



BUAP

Instituto de Ciencias

*Centro de Investigaciones en
Dispositivos Semiconductores*

*Posgrado en Dispositivos
Semiconductores*

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS DE SiOC: Eu
PARA SU POSIBLE APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS
ELECTROLUMINISCENTES.**

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

Presentada por:

Imelda Antonia Pedraza Chan
218470206

Dirigida por:

Dr. Crisoforo Morales Ruíz
Director

Dr. Enrique Rosendo Andrés
Codirector

Dra. María Ana Pérez Cruz
Codirector Externo

*BUAP, H. Puebla de Z., Enero 2021.
Todos los derechos reservados.*

Beca CONACyT # 290317

DEDICATORIAS

A la memoria de un padre amoroso: *Antonio Pedraza* por su vida ejemplar.

A mi madre: *Coquito* por el amor infinito y apoyo que me ha brindado durante toda la vida.

A mi esposo: *Alejandro* por el amor, paciencia y apoyo incondicional en todos mis proyectos.

A toda mi familia, mis hermanas *Mary, Lupe y Tere* que han estado ahí para mí cuando más las he necesitado y sobre todo a ***Dios*** por permitirme disfrutar y continuar en esta aventura llamada

Vida.

AGRADECIMIENTOS

A mis asesores: El Dr. Crisoforo Morales Ruíz por su apoyo y disponibilidad para el desarrollo de la presente tesis, así como por sus consejos y sugerencias en todo momento. Dr. Enrique Rosendo Andrés por su apoyo para las realizar las mediciones de SAXS y por su apoyo en todo momento. A la Dra. María Ana Pérez Cruz por el contacto para realizar las mediciones de Isotermas de adsorción.

Agradecimientos especiales al LabNal- Ciacyt-UASLP por las mediciones de SAXS. Al Dr. Méndez Blass y la Dra. Laura Elvira Serrano por el apoyo para las caracterizaciones ópticas. Al INAOE por las mediciones ópticas. Al Dr. Alfredo Benítez por las mediciones de FTIR de las películas delgadas. Al Dr. Roberto Portillo de la Facultad de Ciencias Químicas por las mediciones de isotermas de adsorción.

Agradecimientos especiales al Ing. Jorge Lima Poblano del taller del *Centro de investigación en dispositivos semiconductores* por la fabricación de las partes del reactor.

A CONACYT por el apoyo económico brindado durante los estudios de maestría.

Al posgrado en Dispositivos Semiconductores por brindarme una formación de excelencia a través de sus investigadores, laboratorios y equipos de medición. Permiéndome continuar con mi formación académica. Gracias a cada uno de los investigadores que me dieron clases, por sus consejos y enseñanzas.

ÍNDICE

CAPITULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVO GENERAL:.....	3
OBJETIVOS PARTICULARES:	3
JUSTIFICACIÓN	4
CAPITULO II GENERALIDADES	6
2.1 OXICARBURO DE SILICIO	6
2.1.1 ANTECEDENTES DEL OXICARBURO DE SILICIO	6
2.1.2 ESTRUCTURA DEL OXICARBURO DE SILICIO.....	8
2.1.3 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL OXICARBURO DE SILICIO	12
2.1.4 APLICACIONES DEL OXICARBURO DE SILICIO	13
2.1.5 PELICULAS DELGADAS DE OXICARBURO DE SILICIO	13
2.1.6 PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES EN EL OXICARBURO DE SILICIO	14
2.1.7 OXICARBURO DE SILICIO DOPADO CON EUROPIO	15
2.2 MATERIAL MESOPOROSO	16
2.2.1 CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES POROSOS	16
2.2.2 GENERALIDADES DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS	16
2.2.3 ORIGEN DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS	17
2.2.4 MECANISMO DE FORMACIÓN DE LA MESOESTRUCTURA	18
2.2.5 MATERIAL MESOESTRUCTURADO SBA-15	19
2.2.6 INCORPORACIÓN DE GRUPOS EN MATERIALES MESOESTRUCTURADOS	21
2.3 DEPÓSITO DE VAPOR QUÍMICO (CVD)	24
2.3.1 MÉTODOS DE CALENTAMIENTO DEL SISTEMA CVD.....	26
2.3.2 CINÉTICA DE LOS PROCESOS DE CVD	27
2.3.3 REACTOR HWCVD	28
2.3.4 ESPECIES REACTIVAS EN EL HWCVD	30
CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	32
3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL	32
3.1.1 SÍNTESIS DEL SBA-15	32
3.1.2 SÍNTESIS DEL SBA-15 IMPREGNADO CON OXIDO DE EUROPIO	34
3.1.3 SISTEMA DE DEPÓSITO HWCVD	36
3.1.4 DEPÓSITO DE PELICULAS DELGADAS DE SiOC: Eu POR HWCVD.	37

3.2	TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN	41
3.2.1	DISPERSIÓN DE RAYOS X A BAJO ÁNGULO BAJOS (SAXS)	41
3.2.2	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	43
3.2.3	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	48
3.2.3	FOTOLUMINISCENCIA	50
3.2.4	FOTOLUMINISCENCIA RESUELTA EN TIEMPO (FLRT)	51
CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSIONES		53
4.1	CARACTERIZACIÓN DEL SBA-15	53
4.1.1	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	53
4.1.2	DISPERSIÓN DE RAYOS X A ÁNGULO BAJO (SAXS)	55
4.1.3	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N ₂	57
4.2	CARACTERIZACIÓN DE LAS PELICULAS DE SiOC:Eu	61
4.2.1	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	61
4.2.2	FOTOLUMINISCENCIA (PL)	64
4.2.3	MAPAS EMISIÓN vs EXCITACIÓN	68
4.2.4	FOTOLUMINISCENCIA RESUELTA EN TIEMPO	70
CAPITULO V CONCLUSIONES		73
CONCLUSIONES		73
TRABAJO A FUTURO		75
REFERENCIA BIBLIOGRAFICA		76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.- Representación de la red estructural de los vidrios de oxycarburo de silicio para la temperatura de 600 a 1000°C [27].	8
Figura 2.2.- Esquema de las diferentes estructuras obtenidas de oxycarburo de silicio dependiendo la temperatura de	11
Figura 2.3.- Posible mecanismo de formación del SBA-15 (Técnica LTCA) [1].	19
Figura 2.4.- Representación del mecanismo de síntesis del material SBA-15 [63].	20
Figura 2.5.- Representación de los canales microporosos y mesoporosos que conforman el material SBA-15.	21
Figura 2.6.- Anclaje de compuestos organosilanos sobre un material síliceo mesoporoso puro.	22
Figura 2.7.- Funcionalización orgánica mediante co-condensación.	23
Figura 2.8.- Esquema de las técnicas de infiltración en matrices porosas por impregnación en fase líquida.	24
Figura 2.9.- Esquema básico de un proceso de CVD,	27
Figura 3.1.- Diagrama esquemático para de la síntesis de SBA-15.	33
Figura 3.2.- Diagrama esquemático de la impregnación húmeda del SBA-15 con óxido de europio.	35
Figura 3.3.- Diagrama esquemático del sistema HWCVD utilizado para el depósito de películas delgadas de SiCO:Eu.	37
Figura 3.4.- Imagen real del arreglo experimental al interior del reactor HWCVD.	39
Figura 3.5.- Imagen real del sistema de depósito HWCVD usado para la obtención de películas delgadas de SiCO:Eu.	39
Figura 3.6.- Representación de la distancia Inter planar en la dirección (100) y el parámetro de red de una estructura hexagonal con simetría $p6mm$ correspondiente al SBA-15	43
Figura 3.7.- Esquema que ilustra el adsorbente, el adsorbato y el adsorativo[93].	44
Figura 3.8.- Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisorción) según la clasificación de la IUPAC.	45
Figura 3.9.- Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC	48
Figura 3.10.- Diagrama esquemático de las partes internas del FTIR.	49
Figura 3.11.- Esquema de un espectrofluorómetro.	50
Figura 3.12.- Esquema de un sistema básico de fotoluminiscencia resuelta en tiempo	51
Figura 4.1.- Espectros FTIR de las muestras sólidas mesoporosas de SBA-15 y SBA-15 impregnadas con óxido de europio a) P1 b) P2, c) P3, d) P4 y e) P5.	54
Figura 4.2.- Patrón de difracción de rayos X obtenidas por SAXS para la muestra P1 correspondiente al SBA-15.	55

Figura 4.3.- Patrón de difracción de rayos X obtenidas por SAXS para las muestras: a) P1, b) P2, c) P3, d) P4 y e) P5.....	56
Figura 4.4.- Isotermas de adsorción de N ₂ de la muestra P1 correspondiente al SBA-15.	58
Figura 4.5.- Isotermas de adsorción de N ₂ de las fuentes sintetizadas de SBA-15 impurificadas a) P2, b) P3, c) P4 y d) P5.....	59
Figura 4.6.- Espectros FTIR de las películas delgadas de a) SiOC, b) SiOC:2Eu, c) SiOC:3Eu, d) SiOC:4Eu y e) SiOC:5Eu.....	63
Figura 4.7.- Espectros de emisión PL de las muestras dopadas y sin dopar del SiOC.	65
Figura 4.8.- Espectros de emisión PL de las muestras dopadas SiOC:3Eu y SiOC:4Eu.	65
Figura 4.9.- Espectros de emisión PL de las películas delgadas para las muestras SiOC, SiOC:2Eu, SiOC:3Eu, SiOC:4Eu y SiOC:5Eu.	67
Figura 4.10.- Espectros de emisión PL de las películas delgadas de SiOC:5Eu, SiOC:5Eu-300 y SiOC:5Eu-500	68
Figura 4.11.- Mapas de Excitación vs Emisión para las muestras a) SiOC:5 Eu, b) SiOC:5Eu-300 y c) SiOC:5Eu-500.....	69
Figura 4.12.- Mediciones de tiempos vida o caídas de fotoluminiscencia para las muestras a) SiOC:5Eu, b) SiOC:5Eu-300 y c) SiOC:5Eu-500.....	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1.- Nomenclatura de las muestras sólidas obtenidas y la composición.....	36
Tabla 3.2.- Nomenclatura de las películas delgadas de SiCO:Eu obtenidas y la fuente sólida empleada.....	39
Tabla 3.3.- Nomenclatura de las películas delgadas obtenidas con calentamiento del portasustrato.	40
Tabla 4.1.- Distancia interplanar y parámetro de red calculado para la muestra de SBA-15.....	55
Tabla 4.2.- Parámetros obtenidos a partir de las Isotermas de adsorción de N ₂ y de los patrones de difracción de rayos X por SAXS.....	60

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

Los materiales emisores de luz a base de silicio han llamado la atención en los últimos años debido a las grandes aplicaciones en fotónica. Materiales a base de silicio, como el nitruro de silicio (SiN_x), óxido de silicio (SiO_2), oxinitruro de silicio (SiN_xO_y) y el oxicarbonuro de silicio (SiCO), debido a que se muestran como materiales prometedores de fuentes de luz integradas compatibles con tecnología CMOS (Complementary metal-oxide-semiconductor).

El oxicarbonuro de silicio (SiOC) es un material huésped con propiedades que se desprende del óxido de silicio cristalino el cual es ampliamente investigado entre diferentes aplicaciones, como barrera de difusión, dieléctrico de bajo k , y más recientemente como película delgada luminiscente basada en silicio. Generalmente presenta una fuerte emisión de luz blanca y es considerado como una prometedora matriz huésped para alojar tierras raras.

El uso de iones de tierra raras puede dar emisiones de luz en longitudes de onda desde el rango espectral ultravioleta hasta el infrarrojo lejano, debido a sus excepcionales propiedades luminiscentes, una de las tierras raras estudiadas recientemente es el Europio donde las emisiones de luz de este elemento dependen fuertemente de los estados de oxidación II y III. Donde la incorporación del Europio como dopante en las películas de oxicarbonuro de silicio (SiOC) podría sugerir una mejora significativa en las propiedades fotoluminiscentes en donde los iones Eu favorecerían los defectos en el material provocando un aumento significativo en la intensidad fotoluminiscente [1], [2].

Por lo antes mencionado en este trabajo de tesis, se propuso obtener películas delgadas de oxicarbonuro de silicio dopadas con Europio (SiOC:Eu) depositadas mediante la técnica HWCVD (por sus siglas en inglés Hot Wire Chemical Vapor Deposition) en donde se emplearon dos fuentes de silicio: la primera fue el TEOS (tetraetoxisilano o

tetraetilortosilicato) y la segunda fue el SBA15 material de óxido de silicio mesoporoso, el cual se impregnó en una solución de óxido de europio para alojar iones de europio. Esta última fuente se sintetizó y caracterizó en la presente tesis.

OBJETIVO GENERAL:

Obtener películas de Oxicarbonuro de silicio (SiOC) dopadas con átomos de europio usando SBA-15: Eu y TEOS como fuentes de átomos de silicio, carbón y oxígeno.

