill pp 409-461.
- [34] G. Juárez Díaz, tesis Desarrollo y caracterización de un sistema de fotoluminiscencia. Puebla, Pue. (2004)
- [35] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, QUIMICA ANALITICA 8° ed.; Ed. Cengage learning capítulo 27 pp 837-840
- [36] S. R. Mello Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 36 (1997), pp. 4
- [37] S. Feliu Introducción a la espectroscopia foto electrónica de rayos x (xps) Madrid, Spain recuperado de http://www.aecientificos.es/empresas/aecientificos/articulo_feliu.pdf
- [38] R. López, T. Díaz, E. Rosendo, G. García, A. Coyopol y H. Juárez Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 31 (2011), pp. 59-63.
- [39] George L. Clark, Gessner G. Hamley, Enciclopedia de química Ediciones Omega, pp. 311.
- [40] J. Smithells "Metal's Reference Books" Bulterworths 1 (1967), pp. 687.
- [41] A. Coyopol, Tesis: Estudio de las propiedades Ópticas de las películas de SiOx Obtenidas por la Técnica HFCVD Puebla pue. (2008)
- [42] Basic Flowmeter Principles Flow Measurement & Control pp. 351-354. Recuperado de www.mathesontrigas.com

- [43] G. García, T. Díaz, H. Juárez y E. Rosendo Optical Materials 29 (2006), pp.51–55
- [44] R. Perry, C. Chilton MANUEL DEL INGENIERO QUÍMICO Ed. McGRAW-HILL, Mexico (1984), Vol I, pp 3-73.
- [45] A. Coyopol, M. Cardona, T. Díaz, L. Licea y A. Morales Journal of Luminescence 176 (2016), pp. 40-46
- [46] George Socrates Infrared Characteristic Group frecuencies,” Tables and Charts”. Editorial John Wiley & Sons. Second Edition (1994). pp. 190-193 y 564.
- [47] J. Luna, G. García, T. Díaz, J. Carrillo, D. Vázquez, H. Juárez, E. Rosendo y A. Coyopol Materials Science and Engineering 174 (2010), pp. 88–92
- [48] T. Oh, y C. K. Choi Journal of the Korean Physical Society 56 (2010), pp. 1150-1155
- [49] H. Miyazaki Japanese journal of Applied Physics 47 (2008), pp. 8287-8290
- [50] O. Bratus, A. Evtukh, O. Lytvyn, M. Voitovych, V. Yukhymchuk Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics 14 (2011), pp.247-255.
- [51] JJ. Li, S. Jia, X. Du y N. Zhao Surface y coatings Technology 201 (2007), pp. 5408-5411
- [52] S. Gallis, V. Nikas, M. Huang, E. Eisenbraun y A. Kaloyeros Journal of Applied Physics 102 (2007), pp. 24302

Bibliografía de Figuras

- [A] <https://thetuzaro.wordpress.com/tag/fisica-de-semiconductores/> (vig. 22/05/18)
- [B] <http://www.actiweb.es/electrodc/semiconductores.html> (vig. 22/05/18)
- [C] <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/23097/Capitulo2.pdf> (vig.22/05/18)

[D] O Cortazar, Tesis Caracterizacion de Nanocristales de Silicio Obtenidos a Temperature Ambiente obtenido de:

<https://inaoe.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1009/107/1/CortazarMaO.pdf>