OBJETIVOS PARTICULARES:

1. Determinar las condiciones adecuadas para la síntesis de SBA-15 impurificado con europio usando una solución de óxido de europio (Eu_2O_3). La síntesis del SBA-15 se llevará a cabo, usando una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de sodio (NaOH), silicato sódico y como surfactante polietilenglicol (plurónico p123).
2. Realizar la caracterización estructural, óptica y fisicoquímica del SBA-15 obtenida mediante el empleo de la técnica de difracción de rayos-X y FTIR, así como la obtención de su isoterma de adsorción.
3. Llevar a cabo las pruebas de crecimiento de SiOC: Eu, usando el sistema HWCVD.
4. Realizar la caracterización de las películas de SiOC: Eu obtenidas por HWCVD usando el SBA-15 impurificado y TEOS como materiales fuentes, mediante el empleo de las técnicas de fotoluminiscencia

JUSTIFICACIÓN

El desarrollo de esta tesis nace con el interés de obtener materiales emisores de luz a base de silicio como es el SiOC que puede presentar mejoras en sus propiedades fotoluminiscentes, ya que se han realizado investigaciones para entender y optimizar sus propiedades estructurales y ópticas. El SiOC generalmente presenta una fuerte emisión de luz blanca cuando se excita con luz azul y es registrada como una matriz huésped prometedora en la que un incremento en la cantidad de defectos en el material y la incorporación de átomos de impurezas como iones de tierras raras, incrementaría sus propiedades de emisión y de conducción. Por otro lado, el fenómeno de confinamiento cuántico que puede presentar el material al momento de introducir nano cristales de silicio en la matriz del oxicarbonuro de silicio provocaría un mayor incremento en estas dos propiedades.

Por ello es necesario usar precursores capaces de introducir defectos y elementos dopantes como iones de Europio durante el proceso de obtención del oxicarbonuro de silicio. El óxido de silicio mesoporoso (SBA-15) con la incorporación de iones de tierras raras como el Europio sería uno de los candidatos prometedores para ser usados como precursores en la obtención de oxicarbonuro de silicio dopado con Europio con posibles incrustaciones de silicio. Los materiales dopados con tierras raras son líderes en ese aspecto, el dopaje con tierras raras en matrices huésped aislantes o semiconductoras ha sido reconocido como un método poderoso para proporcionar señales de luminiscencia intensas que abarcan un amplio rango de longitudes de onda, abriendo el camino a varias aplicaciones nuevas para materiales basados en silicio.

En la presente tesis, se presenta la obtención de películas delgadas de oxicarbonuro de silicio SiCO dopados con Europio mediante la técnica de depósito HWCVD (Hot Wire Chemical Vapor Deposition) utilizando el TEOS (tetraetilortosilicato o tetraetoxisilano) y el SBA-15 como materiales precursores, donde el SBA-15 se impregnó con una solución de ion europio a las concentraciones de 0.05, 0.11, 0.22 y 0.33%. Los depósitos fueron

llevados a cabo a las temperaturas de operación y a las temperaturas de 300°C y 500°C. Es importante mencionar que actualmente no existen reportes sobre la obtención de SiOC:Eu mediante el sistema de depósito HWCVD, y el uso de fuentes precursoras como SBA-15:Eu y TEOS, siendo así un terreno nuevo para el desarrollo de investigación.

2.1 OXICARBURO DE SILICIO

Los oxicarburo de silicio (SiOC) son una nueva familia de materiales vítreos con enlaces Si-O-Si donde los átomos de oxígeno son parcialmente reemplazados por átomos de carbono [3]. Esta incorporación de carbono en la red vítrea supone un fortalecimiento de la misma lo que produce mejora en sus propiedades con relación a la sílice vítrea; propiedades que anteriormente no se habían apreciado en este tipo de materiales [4].

Dentro de las mejores de sus propiedades tenemos mecánicas (módulo de Young, microdureza Vickers, tensión de fractura, tenacidad, etc.)[5]–[8], térmicas (resistencia a la fluencia a elevadas temperaturas)[9], resistencia frente a la oxidación [10]–[13], estabilidad química a elevadas temperatura o frente al ataque de ácidos y bases[14], [15]. Recientemente, se ha encontrado otras características como comportamiento viscoelástico a elevada temperatura[16] y propiedades piezoeléctricas [17][18].

2.1.1 ANTECEDENTES DEL OXICARBURO DE SILICIO

Años atrás se intentó modificar las propiedades del vidrio de óxido de silicio mediante la introducción de óxidos de diferentes elementos (empleo de diferentes cationes) y de esta manera se consiguió variar la estructura tridimensional del vidrio de sílice dando lugar al desarrollo de vidrios con diferentes propiedades mecánicas, eléctricas u ópticas. Igualmente, el siguiente paso fue el reemplazo del oxígeno por otros elementos tales como nitrógeno o carbono (empleo de diferentes aniones). La introducción de nitrógeno en vidrios de sílice supuso una variación de sus propiedades con respecto a vidrios que no lo contenían, efecto que fue asociado al reemplazo de oxígeno divalente por nitrógeno trivalente. Inicialmente, este tipo de vidrios fueron obtenidos mediante métodos clásicos de fusión (empleando una mezcla de óxidos y nitruros) en atmósferas reductoras y elevadas temperaturas (1700 °C). Posteriormente, se emplearon

temperaturas más bajas (500-1050 °C) vidrios nitrurados de borosilicato porosos en atmósfera de amoníaco y finalmente empleando geles obtenidos mediante el proceso sol-gel[19], [20]. Al comparar las propiedades de los vidrios de oxinitruro (SiON) se apreció una mejora de sus propiedades mecánicas y térmicas, asociada a la formación de estructuras tipo SiN_3 que aumentaron el entrecruzamiento de la red y el fortalecimiento de la misma. Esta misma filosofía se empleó para obtener vidrios de oxicarburo, ya que se pensó que la presencia de estructuras tipo SiC_4 fortalecería aún más la red vítrea y las propiedades obtenidas serían todavía mejores[21].

Uno de los primeros intentos de introducir carbono en la red de sílice no tuvo éxito, debido a que se realizó mediante el proceso de fusión convencional utilizando carburo de silicio como fuente de carbono. Aunque estos vidrios solo contenían 2.5% de carbono, diferentes propiedades como densidad, módulo de elasticidad, microdureza Vickers, etc., se mejoraron en comparación con los vidrios de sílice (SiO_2).

Posteriormente, Ellis et al. realizó intentos de incorporar carbono en el vidrio en 1951 donde la mezcla fue calentada a 1200 °C en atmósfera inerte, obteniendo un vidrio que conducía la electricidad, ya que el carbón formado como consecuencia de la descomposición de la materia orgánica se había distribuido a través de la microestructura porosa del vidrio [22].

Por otro lado Smith y Crandall realizaron ensayos de prensado en caliente de una mezcla de vidrio y Carbowax (polietilenglicol) a 1000-1150°C y obtuvieron un vidrio que contenía un 1.2 % en peso de carbono. El material obtenido de esta manera presentaba una mayor resistencia frente a la desvitrificación, así como una mayor densidad que la sílice vítrea [23].

Elmer y Meissner impregnaron alcohol furfúrico en un vidrio poroso y lo sometieron a un tratamiento en atmósfera inerte a 1250 °C, lo que le confirió al vidrio un aumento del punto de recocido que se asoció a la eliminación de los grupos hidroxilo por el carbono [24].

Homeny et al. por su parte sintetizaron, mediante fusión a 1750-1800 °C en atmósfera de nitrógeno, vidrios del sistema Mg-Al-Si-O-C empleando como fuente de carbono carburo de silicio. Debido a las elevadas condiciones durante el proceso se forman especies gaseosas (SiO, CO, CO₂) que dificultan la reproducibilidad de este consiguiendo incorporar como máximo un 2.5% de carbono. A pesar de ello se consigue aumentar con respecto a los vidrios sin carbono, el valor de ciertas propiedades como la densidad, el módulo de elasticidad, la microdureza Vickers y la tensión de fractura [25].

Coon [26] estudió cómo afecta la adición de SiC en la cristalización de vidrios del sistema Mg-Li-Al-Si-O. El carburo de silicio se adiciona al vidrio y posteriormente se estudia su comportamiento frente a la cristalización, apreciándose que la adición del carburo de silicio hace que los vidrios sean más resistentes frente a la oxidación.

2.1.2 ESTRUCTURA DEL OXICARBURO DE SILICIO

Una representación de la estructura del SiOC de estado híbrido a estado cerámico mediante pirólisis a temperaturas del orden de 600-1000 °C se muestra en la figura 2.1.

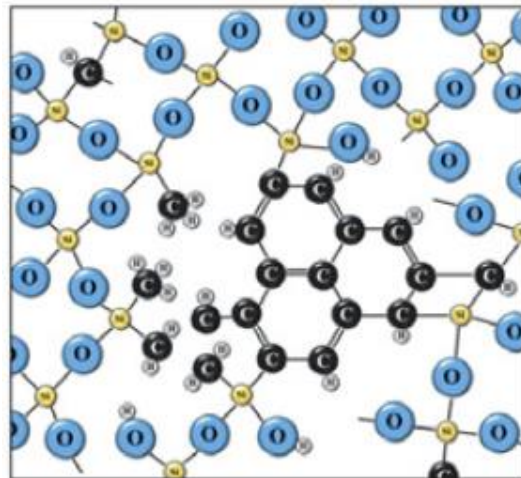
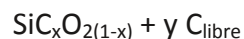


Figura 2.1.- Representación de la red estructural de los vidrios de oxycarburo de silicio para la temperatura de 600 a 1000°C [27].

La pirólisis en atmósfera inerte, a temperaturas del orden de los 900-1100 °C, de los precursores (híbridos o poliméricos), conduce a la formación de vidrios de oxycarburo

de silicio. Este método de obtención hace que, además de la fase oxcarburo, se genere una fase de carbono tipo grafito, también llamado “carbono libre”, que está embebida dentro de la matriz vítrea. Esta fase de carbono libre es la responsable del color negro que presentan estos materiales, por lo que en un principio fueron conocidos con el nombre de “Vidrios negros” (Black glasses).

Este tipo de materiales se ha obtenido mediante pirolisis en atmósfera inerte a temperaturas relativamente bajas (~1000 °C) a partir de híbridos orgánico-inorgánicos, proceso de sol-gel, polímeros precerámicos, obtenidos mediante la ruta polimérica [3]–[10], etc. Los precursores, además de presentar enlaces Si-O, también tienen enlaces Si-C_{orgánico} los cuales, durante el proceso de pirolisis, se transforman en enlaces Si-C-Si formadores de la estructura del vidrio de oxcarburo de silicio. La matriz del SiOC (vidrio de oxcarburo) está compuesta por una distribución aleatoria de enlaces Si-O, Si-C [18], formando diferentes unidades estructurales ([SiO₄], [SiCO₃], [SiC₂O₂], [SiC₃O] y [SiC₄]). Como consecuencia de esta manera de obtención se produce la transformación orgánico-inorgánica del material formándose el vidrio de oxcarburo, pero a su vez también se forma lo que se conoce como carbono libre. Este tipo de materiales puede ser descrito mediante la siguiente fórmula estequiométrica, la cual incluye la fase oxcarburo y la fase de carbono libre adicional[18].



Los vidrios de oxcarburo son amorfos, según se determina mediante difracción de rayos-X. Sin embargo, para temperaturas superiores a 1200 °C (en función de su composición) se produce una segregación de la fase metaestable de SiOC hacia la formación de sílice y carburo de silicio. Para temperaturas superiores, del orden de los 1500 °C, la sílice reacciona con el carbono libre formando más carburo de silicio y especies volátiles.

Los primeros trabajos se centraron básicamente en la eliminación o reducción de la fase libre de carbono basándose en el supuesto de que la fase de carbono podría transferir propiedades perjudiciales a los vidrios de oxcarburo de silicio [13]. Sin embargo,

la tendencia actual es opuesta y se han hecho muchos esfuerzos para obtener materiales de oxycarburo de silicio con un exceso de fase libre de carbono [14], porque muestran una alta estabilidad térmica, química y ambiental a 1450 °C [28].

A partir de estudios realizados mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), a temperaturas alrededor a 1500 °C en estos materiales se aprecian nanodominios de carburo de silicio y carbono tipo grafito de cristobalita.

La composición química y estructural del material formado depende fuertemente del precursor, de la naturaleza de los grupos orgánicos, de la relación O/Si/C, de las condiciones de pirólisis, de la temperatura y de la duración del tratamiento, etc.

Los vidrios de oxycarburo presentan una remarcable estabilidad, tanto nanoestructural como química, a temperaturas próximas a 1500 °C. También es sorprendente la resistencia de este tipo de materiales a la cristalización. Existen algunos estudios que atribuyen este comportamiento a la fase de carbono libre, fase que restringe la movilidad de las especies moleculares (y que concuerda con que se hayan encontrado unas velocidades de fluencia extremadamente bajas en este tipo de materiales con respecto a la sílice vítrea) [29].

Se presenta un recopilado de las estructuras de oxycarburo de silicio de acuerdo a información obtenida a partir de diferentes técnicas instrumentales, sus propiedades y precursores, la cual consiste en la transformación de los precursores poliméricos a el producto inorgánico SiOC vidrio o vitrocerámica en función de la temperatura [18] [27].

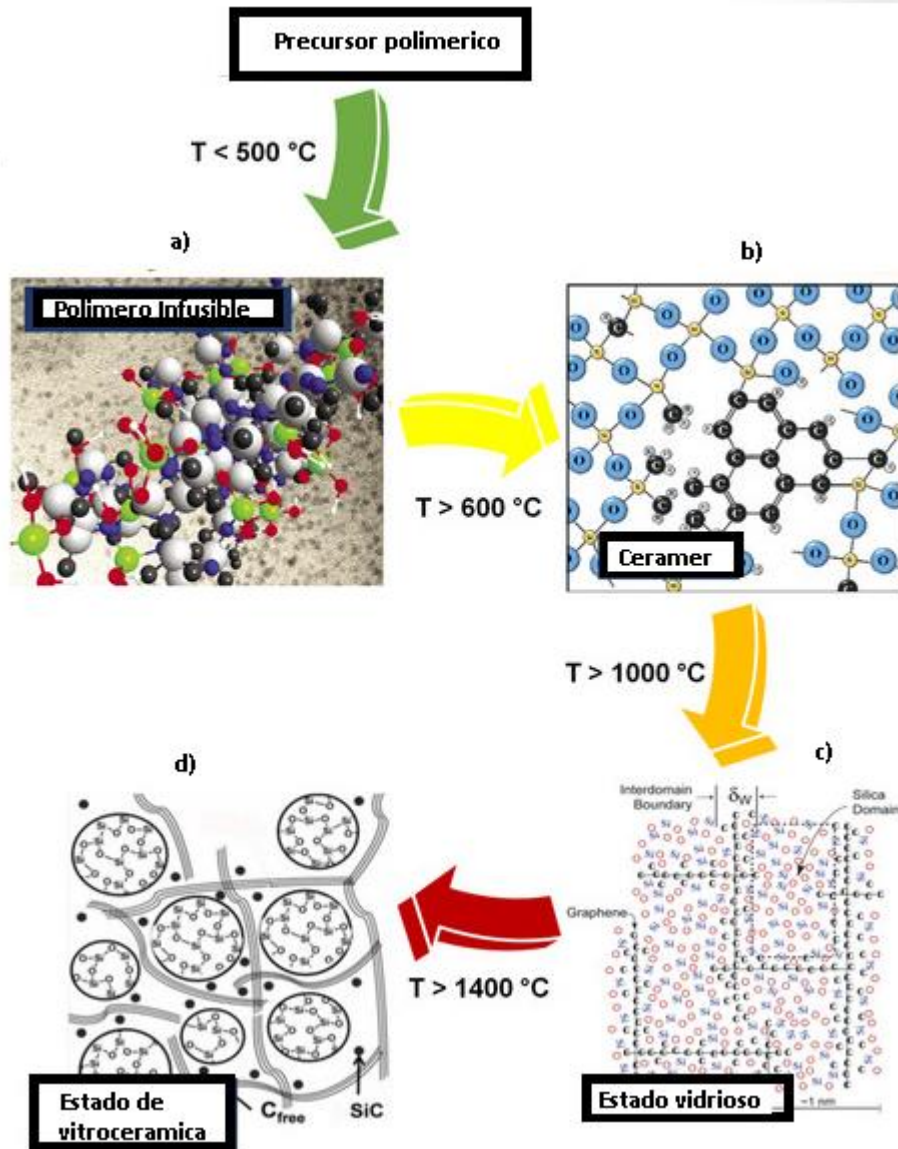


Figura 2.2.- Esquema de las diferentes estructuras obtenidas de oxycarburo de silicio dependiendo la temperatura de obtención.

En la figura 2.2 se presentan las diferentes estructuras del oxycarburo de silicio de acuerdo con la temperatura de obtención:

a) se presenta la reticulación química de los precursores termoplásticos obtenidos a temperaturas entre 100 a 400°C produce productos orgánicos infusibles de redes inorgánicas donde se realiza la conversión de precursor termoestable a infusible que

además permite la fabricación de cuerpos con formas complejas que se conservan durante la pirólisis;

b) estos materiales tienden a ser flexibles y se les ha llamado "ceramers" para indicar una combinación de comportamiento similar a la cerámica y al polímero donde la conversión térmica mediante pirólisis oscila entre 600 y 1000 °C;

c) separación de fases a temperaturas mayores a 1200 °C seguido de cristalización. En este apartado se presenta una representación esquemática del modelo estructural, que consiste en hojas de grafito interconectadas en una red reticular que contienen dominios de sílice. En las paredes de los dominios de grafito se encuentran las unidades mixtas de Si-O-C del oxcarburo que conectan el carbono libre con los tetraedros de sílice. La red de carbono no permite la fluencia viscosa, pero sí el comportamiento viscoelástico a elevadas temperaturas. Este modelo también permite explicar la elevada resistencia a la cristalización a temperaturas elevadas. La nucleación de cristalitos de sílice requiere la presencia de núcleos de sílice con un tamaño crítico (de unos pocos nanómetros). Este tamaño crítico puede ser similar al tamaño de los dominios de sílice, de manera que las láminas de grafito obstruyen la difusión de las moléculas de sílice entre los diferentes dominios, disminuyendo la probabilidad de encontrar núcleos con un tamaño crítico y por lo tanto la evolución de la cristalización.

Para apoyar este modelo se han llevado a cabo estudios de lixiviado de los vidrios de oxcarburo con ácido fluorhídrico (HF). El HF elimina la sílice formando una estructura porosa que permite la caracterización del material después del ataque, informando del tamaño y cantidad de nanodominios de sílice extraídos del material [29].

2.1.3 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL OXCARBURO DE SILICIO

En un principio los vidrios de oxcarburo de silicio se intentaron desarrollar mediante los métodos clásicos de fusión, pero en seguida esta vía fue descartada fundamentalmente debido a las elevadas temperaturas requeridas, la baja

reproducibilidad y sobre todo por los bajos porcentajes de carbono incorporados en el vidrio. Actualmente este tipo de materiales se obtienen mediante pirólisis en atmósfera inerte tanto de precursores híbridos orgánico-inorgánicos obtenidos mediante el proceso sol-gel, como de polímeros precerámicos obtenidos mediante la ruta polimérica, síntesis de haz de iones [30], recientes estudios en pulverización reactiva de magnetron por radiofrecuencia (RF magnetron sputtering) [31], y técnicas de depósito químico en fase de vapor (CVD) como PECVD, CVD asistido por plasma, HWCVD, etc., Para el desarrollo de la presente tesis se trabajó con el método de obtención de HWCVD debido a los grandes alcances que presenta esta técnica los cuales serán mencionados más adelante en esta sección.

2.1.4 APLICACIONES DEL OXICARBURO DE SILICIO

Los vidrios de oxycarburo han despertado gran interés por la cantidad de posibles aplicaciones que se espera de ellos [18]. Por otro lado los vidrios de oxycarburo de silicio presentan una gran variedad de maneras de procesado lo que permite obtenerlos de muy diversas formas aumentando aún más sus posibles campos de aplicación que incluyen baterías de iones de litio, fotoluminiscencia, electroluminiscencia y dieléctrico de capa intermedia de baja constante (k). Se ha demostrado que el cambio en la composición del compuesto SiOC puede conducir a un cambio en el índice de refracción n en un rango amplio que va de ~ 1.45 a ~ 3.0 en condiciones previas y posteriores al depósito. Por lo que su obtención y forma se encuentra en función de cual sea su aplicación.

2.1.5 PELICULAS DELGADAS DE OXICARBURO DE SILICIO

Las películas delgadas de oxycarburo de silicio (SiCO) han sido de gran interés debido a sus interesantes propiedades, tales como excelente estabilidad térmica, amplia banda de energía prohibida, alto índice de refracción y alta dureza. Por lo tanto, las películas delgadas de SiCO se pueden usar como película antirreflectante, material de ventana de dispositivos optoelectrónicos a base de silicio y celdas solares [32]–[35]. Hasta

ahora, los métodos para preparar SiCO incluyen sol-gel, depósito de vapores químicos mejorados con plasma (PECVD), síntesis de haz de iones, entre otras [36]–[40]. Sin embargo, las temperaturas de funcionamiento de algunas de las técnicas anteriores son altas (más de 1000 °C) [37]–[39], lo que conduce a más defectos en la interfaz de película delgada y sustrato, separación de fases y cristalización.

2.1.6 PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES EN EL OXICARBURO DE SILICIO

Hasta ahora, estados de defectos, como vacancias de oxígeno relacionadas con carbono (C-NOVs), Si-NOV, y los centros de deficiencia de oxígeno relacionados con el silicio se han propuesto para demostrar el mecanismo de fotoluminiscencia (PL) en el SiCO[41]–[43]. Nikas et al. informaron recientemente que la emisión de luz blanca resulta de los estados de cola de banda relacionados con los enlaces Si-O-C y/o Si-C [44]. Aunque se ha dedicado un esfuerzo considerable a comprender las características de fotoluminiscencia en el oxycarburo de silicio su origen sigue siendo contradictorio debido a estructuras de fase de silicio complicadas, como Si, SiC y SiO_x, que coexisten en el oxycarburo de silicio.

Por lo que un gran número de estudios se han centrado en la fotoluminiscencia del oxycarburo de silicio (SiCO) debido a su eficiente emisión de luz y su aplicabilidad en dispositivos de silicio. Los materiales de SiOC elaborados a bajas temperaturas de pirólisis muestran fotoluminiscencia intrínseca esto en el rango visible cuando se excita bajo luz UV, también puede ser excitado por luz azul (457 nm), donde muestra luminiscencia blanca [27]. En la luminiscencia intrínseca, la emisión es el resultado de la recombinación de pares electrón–hueco en materiales semiconductores.

Por otro lado, se encontró que los vidrios de SiOC son materiales anfitriones adecuados para iones de tierras raras (RE) ópticamente activos a diferencia del SiO₂ [45]. Donde los responsables de la emisión es la luminiscencia extrínseca la cual es causada por la incorporación de impurezas en compuestos semiconductores o aislantes. Estas

impurezas llamadas activadores o centros luminiscentes son los elementos responsables de la emisión de luz.

2.1.7 OXICARBURO DE SILICIO DOPADO CON EUROPIO

Un enfoque diferente para obtener una emisión de luz eficiente de un material basado en silicio está representado por el oxicarburo de silicio (SiOC), que ha sido ampliamente estudiado por su intensa emisión de fotoluminiscencia (PL) en el rango visible [54]. Donde, también se ha demostrado que el SiOC puede ser un material huésped interesante para los iones de tierras raras como el Europio [53]. Donde el dopaje con tierras raras en matrices huésped aislantes o semiconductoras ha sido reconocido como un método poderoso para proporcionar señales de luminiscencia intensas que abarcan una capacidad de sintonización en un amplio rango de longitud de onda, abriendo el camino a varias aplicaciones nuevas para materiales basados en silicio en el campo de la fotónica [46]. A diferencia de las propiedades ópticas de las películas de SiO₂ dopadas con Eu [47]–[50] que debido a la baja solubilidad del Eu sólido en la sílice (donde la formación de aglomerados ocurre para concentraciones de Europio mayores de 10^{18} cm^{-3}) [51]–[53] parece limitar seriamente sus perspectivas en fotónica.

Por otro lado la existencia de dos diferentes estados estables de oxidación del Europio Eu^{2+} y Eu^{3+} amplía su rango de aplicaciones, pero también pueden implicar inconvenientes relevantes; de hecho, esta peculiaridad puede considerarse realmente una ventaja solo si es posible obtener selectivamente la especie deseada o, para aplicaciones específicas, determinar la coexistencia de los dos estados.

Los iones Eu^{2+} presentan una emisión muy fuerte que se origina en las transiciones $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ permitidas por dipolo con respecto a la de los iones Eu^{3+} cuya transición interna se da en $4f$, al estar prohibida esta transición debido al dipolo eléctrico, conduce a una luminiscencia menos intensa [55].

La emisión de Eu^{3+} consiste en algunas líneas estrechas (la más intensa se encuentra en la región espectral roja a aproximadamente 615 nm) que se origina en transiciones prohibidas por dipolos; por lo tanto, tiene una intensidad notablemente menor con respecto a la amplia banda de emisión de Eu^{2+} , cuyo máximo se puede encontrar en el rango de longitud de onda 400–600 nm, y se debe a las transiciones permitidas por dipolo [56].

2.2 MATERIAL MESOPOROSO

2.2.1 CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES POROSOS

Los sólidos porosos son clasificados por la IUPAC de acuerdo a su tamaño de poro y pueden ser clasificados como a continuación se menciona [57].

- Microporosos.- Son los materiales con diámetro de poro menor a 2 nm. Ejemplo de materiales microporosos incluyen zeolitas y estructuras metal orgánicas.
- Mesoporosos.- Son los materiales que tienen diámetro de poro en un rango de 2nm a 50 nm.
- Macroporosos.- Son los materiales que tienen diámetro de poro mayor a 50 nm.

En los años noventa el material poroso ampliamente estudiado era la zeolita la cual es perteneciente a la familia de aluminosilicatos cristalinos. La aplicación de estos materiales estaba limitada a su tamaño de poro menor de 2 nm. Por lo que en los últimos años se han intentado sintetizar materiales con cavidades mayores a las que presentan las zeolitas y como resultado surgieron los materiales mesoporosos [58].

2.2.2 GENERALIDADES DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS

Los materiales mesoporosos cuentan con una superficie específica de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ aproximadamente. Los materiales mesoporosos a base de silicio se llaman silicatos mesoporosos y, además, se pueden dividir en dos categorías, uno es silicatos puros y el

otro es modificado, algunos ejemplos de materiales de silicato puro son *Mobil Composition of Matter (MCM)*, *Santa Barbara Amorphous (SBA)*, *hexagonal mesoporous silica (HMS)*.

Algunas características importantes de los materiales mesoporosos son:

- 1) Tienen una estructura porosa ordenada de largo alcance.
- 2) Su distribución del tamaño de los poros suele ser bastante estrecha y el tamaño de los poros se puede variar de 2 nm a 30 nm cambiando la composición de la mezcla de síntesis o surfactantes.
- 3) Tienen grandes áreas de superficie, que les permiten procesos de sorción.
- 4) Se pueden obtener diferentes estructuras de estos materiales, como barras, láminas y estructuras 3D utilizando diferentes surfactantes.
- 5) Se puede obtener una alta estabilidad térmica y estabilidad hidrotérmica después de la modificación.

2.2.3 ORIGEN DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS

En los años 70 surge la necesidad de encontrar alternativas a los combustibles derivados del crudo del petróleo y nace la primera crisis energética a nivel global. En 1976 la empresa Mobil Oil Corporation desarrolló un proceso para convertir el metanol en una fracción hidrocarbonada que contenía compuestos aromáticos y alifáticos con puntos de ebullición y propiedades similares a los de la gasolina. Como respuesta a la necesidad de ampliar el tamaño de poro de las zeolitas, en 1992 dicha empresa descubrió una nueva familia de materiales mesoporosos de sílice con tamaños de poro comprendidos entre 2 y 10 nm que se denominaron MCM-n (*Mobil Composition of Matter*) series donde n es un número que corresponde a una estructura específica de poro y a un agente surfactante concreto.

Simultáneamente el grupo de investigación dirigido por el Prof. Kuroda en la Universidad de Waseda en Japón diseñó un mecanismo alternativo para sintetizar materiales mesoporosos basado en la formación de láminas de sílice en presencia de

kanemita y la posterior modelización de la estructura porosa por adición e internalización de un surfactante catiónico. Sin embargo con el tiempo esta ruta se ha abandonado, pues se vio que no era generalizable a otros tipos de estructuras que han cobrado importancia en la comunidad científica [59][60].

Posteriormente, en 1998 Zhao et al. diseñaron los primeros materiales de sílice mesoporosa sintetizados con polímeros tribloque no iónicos y lograron aumentar el tamaño de poro desde 4.6 hasta valores de 30 nm. Estos materiales se denominaron SBA-n (*Santa Barbara Amorphous*) series. Con el tiempo aparecieron otras estructuras mesoporosas como las MSU-n (*Michigan State University*) series, KIT-1 (*Korea advanced Institute of science and Technology no.1*) series and FSM-16 (*Folded Sheed Material no. 16*) series. De entre todos estos materiales mesoporosos los más conocidos y estudiados son el MCM-41 y el SBA-15, que desde su descubrimiento han ido ganando importancia rápidamente con el tiempo en el área de catálisis, separación, el intercambio iónico, la liberación controlada de fármacos, el tamizado molecular y sobre todo en adsorción, entre otras aplicaciones.

2.2.4 MECANISMO DE FORMACIÓN DE LA MESOESTRUCTURA

A diferencia del MCM 41, el SBA-15 se sintetiza en un medio ácido y en presencia de surfactantes iónicos como el P123. En 1992, se introdujo por primera vez el método LTCA (Liquid crystal template approach) de creación de plantillas de materia blanda para la síntesis del MCM-41 y se sugirieron dos rutas diferentes para la formación de la estructura mesoporosa. En la primera ruta, el surfactante crea una estructura hexagonal antes de agregar el precursor de sílice. La estructura de sílice se precipita alrededor de esta plantilla, formando la estructura mesoporosa. El surfactante se elimina por el proceso de calcinación y se obtiene la estructura mesoporosa. En la segunda vía, después de agregar la fuente de sílice, se forma una estructura hexagonal[61]. Más tarde, este método de síntesis se estudió con más detalle y se concluyó que la estructura mesoporosa se formada por la segunda vía [60], [62]. Las posibles vías de síntesis para la obtención del SBA-15 (técnica LCTA) se muestran en la siguiente figura 2.3.

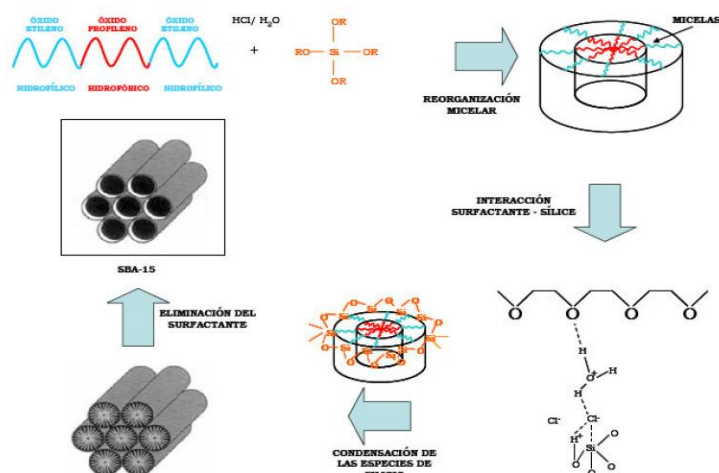


Figura 2.4.- Representación del mecanismo de síntesis del material SBA-15 [63].

Tras someterse a calcinación para eliminar el surfactante, se obtiene un material con una estructura mesoporosa hexagonal, con grandes espaciados de 7.5 a 32 nm entre la familia de planos (100), es decir el espaciado d_{100} , tamaños de poro entre 4.6 y 30 nm, superficies específicas en torno a los 400 y 900 m^2/g , volúmenes de poro de hasta 2.5 cm^3/g y espesores de la pared de sílice de entre 3.1 y 6.4 nm lo que le da al material una mayor estabilidad hidrotérmica y mecánica [64], [63].

Como se observa, la estructura del material SBA-15 es equivalente en simetría a la de la MCM-41. Sin embargo, el material SBA-15 presenta espesores de pared mayores derivados del empleo de agentes directores de la estructura no iónicos, por lo que ofrece mayor estabilidad térmica e hidrotérmica, característica muy interesante para el uso de este material en adsorción. Además, la eliminación del surfactante para crear la estructura porosa es más fácil en el caso de la SBA-15 comparado con los materiales tipo M41S, debido a que estos últimos se sintetizan a partir de surfactantes iónicos, por lo que las interacciones entre las moléculas de surfactante y las del precursor inorgánico son mucho más fuertes, lo que hace más difícil la eliminación de dicho surfactante.

Por otro lado, la estructura del material SBA-15 presenta microporos que interconectan los mesoporos. La formación de estos microporos se debe al carácter hidrofílico de las cadenas de los grupos óxido de etileno del surfactante, que quedan

atrapadas entre las paredes silíceas en el proceso de condensación de las especies de sílice. En la posterior eliminación del surfactante generan una microporosidad adicional en las paredes del material, como se puede observar en la figura 2.5 [65].

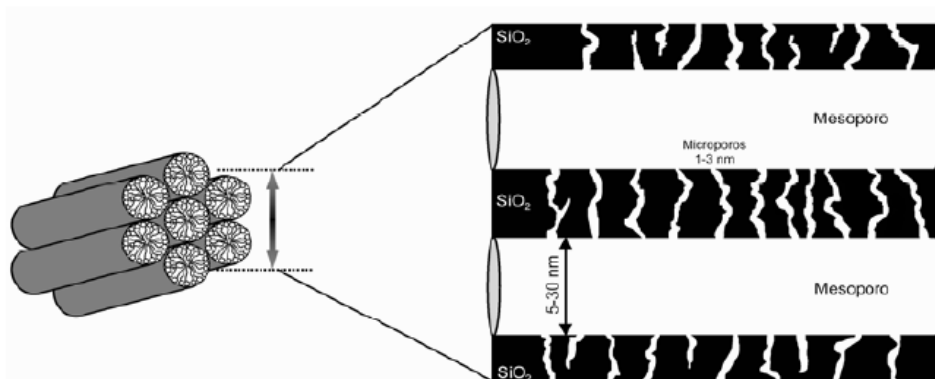


Figura 2.5.- Representación de los canales microporosos y mesoporosos que conforman el material SBA-15.

2.2.6 INCORPORACIÓN DE GRUPOS EN MATERIALES MESOESTRUCTURADOS

Los materiales mesoestructurados presentan diversas características como elevada porosidad, ordenamiento a nivel mesoscópico y gran estabilidad térmica, hidrotérmica y mecánica. Sin embargo, no presentan especies activas para poder ser usados como precursor o en aplicaciones como adsorción o catálisis. Una de las estrategias empleadas es la incorporación de componentes orgánicos en su superficie, en su estructura, o atrapados en sus canales [66], que modifiquen las propiedades fisicoquímicas del material silíceo y les proporcionen la actividad necesaria en la aplicación final. De esta manera se puede obtener materiales mesoestructurados en vistas a aplicaciones concretas.

Existen diferentes métodos para la incorporación de grupos funcionales orgánicos en la superficie de estos materiales, entre los que destacan el anclaje, la co-condensación y la impregnación.

El anclaje se basa en modificar las paredes del material con moléculas precursoras de grupos funcionales orgánicos, mediante enlaces covalentes entre estos y los grupos silanol (Si-OH) de las paredes de los canales. El método de anclaje más común es mediante silación. En la figura 2.6, se puede apreciar el proceso de anclaje de organosilanos en un soporte mesoporoso. La estructura original del soporte mesoporoso generalmente se conserva tras el anclaje. Un factor importante es mantener una gran cantidad de grupos silanol en la superficie de los poros si se desea una buena incorporación del grupo orgánico.

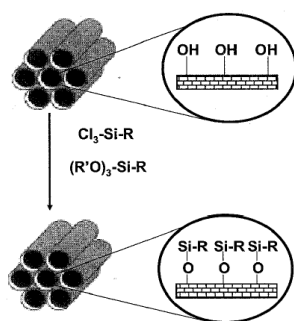


Figura 2.6.- Anclaje de compuestos organosilanos sobre un material silíceo mesoporoso puro.

La co-condensación se basa en la condensación conjunta de las especies precursoras orgánicas y los precursores silíceos. Es decir, se produce la síntesis directa de un material mesoporoso con grupos orgánicos en la superficie de los canales mesoporosos. La principal ventaja de este método es que no se necesitan tratamientos posteriores y que la distribución de los grupos orgánicos incorporados es más homogénea a lo largo de la superficie de los poros. La figura 2.7 mostrada a continuación, esquematiza el procedimiento de la co-condensación.

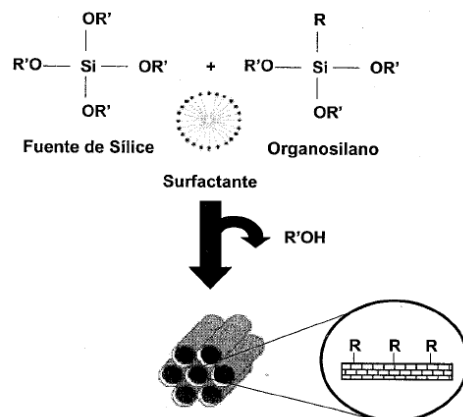


Figura 2.7.- Funcionalización orgánica mediante co-condensación.

Finalmente, el método de impregnación consiste en depositar las especies orgánicas en las paredes de los poros, mediante interacciones físicas por fuerzas de Van der Waals entre las moléculas orgánicas introducidas y las paredes silíceas del soporte empleado y no mediante enlaces químicos como en los métodos anteriores [63]. Este método se puede realizar de dos maneras diferentes: “impregnación húmeda” (wet impregnación, WI) e “impregnación por humedad incipiente” (incipient wetness, IW). El proceso de impregnación húmeda consiste en la dispersión de la matriz en polvo en una disolución diluida, de manera que las especies de precursor disueltas se difunden hasta el interior de los poros. Para el desarrollo de la presente tesis se optó por utilizar este método de impregnación. Por otro lado, el método de impregnación por humedad incipiente consiste en emplear una disolución saturada de precursor de igual volumen que el volumen total de poro de la matriz a impregnar. De esta manera se pretende que el volumen total de la disolución penetre en los poros por capilaridad minimizando la cantidad de precursor depositada en la superficie externa (figura 2.8).

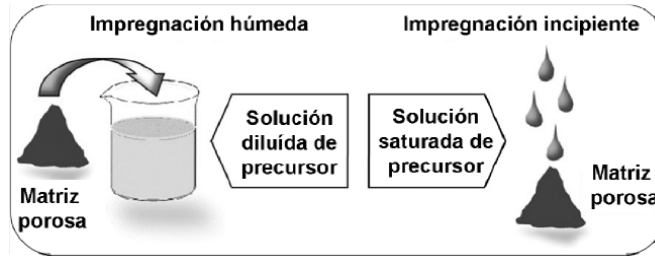


Figura 2.8.- Esquema de las técnicas de infiltración en matrices porosas por impregnación en fase líquida.

2.3 DEPÓSITO DE VAPOR QUÍMICO (CVD)

Los antecedentes de las técnicas de depósito de vapor químico (CVD, siglas en inglés) se remontan a principios del siglo pasado, cuando se utilizó la reducción de tetracloruro de silicio y de tetrafluoruro de silicio para efectuar el depósito de silicio. El depósito de vapor químico consiste en la exposición del sustrato a uno o varios compuestos vaporizados o gases fuente, los cuales contienen constituyentes de la sustancia que se desea depositar. Después se inicia una reacción química, sobre o en las cercanías de la superficie del sustrato produciendo el material deseado condensado sobre el sustrato, como resultado de una reacción en fase sólida. La reacción química puede activarse por la aplicación de calor, un campo rf o cd, luz o rayos X, un arco eléctrico, un campo de microondas, bombardeo electrónico ó acción catalítica de la superficie del sustrato [67].

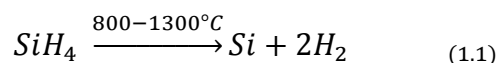
Las ventajas principales de la técnica CVD son: (1) en general no se requieren condiciones de alto vacío; (2) se pueden obtener velocidades altas de deposición; (3) es factible depositar compuestos y controlar fácilmente su estequiometría; (4) resulta relativamente sencillo dopar los depósitos con cantidades controladas de impurezas; (5) es posible obtener aleaciones multicomponentes; (6) se pueden obtener capas epitaxiales de alto grado de perfección y bajo contenido de impurezas.

Por otra parte, las desventajas de la presente técnica son: (1) los procesos termodinámicos y la cinética de la reacción involucrados en el proceso de deposición son

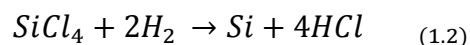
complejos y, por consecuencia, poco comprendidos; (2) los gases reactivos y los productos de la reacción son, en la mayoría de los casos, altamente tóxicos, explosivos o corrosivos; (3) los vapores corrosivos pueden atacar al sustrato y la película depositada, así como a las especies presentes en el mecanismo de deposición, y los productos generados pueden incorporar impurezas a la película; (4) las temperaturas que se emplean son generalmente altas, pudiendo producir fenómenos de difusión, aleación o reacción química sobre la superficie del sustrato, limitándose, de este modo, la variedad de sustratos que pudieran emplearse; (5) es difícil controlar la uniformidad del depósito.

Las reacciones químicas presentes en los procesos CVD pueden clasificarse en:

1. Reacciones de descomposición: Ocurren al aplicarse una alta energía sobre los compuestos vaporizados que se encuentran fluyendo hacia o siendo adsorbidos en la superficie del sustrato, los cuales se descomponen y los productos de la reacción se condensan sobre el sustrato. Un ejemplo típico de descomposición es:



2. Reducción de halógenos: Un proceso de reducción puede considerarse como un proceso de descomposición acompañado por la presencia de especies de reacción secundaria. Un ejemplo característico de depósito de vapor químico por reducción es la preparación de *silicio* a partir de los vapores halógenos usando *hidrógeno* como agente reductor, de acuerdo a la reacción:



3. Polimerización: En este caso, las películas pueden obtenerse por: (1) condensación de vapores de monómeros sobre el sustrato; (2) activación en la fase gaseosa, efectuando una aleación de los productos polimerizados para obtener el depósito; (3) depositando por otros medios una película monómera y después activando la polimerización.

4. Reacciones de transporte: Se pueden llevar a cabo mediante tres etapas básicas: (1) convirtiendo el material fuente en compuesto volátil mediante reacción química; (2)

transportando el vapor hacia el sustrato; y (3) descomponiendo el vapor químico sobre el sustrato, produciendo el depósito.

El reactor o cámara de reacción es la parte más importante de un sistema CVD. Según Chopra [34] los reactores pueden clasificarse como: (1) Reactores de baja temperatura, para aplicaciones a menos de 500°C a presión atmosférica; y (2) Reactores de alta temperatura para usos a más de 500°C a presión baja ó atmosférica. Para obtener depósitos de alta calidad y reproducibilidad se requiere del control estricto del proceso CVD, particularmente de los siguientes parámetros: (1) la temperatura el sustrato, (2) las cantidades y composición de los gases o vapores; (3) el tiempo y (4) la presión.

2.3.1 MÉTODOS DE CALENTAMIENTO DEL SISTEMA CVD

La CVD térmica requiere una alta temperatura, generalmente de 800 a 2000 ° C, que puede generarse mediante calentamiento por resistencia (filamento), alta frecuencia de Inducción, calentamiento radiante, calentamiento por placa caliente o cualquier combinación de estos.

La CVD térmica se puede dividir en dos sistemas básicos conocidos como reactor de pared caliente y reactor de pared fría (estos pueden ser horizontales o verticales).

Reactores de pared caliente. Un reactor de pared caliente es esencialmente un horno isotérmico, que a menudo se calienta con elementos de resistencia. Las partes a recubrir se cargan en el reactor, la temperatura se eleva al nivel deseado y se introducen los gases de reacción.

En algunos casos, las partes a recubrir (como las obleas de silicio semiconductor) se apilan verticalmente. Esto minimiza la contaminación de partículas y aumenta considerablemente la capacidad de carga (a diferencia de la carga horizontal).

Los reactores de pared caliente tienen la ventaja de un control de temperatura más preciso.

Una desventaja es que el depósito se produce en todas partes, tanto en el sustrato como en las paredes del reactor, por lo que se requiere una limpieza periódica o el uso de un revestimiento desechable.

Reactores de pared fría. En un reactor de pared fría, el sustrato a recubrir se calienta directamente ya sea por inducción o por calentamiento radiante, mientras que el resto del reactor permanece frío, o al menos más frío. La mayoría de las reacciones de CVD son endotérmicas, es decir, absorben el calor y el depósito tiene lugar preferentemente en las superficies donde la temperatura es más alta, en este caso el sustrato. Las paredes del reactor, que son más frías, permanecen sin recubrimiento.

2.3.2 CINÉTICA DE LOS PROCESOS DE CVD

La figura 2.9 muestra un esquema básico de la reacción en un proceso de CVD. Según se indica, una vez transportadas al reactor, las especies gaseosas pueden reaccionar tanto en la superficie del sustrato y en las paredes del propio reactor (reacciones heterogéneas), como en fase gaseosa (reacciones homogéneas).

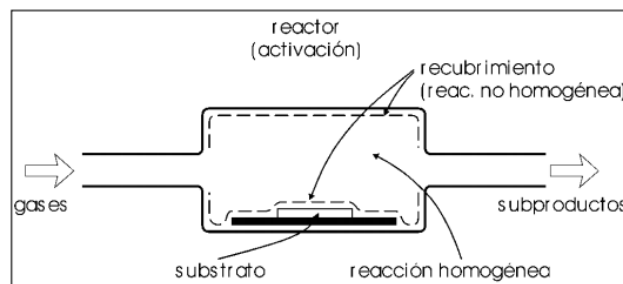


Figura 2.9.- Esquema básico de un proceso de CVD, indicando la reacción homogénea, con producción de especies intermedias y partículas de polvo, y la reacción heterogénea que permite la obtención de un recubrimiento sólido sobre el sustrato e incluso sobre las paredes del reactor [68].

Las reacciones homogéneas suelen producir partículas de polvo que pueden caer sobre el sustrato y depositarse sobre la superficie con poca adherencia, dando lugar a láminas de baja calidad. Por tanto, cuando se pretende obtener recubrimientos uniformes

resulta necesario minimizar la formación de polvo mediante la optimización de los parámetros experimentales. Por el contrario, en la síntesis de materiales en forma de polvo es preciso promover la reacción homogénea sobre la heterogénea. Esto se consigue normalmente aumentando la presión de los gases de reacción para favorecer la interacción de las moléculas reactantes en la fase gaseosa. Cuando la reacción se lleva a cabo en la fase heterogénea, resulta muy frecuente considerar que los procesos de CVD tienen lugar según una sucesión de dos etapas: un transporte de masa y una etapa superficial. La etapa más lenta determina la velocidad de depósito. El transporte de masa comprende tanto el transporte de las especies reactivas hasta la superficie del sustrato, como el de los subproductos de la reacción desde dicha superficie hacia el exterior del reactor. En algunos casos, las especies reactivas que dan lugar al crecimiento de la película se forman mediante reacciones homogéneas entre los gases de partida, lo cual constituye una etapa adicional en el proceso de CVD. Por tanto, parte de las especies reactivas presentes en la fase gaseosa se difunden hasta las superficies expuestas a ellas (sustrato y paredes del reactor) y se adsorben sobre éstas. Las moléculas adsorbidas pueden difundirse sobre la superficie, incorporarse en sitios más estables, disociarse, reaccionar con otras moléculas adsorbidas, reaccionar con moléculas no adsorbidas de la fase gaseosa o, incluso, desorberse. De todos estos fenómenos, los fenómenos de reacción son los que suelen presentar la energía de activación más elevada y, por tanto, los que suelen determinar la velocidad de la etapa superficial en el proceso de CVD. Así mismo, los subproductos de la reacción deben desorberse de la superficie y ser transportados por la masa de gases hacia el exterior del reactor [68],[69]–[74].

2.3.3 REACTOR HWCVD

La técnica de depósito de vapor químico por alambre caliente (HWCVD), también conocida como CVD catalítica (Cat-CVD), se ha utilizado para producir películas delgadas que contienen Silicio, nanomateriales y recubrimientos de polímeros funcionales que han

encontrado amplias aplicaciones en dispositivos microelectrónicos y fotovoltaicos, en automóviles, y en biotecnología.

Desde su desarrollo a fines de la década de 1980, la técnica de depósito de vapor químico por alambre caliente (HWCVD), también conocida como depósito de vapor químico catalítico (Cat-CVD) es un método de depósito en el que los gases precursores, por ejemplo silano o silano/hidrógeno en el caso de depósito de películas delgadas de silicio, se disocian catalíticamente en filamentos calentados resistivamente [75]. El HWCVD utiliza la capacidad catalítica de los filamentos metálicos (por ejemplo, W o Ta) para descomponer los gases fuente en radicales a altas temperaturas (≥ 1500 °C). Esto es seguido por reacciones secundarias de radicales y moléculas radicales en la fase gaseosa para producir la mezcla final de precursores de crecimiento de película que reaccionan con el sustrato a una temperatura relativamente baja (150-300 °C), lo que finalmente conduce a la formación de películas delgadas. La velocidad de crecimiento y las propiedades de los depósitos dependen en gran medida de la naturaleza de los precursores de crecimiento en fase gaseosa. Por lo tanto, la información sobre la química de la reacción en fase gaseosa, incluidos los mecanismos y la cinética, es fundamental para comprender el proceso de crecimiento de la película HWCVD. Aunque se pueden encontrar estudios exhaustivos sobre la optimización de las condiciones del proceso y la caracterización de las propiedades de los depósitos finales, se sabe poco acerca de la descomposición del gas fuente en el filamento caliente y las posteriores reacciones en fase gaseosa. En las últimas dos décadas se ha visto un esfuerzo creciente para investigar la química de la reacción de la fase gaseosa en HWCVD [76][77].

La alta eficiencia de la disociación del H_2 en un alambre de tungsteno se ha utilizado desde la década de 1960. La primera patente y publicación sobre HWCVD apareció en 1979 (entonces llamada "CVD térmica") en los Estados Unidos [78][75]. Aproximadamente 6 años después, Matsumura y Tachibana [79] utilizaron esta técnica para la preparación de silicio amorfo fluorado. La preparación de silicio amorfo hidrogenado (α -Si: H) fue investigada por Doyle et al. [80] y Matsumura [81][82][83] a fines de la década de 1980, mostrando la alta velocidad de depósito como característica

destacada. El mayor interés en el método de depósito se produjo en 1991 debido a Mahan et al. [75] que demostró por primera vez la posibilidad de producir a-Si: H con calidad de dispositivo con una concentración de hidrógeno inferior a 1% atómico. Debido a este desarrollo, muchos laboratorios ingresaron al campo y actualmente, más de 30 laboratorios de investigación tienen instalaciones de depósito de HWCVD. Las primeras celdas solares de silicio de película delgada se fabricaron en 1993 en la Universidad de Kaiserslautern y en NREL, mientras que las primeras TFTs se fabricaron en 1995 en la Universidad de Utrecht y JAIST (Japón). Dentro de Europa, más de 10 grupos están utilizando la tecnología para crear novedosas películas y dispositivos delgados. En Japón, los principales actores (académicos) son JAIST, la Universidad de Osaka, la Universidad de Gifu y el Instituto de Tecnología de Tokio. Varias compañías han desarrollado sistemas comerciales, como GVD (Cambridge, EE. UU.), sp3 (Santa Clara, EE. UU.), Elettrorava (Italia), Ulvac (Japón), Canon-Anelva (Japón), y se han introducido las primeras aplicaciones de capas HWCVD en productos electrónicos (Mitsubishi Electric, Ishikawa Seisakusho). Los fabricantes generalmente no hacen público el uso de los procesos de HWCVD en los productos de consumo. La tecnología ha producido películas delgadas de silicio amorfo, con propiedades proto-, micro y policristalinas [84], [85]. Se ha demostrado que las capas dopadas, tanto de tipo p como de tipo n, son factibles. Incluso las capas de SiO₂ se han realizado con la técnica HWCVD [86], [87]. Las capas de óxido pueden ser más difíciles de obtener porque existe el riesgo de oxidación de los filamentos metálicos catalíticos calientes con especies oxidantes [88].

2.3.4 ESPECIES REACTIVAS EN EL HWCVD

El éxito de HWCVD se debe en gran parte a sus diversas ventajas, que incluyen una alta velocidad de depósito, bajas temperaturas de sustrato y uniformidad en área grande. El crecimiento de las películas en HWCVD es inducido por especies reactivas generadas por la descomposición primaria en el alambre de metal o por reacciones secundarias en la fase gaseosa. Para lograr una optimización racional y eficiente del proceso, es esencial

identificar las especies reactivas y comprender la cinética química que rige la producción de estas especies precursoras para el crecimiento de la película.

Los filamentos metálicos son esenciales en el HWCVD ya que sirven como catalizadores para descomponerse en gases precursores de especies reactivas, que inician la reacción química en fase gaseosa y el crecimiento de película delgada [75].

CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la síntesis del SBA-15 y la incorporación del ion Europio mediante el método de impregnación húmeda con soluciones de óxido de europio al 0.05, 0.11, 0.22 y 0.33%. Posteriormente, se realizaron muestras de 110 mg, pastillas compactas sometidas a un peso de 1 ton, las cuales se usaron como fuente sólida para el depósito de películas delgadas de SiCO o SiCO:Eu mediante el empleo del sistema HWCVD (Hot Wire Chemical Vapor Deposition).

Por lo que se presenta el desarrollo experimental empleado para el depósito de las películas de oxycarburo de silicio dopadas con Europio (SiOC:Eu) utilizando la técnica HWCVD, las condiciones empleadas durante el depósito y finalmente la descripción de las técnicas empleadas en la caracterización de las muestras.

3.1.1 SÍNTESIS DEL SBA-15

El primer paso que se realizó para la síntesis del SBA-15 fue el pesado correcto de los reactivos, en donde se tomó en cuenta la pureza de los mismos ya que estas características determinan la calidad del material final a obtener. Los precursores utilizados para la síntesis fueron: Ácido sulfúrico (H_2SO_4 J.T. Baker grado reactivo 95%-98%), Pluronic P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ Sigma Aldrich), hidróxido de sodio (NaOH J.T. Baker), silicato de sodio (Na_2SiO_3) y agua des-ionizada.

La síntesis comenzó con la disolución del tensoactivo para ello se preparó una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 0.4 molar de la cual se tomaron 10 ml y se colocaron en un vaso de precipitado con 500 ml de agua desionizada, posteriormente se agregaron 12.5 gramos de tensoactivo pluronic P123 y se dejó en agitación durante 24 horas hasta obtener una solución transparente. Pasado este tiempo, se adicionaron 0.5 gramos de

hidróxido de sodio (NaOH) y como fuente de silicio se agregaron gota a gota 33.2 ml de silicato de sodio (Na_2SiO_3), posteriormente se dejó en agitación durante 5 días a temperatura ambiente y agitación constante. El pH final obtenido estuvo entre 1.20 y 0.72 [89].

Transcurrido los 5 días, la solución se filtró y se lavó con agua des-ionizada obteniendo precipitados de partículas blancas. Posteriormente fueron secadas a una temperatura de 60 °C en un horno durante 12 horas y calcinadas a una temperatura de 550 °C durante 6 horas con la finalidad de eliminar los compuestos orgánicos presentes y el tensoactivo pluronic P123. A continuación, se presenta un diagrama esquemático donde se ilustra el proceso para obtener el SBA-15. (Ver figura 3.1).

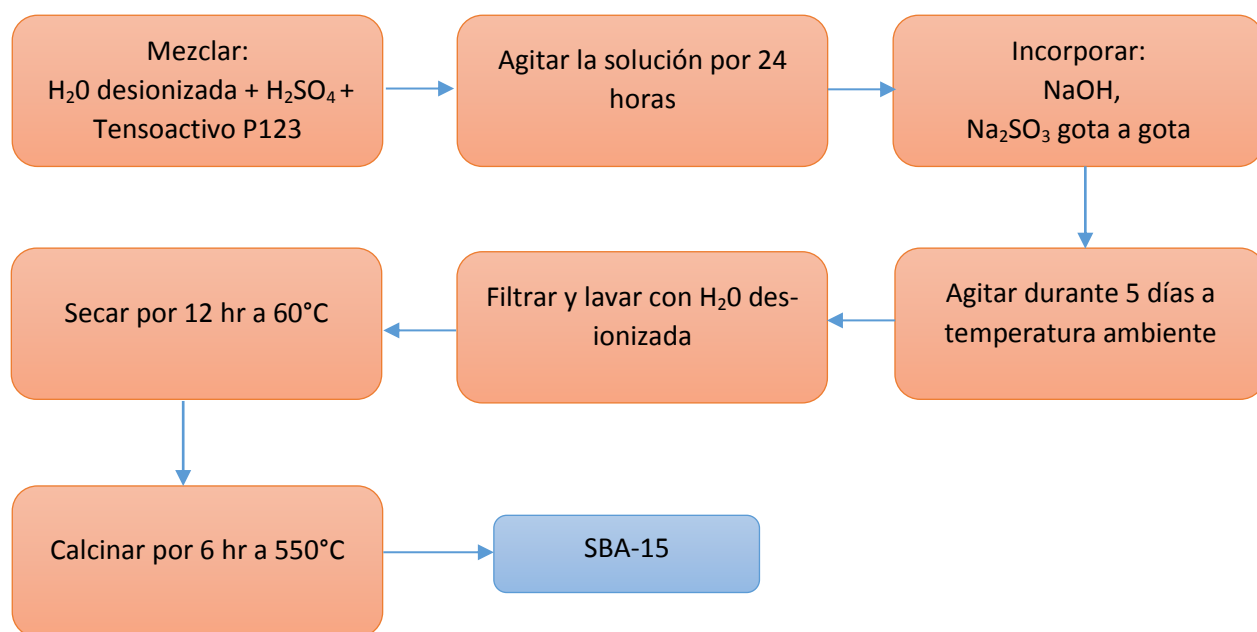
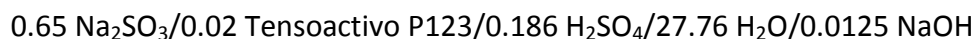


Figura 3.1.- Diagrama esquemático para de la síntesis de SBA-15.

La relación molar del SBA-15 es la siguiente:



Cabe mencionar que los reactivos fueron pesados en una balanza analítica con precisión de 10^{-4} g marca santorius.

3.1.2 SÍNTESIS DEL SBA-15 IMPREGNADO CON ÓXIDO DE EUROPIO

Primero se realizó el pesado correcto de los reactivos de acuerdo a las concentraciones de las muestras que se requirió obtener. Los reactivos utilizados fueron nanopulvos de óxido de europio con tamaño de partícula menor a 150 nm (Eu_2O_3 grado reactivo al 99.5% Sigma Aldrich), metanol (CH_3OH grado reactivo 99.9% J.T. Baker) y polvos de SBA-15 sintetizado previamente.

Para la muestra P5 se agregó 50 ml de metanol y 50 ml de agua des-ionizada en un vaso de precipitado, después se adicionó 0.3 gramos de óxido de europio (Eu_2O_3) y se mantuvo en agitación por 30 minutos. Pasado este tiempo se agregó 1 gramo de SBA-15 sintetizado y se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente, posteriormente se filtró y lavó con agua des-ionizada.

Finalmente el producto obtenido se secó en un horno a $100\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire durante 12 horas, y se calcinó a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas. Como resultado se obtuvieron polvos de SBA-15 impregnados con óxido de Europio, por el método de impregnación húmeda. Se siguió el mismo procedimiento para las diferentes muestras con las soluciones de óxido de europio al 0.05, 0.11, 0.22 y 0.33%.

A continuación se presenta el diagrama esquemático de la síntesis de SBA-15 impregnado con europio (ver figura 3.2).

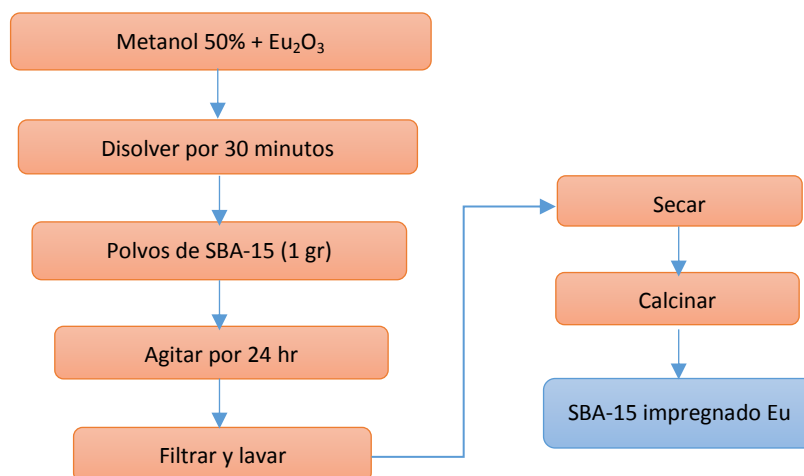


Figura 3.2.- Diagrama esquemático de la impregnación húmeda del SBA-15 con óxido de europio.

Una vez obtenidas las muestras en polvo se elaboraron pastillas con dimensiones de 12 mm de diámetro por 4 mm de espesor. Las pastillas fueron obtenidas a una presión de 1 tonelada mediante el uso de una empastilladora digital.

En la tabla 3.1 se presenta la relación de las muestras de SBA-15 impregnadas con europio (pastillas), las cuales se utilizaron como fuente sólida de óxido de silicio y europio en el depósito de las películas delgadas de oxicarbonuro de silicio SiCO:Eu. Así como la nomenclatura que fue asignada y la composición de europio de las mismas.

Tabla 3.1.- Nomenclatura de las muestras sólidas obtenidas y la composición.

Fuente sólida	(% en peso de la solución de Eu_2O_3)
P1	0
P2	0.05
P3	0.11
P4	0.22
P5	0.33

3.1.3 SISTEMA DE DEPÓSITO HWCVD

El sistema de depósito HWCVD (Hot Wire Chemical Vapor Deposition), empleado para la obtención de las películas delgadas de SiCO:Eu fue desarrollado en el laboratorio del Posgrado de Semiconductores de la BUAP (laboratorio IC6) y se compone de las siguientes partes: un controlador de flujo tri-gases, un burbujeador donde se coloca la fuente líquida en este caso el TEOS, un porta fuente circular para colocar la muestra sólida (pastilla), un porta sustrato, un sensor de temperatura tipo k y una bomba de vacío (ver figura 3.3).

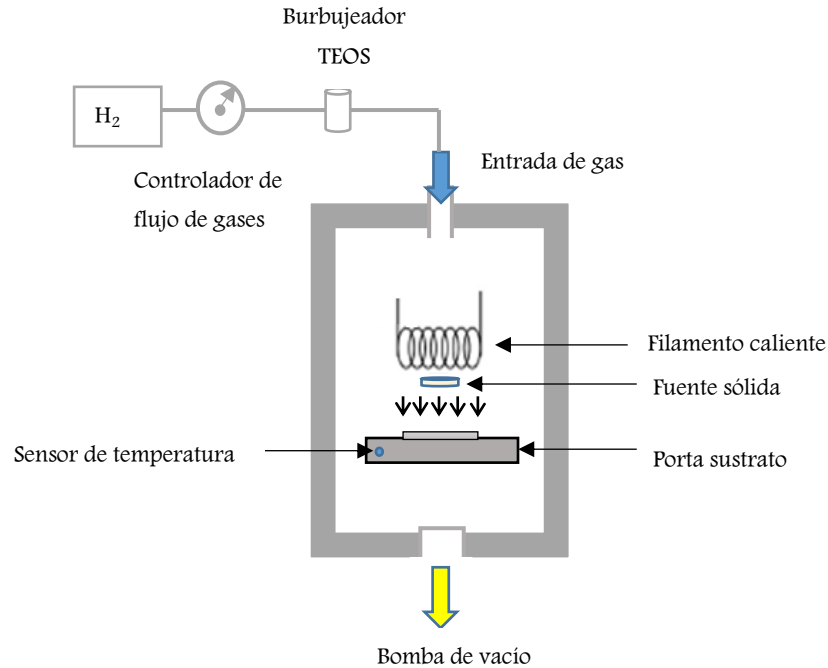


Figura 3.3.- Diagrama esquemático del sistema HWCVD utilizado para el depósito de películas delgadas de SiCO:Eu.

3.1.4 DEPÓSITO DE PELICULAS DELGADAS DE SiOC: Eu POR HWCVD.

El depósito de las películas se realizó sobre sustratos de silicio tipo p con orientación (100) de espesor $279 \pm 20 \mu\text{m}$ y resistividad $1\text{-}20 \Omega$. Todos los sustratos fueron limpiados previamente mediante métodos húmedos es decir la combinación de disolventes, ácidos y agua para retiro de óxido nativo, retiro de grasas, eliminación de metales pesados y contaminantes orgánicos (RCA I) y eliminación de iones alcalinos y cationes que forman hidroxilo (RCA II).

Para cada depósito se realizaron previamente pruebas de vacío y limpieza del reactor para ello se selló herméticamente la cámara de reacción, y se aplicó vacío mediante una bomba rotativa de paletas RZ 2.5 a una presión aproximada de 60 cm/Hg . Posteriormente se llenó la cámara con H_2 y se volvió a generar vacío a la misma presión,

este proceso se repitió 3 veces con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de partículas contaminantes (oxígeno, aire) dentro del reactor y prolongar la vida útil del filamento.

Las películas fueron depositadas de acuerdo a la siguiente ruta: El gas molecular H_2 de ultra alta pureza se hizo circular al sistema a 40 milímetros con un flujo constante de 25.392 sccm, además de pasar por un burbujeador con TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$) en forma líquida e incorporado dentro de la cámara de reacción. La cámara de reacción contó con una fuente sólida de SBA-15 impregnado con europio (pastilla) la cual se colocó justo por debajo del filamento de tungsteno, está fue decajada por el gas reactante H_2 durante el tiempo que duro el depósito. En todo el proceso experimental se mantuvo una presión de vacío de 60 cm/Hg. Se trabajaron temperaturas de calentamiento adicional del porta sustrato de 300°C y 500°C. Ver figura 3.4 y 3.5

Las condiciones de depósito para las películas delgadas de SiCO y SiCO:Eu fueron: distancia entre la muestra sólida y el sustrato 7 mm, Distancia entre la muestra sólida y el filamento: 1 mm, flujo de hidrógeno molecular (H_2) de 25.392 sccm, tiempo de depósito 7 minutos, muestras sólidas de SBA-15 impregnadas con europio: P1, P2, P3, P4 y P5.

El filamento utilizado fue de tungsteno en forma de espiral con un espesor de 0.5 mm a una temperatura de trabajo de aproximadamente 2000°C. Esta temperatura se pudo alcanzar con una diferencia de potencial de 90 V.



Figura 3.4.- Imagen real del arreglo experimental al interior del reactor HWCVD.



Figura 3.5.- Imagen real del sistema de depósito HWCVD usado para la obtención de películas delgadas de SiOC:Eu.

En la tabla 3.2 se presenta la nomenclatura de las películas delgadas de oxycarburo de silicio (SiOC) depositadas y la fuente sólida (pastilla de SBA-15 impregnada con óxido de europio) empleada.

Tabla 3.2.- Nomenclatura de las películas delgadas de SiOC:Eu obtenidas y la fuente sólida empleada.

No.	Películas delgadas	Fuente sólida
1	SiOC	P1
2	SiOC:2Eu	P2
3	SiOC:3Eu	P3
4	SiOC:4Eu	P4
5	SiOC:5Eu	P5

Con el propósito de conocer el efecto de la temperatura en las propiedades fotoluminiscentes de las películas delgadas de SiOC:Eu se realizaron 2 experimentos más, donde el portasustrato se calentó a 300 °C y a 500 °C respectivamente empleando la fuente sólida con la mayor cantidad de europio como se muestra en la tabla 3.3.

Tabla 3.3.- Nomenclatura de las películas delgadas obtenidas con calentamiento del portasustrato.

No.	Película delgada	Fuente sólida	Temperatura de porta sustrato (°C)
6	SiOC:5Eu- 300	P5	300
7	SiOC:5Eu- 500	P5	500

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este apartado se hace una descripción de las técnicas de caracterización utilizadas para estudiar las propiedades estructurales y ópticas de las muestras P1, P2, P3, P4 y P5 (muestras de SBA-15 impregnadas con óxido de europio) mediante las técnicas de SAXS, Isotermas de adsorción y FTIR. Además de las técnicas de caracterización empleadas para las películas delgadas de SiOC:Eu correspondientes a fotoluminiscencia (PL) y fotoluminiscencia resuelta en tiempo (PLRT).

3.2.1 DISPERSIÓN DE RAYOS X DE ANGULO REDUCIDO (SAXS)

Las fuentes sólidas mesoporosas de SBA-15 P1, P2, P3, P4 y P5 fueron caracterizadas por SAXS (Small Angle X-ray Scattering) la cual es una técnica analítica no destructiva basada en el análisis de la dispersión de rayos X producida por un material al paso del haz, a ángulos muy próximos a cero, en el rango de 0.1 a 5 grados.

Esta técnica se emplea en nanoestructuras con un tamaño entre 1 nm hasta 200 nm siendo el caso de los materiales mesoporosos. La muestra es irradiada con un haz de rayos-x monocromático y a partir de la distribución de intensidades a muy bajo ángulo es posible obtener información sobre tamaño o distribución de tamaños de partículas, formas de partículas, área de superficie específica, distribución de tamaño de poro y estructura interna.

El equipo necesario para realizar este tipo de análisis tiene diferencias notables respecto a un difractómetro convencional. Normalmente se trabaja en transmisión. Es necesario un haz de rayos-x muy fino de manera que pueda ser interceptado sin bloquear la intensidad dispersada, una mayor distancia de la muestra al detector permite que se separe el haz dispersado del incidente y disminuye el background. Es necesario también que exista vacío desde la fuente de rayos-x hasta el detector, además se utiliza un detector PSD.

En esta técnica aunque en su nombre contenga la palabra “ángulo”, el vector de dispersión “ q ” es común para el SAXS. También conocido como momentum de transferencia, q refleja el proceso en el cual los fotones de los rayos X transfieren energía a los electrones con los cuales interactúan. La siguiente ecuación (3.1) describe la relación entre el vector de dispersión q y el ángulo de dispersión 2θ :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}(\theta) \quad (3.1)$$

Donde q es el vector de dispersión, θ es el ángulo de dispersión y λ es la longitud de los rayos X (tubo de cobre con longitud de onda de 1.5418 Å).

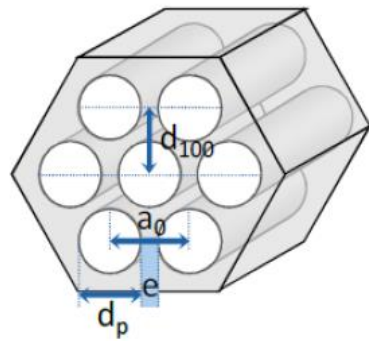
La distancia Inter planar fue calculada siguiendo la ley de Bragg [90] que se muestra a continuación (ecuación 2.2):

$$d_{100} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}(\theta)} \quad (3.2)$$

Donde: d_{100} es la distancia interplanar en la dirección (100), θ es el ángulo de incidencia, n es el orden de difracción y λ es la longitud de los rayos X (para este caso corresponde un tubo de cobre con una longitud de onda de 1.5418 Å).

Posteriormente se calculó el parámetro de red o celda a_0 característico de una estructura mesoporosa ordenada. El parámetro de red representa la distancia entre los centros de dos poros contiguos y se puede calcular de la siguiente ecuación (3.3):

$$a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100} \quad (3.3)$$



- d_{100} = distancia interplanar
- a_0 = parámetro de red o celda
- d_p = diámetro de poro
- e = espesor de pared de poros.

Figura 3.6.- Representación de la distancia Inter planar en la dirección (100) y el parámetro de red de una estructura hexagonal con simetría p6mm correspondiente al SBA-15 [91][92].

Para estas mediciones se utilizó un equipo marca Bruker perteneciente al LabNaI del Ciacyt de la UASLP con un tubo de cobre, el cual tiene una longitud de onda de 1.5418 Å. El equipo se operó con un voltaje de 40 kV y una intensidad de corriente de 40 mA con un detector de dos dimensiones. Se realizaron barridos de 0.1 a 3.2 grados con un tamaño de paso de 0.01° y un tiempo de paso de 360 segundos.

3.2.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La medición del área específica de un sólido expresada en m^2/g , es uno de los parámetros principales para caracterizar un material mesoporoso. Este parámetro es obtenido al medir la adsorción física de un gas inerte, el más común es la adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K. El volumen específico de nitrógeno adsorbido permite la determinación del área específica (por el método Brunauer, Elmmet y Teller, BET), el volumen y diámetro de poro se obtienen por los métodos Barrett Joyner Halenda (BJH).

Para la determinación del área superficial específica de las muestras sólidas de SBA-15, P1, P2, P3, P4 y P5, se utilizó el método de BET mediante la técnica de adsorción de N_2 a 77.6 K. Este método de medición utiliza un analizador de área superficial y sistema poroso Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption perteneciente al

laboratorio de Ciencias Químicas de la BUAP, donde cada muestra fue desgasificada por un tiempo de 1891 minutos.

La adsorción (estrictamente, adsorción física) ha sido definida por la IUPAC como el enriquecimiento (es decir, adsorción positiva o simplemente adsorción) o el vaciamiento (adsorción negativa) de uno o más componentes en una interfase. En realidad, en 1909, McBain propuso el término sorción para abarcar tres tipos de fenómenos: la adsorción sobre las superficies, la absorción dentro del sólido y la condensación capilar que ocurre en el interior de los poros. Pero, quizás por razones de eufonía, el término nunca fue utilizado ampliamente y la palabra adsorción es frecuentemente utilizada para denotar indistintamente la condensación capilar o la adsorción en superficies.

La adsorción se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas. Básicamente estas fuerzas son de dos clases: físicas y químicas, las que dan lugar a la fisorción y a la quimisorción respectivamente. En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo Van der Waals, mientras que en la adsorción química las interacciones semejan enlaces químicos. Esto da lugar a entalpías de adsorción muy diferentes: alrededor de -20 kJ/mol para la fisorción y cerca de -200 kJ/mol para la quimisorción.

En esta clase de experimentos el material realmente adsorbido por el sólido (el adsorbente) es llamado el adsorbato, para distinguirlo del término adsortivo, nombre que se le da al material en la fase gaseosa que es potencialmente capaz de ser adsorbido (figura 3.7).

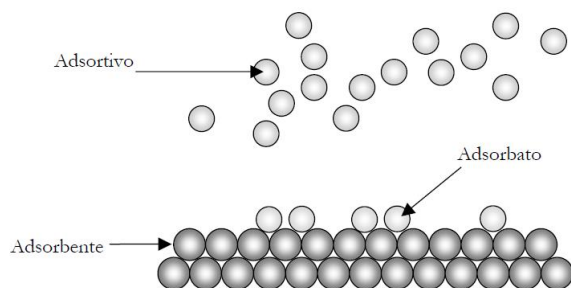


Figura 3.7.- Esquema que ilustra el adsorbente, el adsorbato y el adsorbivo[93].

La isoterma de adsorción está definida por la ecuación (3.6) es decir la relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbido y la presión (o la presión relativa p/p_o) donde p_o es la presión de saturación de vapor del gas.

$$n = f(p/p_o)_{t,gas,solido} \quad (3.6)$$

Cuando el equilibrio de adsorción se utiliza para caracterizar una estructura porosa de los materiales, se suele utilizar la adsorción de gases a su temperatura de ebullición a presión atmosférica (nitrógeno a 77 K, argón a 87 K o CO₂ a 273 K). De esta forma, el grado de condensación del gas en la fase adsorbato hace que se refleje de una forma muy directa la estructura del sólido. Utilizando la clasificación de Brunauer, se pueden inferir las características de los materiales porosos atendiendo a la forma de la isoterma, las cuales pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC (figura 3.8).

Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuesto originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E., y es conocida como la clasificación BDDT, también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se le conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común pero es interesante desde el punto de vista teórico.

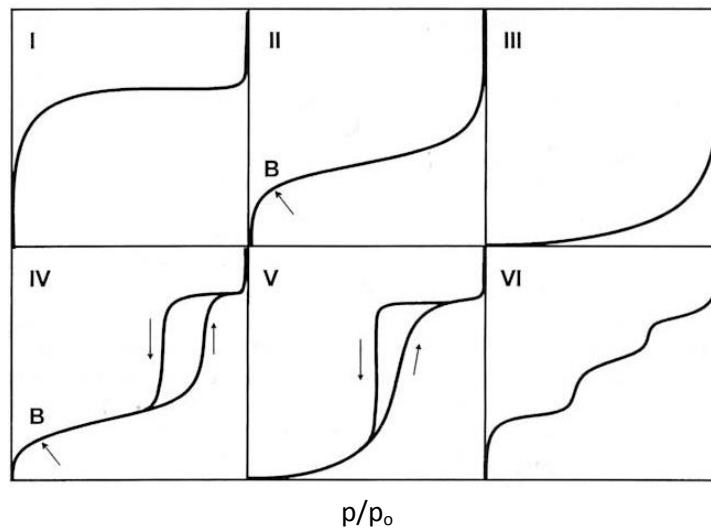


Figura 3.8.- Los seis tipos de isotermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC.

Tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), aumenta rápidamente a baja presión ($p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un *plateau* de saturación horizontal. Esta clase de isothermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el citado *plateau*.

Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa mono molecular (monocapa.) y empieza la formación de las capas multimoleculares (multicapas). La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa mono molecular (capacidad de monocapa). Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

Tipo III: es convexa respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isothermas.

Tipo IV: a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos, donde la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

Tipo V: del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isothermas.

Tipo VI: o isoterma escalonada es la menos común de todas las isothermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

Los ciclos de histéresis de la mayoría de materiales mesoporosos pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC en la figura 3.9. Los lazos de histéresis tipo H1, H2 y H3 fueron propuestas por primera vez por de Boer como tipo A, E y B respectivamente. El H1 es un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. En contraste, el tipo H2 se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un plateau pronunciado. El tipo H3 y H4 no presentan un plateau a presiones altas, por lo que a veces es difícil determinar la rama de desorción.

Cada lazo de histéresis está asociado con una, o varias, estructuras porosas, por ejemplo el H1 es obtenido de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. La mayoría de los óxidos inorgánicos (sílica gels) producen el tipo H2, que por cierto, es el más común.

Los lazos tipo H3 y H4 se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas (slit- shaped), como lo son las arcillas pilareadas. La tipo H4 también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos.

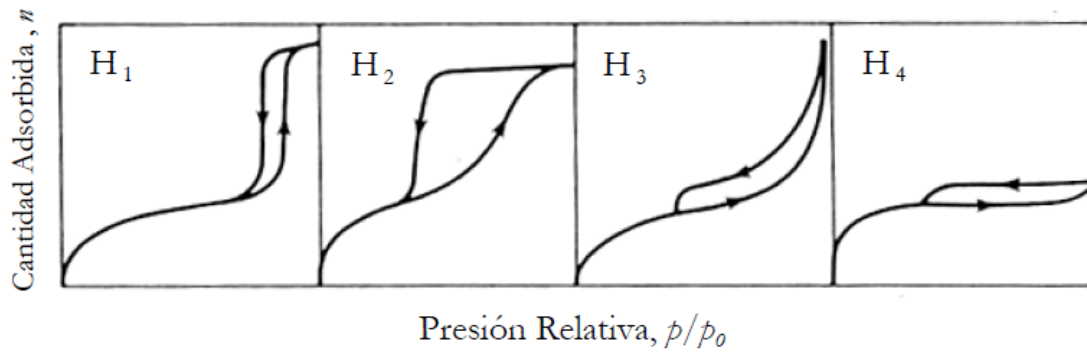


Figura 3.9.- Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC [93].

3.2.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

La espectroscopia infrarroja, es una técnica analítica en donde se lleva a cabo la interacción entre la materia (muestra) y la radiación infrarroja a estos equipos también se les conoce como espectrómetros de infrarrojo con transformada de Fourier, o como espectrómetros FTIR (del inglés *Fourier Transform Infrared*). El resultado de la interacción entre la muestra y la energía en infrarrojo se lee en un espectro de infrarrojo que es único y característico de cada tipo de material, en el cual se obtienen bandas de absorción correspondientes a las frecuencias vibraciones de los enlaces atómicos de que se compone la muestra.

En la figura 3.10 se muestran las partes principales de un espectrómetro de infrarrojo. Básicamente, su funcionamiento es el siguiente: la radiación infrarroja, proveniente de la fuente, se divide en el divisor y una parte se dirige al espejo móvil y otra al espejo fijo. Después, estos dos rayos se recombinan de manera constructiva o destructiva.

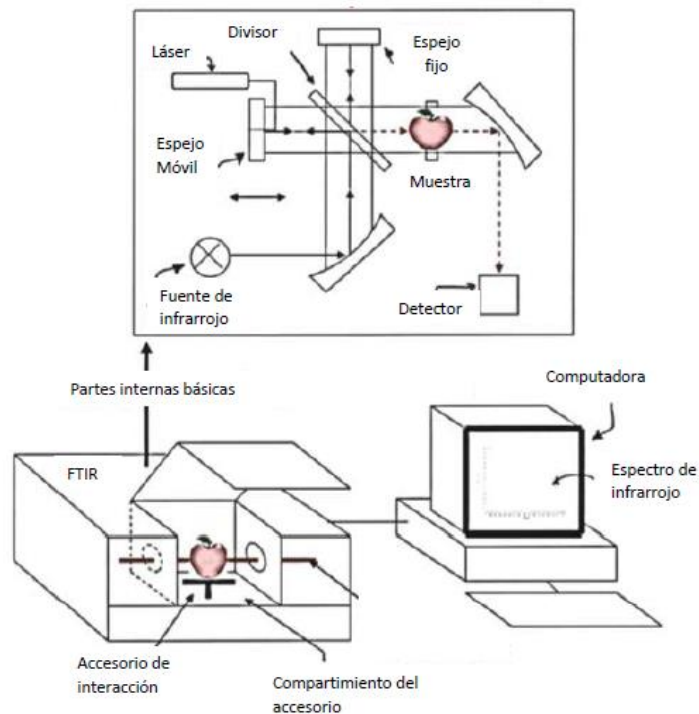


Figura 3.10.- Diagrama esquemático de las partes internas del FTIR.

El interferograma es el nombre del formato de la señal adquirida por un espectrómetro de infrarrojo y es una señal compleja para poder ser analizada. Sin embargo, este formato puede ser trasladado a lo que conocemos como un espectro de infrarrojo, por medio de un algoritmo llamado transformada de Fourier, el cual fue desarrollado en el año de 1965, y desde ese entonces hasta la fecha con el desarrollo de los sistemas computacionales (hardware y software) ha sido la fuerza impulsora para la amplia penetración de los espectrómetros de infrarrojo en casi todas las áreas del conocimiento.

Las mediciones de espectroscopia FTIR de las muestras sólidas de SBA-15 P1, P2, P3, P4 y P5, fueron hechas en un sistema Brucker vector 22 en un rango de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.2.3 FOTOLUMINISCENCIA

El fenómeno de fotoluminiscencia (PL) se genera cuando se irradia la muestra de un material luminescente con luz UV (200 - 400 nm), esta luz es absorbida por los activadores (centros luminescentes) excitando los estados electrónicos seguida de la disipación en forma de radiación visible durante el proceso de desexcitación electrónica. Este proceso consta de dos partes principalmente excitación y desexcitación, en la excitación a través de la irradiación de luz UV los electrones en el material se promueven a estados excitados permitidos. En la relajación los electrones regresan a sus estados de equilibrio, el exceso de energía se disipa en forma de luz (proceso radiativo) aunado a procesos no radiativos (producción de fonones), que son vibraciones en la red del material. La energía de la luz emitida está relacionada por la diferencia de energía entre los niveles implicados en el proceso de transición, que se lleva a cabo entre los estados excitados y los estados en equilibrio.

En la figura 3.11 se muestra el esquema de un espectrógrafo, el haz de luz colimado proviene de una lámpara de xenón, el cual pasa a través de rejillas y espejos a una longitud de onda definida para excitar la muestra. La emisión de luz del material luminescente es detectada por un fotomultiplicador que registra el espectro de luminiscencia del material.

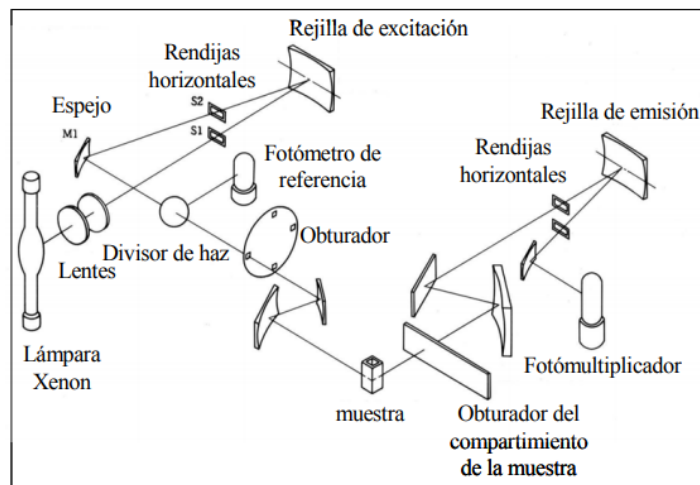


Figura 3.11.- Esquema de un espectrofluorómetro.

El análisis de fotoluminiscencia de las películas delgadas de SiOC:Eu fueron realizadas mediante un espectrofluorómetro FluoroMax-3 Horiba Jobin Yvon con lámpara convencional y un polarizador en un rango de operación que va desde 340 nm a 900 nm, con una fuente de excitación de 330 nm.

3.2.4 FOTOLUMINSCENCIA RESUELTA EN TIEMPO (FLRT).

La técnica de fotoluminiscencia resuelta en tiempo (FLRT o TRPL por sus siglas en inglés) es una técnica no-destruktiva de caracterización de materiales, que consiste en el análisis temporal y espectral de la señal de luz emitida por un material cuando es excitado por medio de pulsos de luz de muy corta duración. Esta técnica nos proporciona información sobre las propiedades ópticas, estructurales y electrónicas de los materiales. Existen procesos de recombinación de portadores que ocurren en tiempos que pueden ser de hasta los picosegundos (ps), La fotoluminiscencia resuelta en tiempo (FLRT) nos permite estudiar el decaimiento de la señal de fotoluminiscencia cuando el material es excitado por pulsos láser de muy corta duración (ver figura 3.12).

El montaje de este tipo de técnicas requiere de fuentes de luz (láseres) especiales, sistemas de detección con tiempos de respuesta adecuados a la escala de tiempo en que se trabajará, e instrumentos electrónicos especiales que permitan la sincronización de las señales de excitación con los dispositivos de detección de luminiscencia.

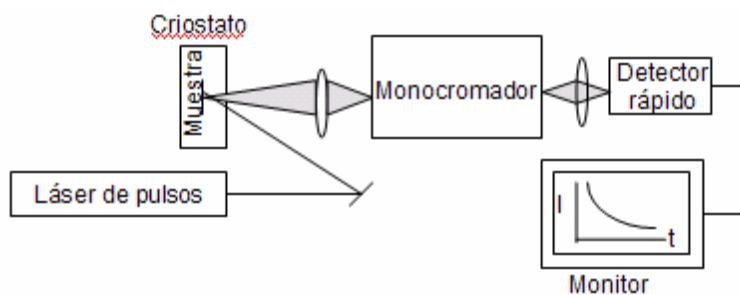


Figura 3.12.- Esquema de un sistema básico de fotoluminiscencia resuelta en tiempo

Los mapas de emisión vs. excitación fueron realizadas mediante un equipo espectrofluorómetro NanoLog FR3 de Horiba Jobin Yvon con lámpara de Xenón de 450W. En el mismo equipo fueron realizadas las mediciones de FLRT a temperatura ambiente, y de acuerdo a la longitud de emisión mayor de cada muestra mediante nanoled de pulsos marca Horiba N-250 y N-340, con una frecuencia de 500 khz para las muestras SiOC:5Eu y SiOC:5Eu-300 y un 1Mhz para la muestra SiOC:5Eu-500.

CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL SBA-15

En este apartado se presenta los resultados y la discusión de las técnicas: FTIR, Isotermas de adsorción de N₂ y dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS por sus siglas en ingles Small angle X-ray scattering) para las fuentes sólidas de SBA-15 P1, P2, P3, P4 y P5, las cuales fueron sintetizadas por el método de impregnación húmeda. Además de la discusión de los resultados de las técnicas de caracterización PL y FLRT para las películas delgadas de SiOC:Eu.

4.1.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Los espectros de transmitancia obtenidos por la técnica de FTIR son mostrados en la figura 4.1 para las muestras P2, P3, P4 y P5, que corresponden a las concentraciones de las soluciones de óxido de europio del 0.05, 0.11, 0.22 y 0.33% respectivamente, en donde podemos observar las bandas de absorción correspondiente a los enlaces Si-O-Si alrededor de 1220 cm⁻¹ y 1080 cm⁻¹ que son atribuidas a los modos de estiramiento asimétricos, los modos de estiramientos simétricos están localizados en 794 cm⁻¹ y 460 cm⁻¹. Una banda intensa alrededor de los 3400 cm⁻¹ y una banda débil a 950 cm⁻¹ corresponden al grupo silanol (Si-OH) estiramiento y vibraciones de flexión, respectivamente [1][92]. La banda localizada en 1632 cm⁻¹ se atribuye a las vibraciones de estiramiento del agua absorbida en muestras sólidas [91]. En la figura 4.1a correspondiente a la muestra P1 (SBA-15) se observa una banda en 1384 cm⁻¹ correspondiente a vibraciones de flexión del tensoactivo pluronic P123 [60], lo que sugiere que una pequeña cantidad del surfactante todavía está presente en la muestra.

Por otro lado en las figuras 4.1b, 4.1c, 4.1d y 4.1e, no se tiene presencia de la banda de absorción relacionada al tensoactivo pluronic P123 lo que proporciona una clara evidencia de su eliminación tras la calcinación que se realiza en la síntesis de impregnación húmeda del óxido de europio.

Además en la figura 4.1e, se observa una notable disminución del grupo silanol (Si-OH) principalmente el modo vibracional en 3400 cm^{-1} en donde se tiene la mayor concentración de iones europio correspondiente a la solución del 0.33%. Si bien es cierto que mediante esta técnica de caracterización no se puede conocer de forma directa la incorporación del ión europio, se puede inferir que la disminución de este modo vibracional corresponde a la ocupación del ión europio dentro de los poros del SBA-15.

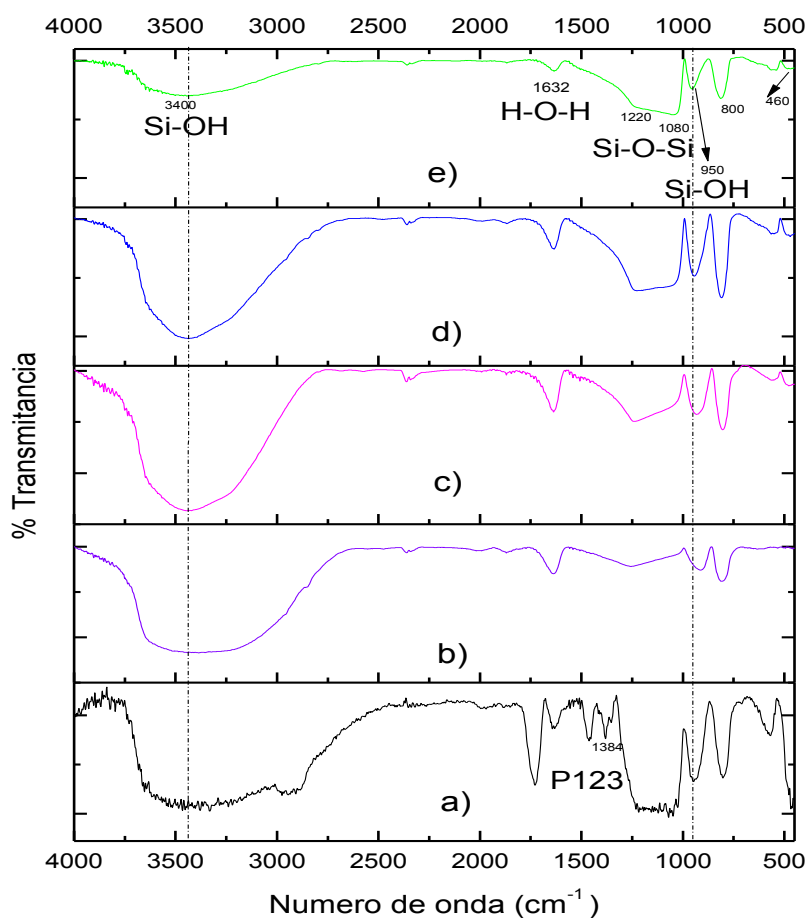


Figura 4.1.- Espectros FTIR de las muestras sólidas mesoporosas de SBA-15 y SBA-15 impregnadas con óxido de europio a) P1 b) P2, c) P3, d) P4 y e) P5.

4.1.2 DISPERSIÓN DE RAYOS X A ÁNGULO BAJO (SAXS).

La figura 4.2 muestra el patrón de difracción de rayos X a ángulo bajo SAXS para la muestra P1 correspondiente al SBA-15, en donde se puede observar la aparición de un pico fuerte de reflexión en el plano (100) posicionado en $2\theta = 1.07$, que corresponde a una estructura mesoporosa [94] de estructura hexagonal bidimensional 2-D perteneciente al grupo $p6mm$ (carta cristalográfica 00-058-0344) [95], donde la posición que ocupa el pico (100) con respecto a 2θ puede ser relacionado directamente con el parámetro d_{100} . La presencia de un solo plano de reflexión indica que el material tiene un arreglo estructural de corto alcance es decir, su arreglo espacial de átomos solo se extiende a su vecindad inmediata [89]. Al calcular el valor de la distancia Interplanar (ver cap. 3) obtenemos que la d_{100} es de 82.56 Å y el parámetro de red a_0 mediante la Ley de Bragg que es de 95.33 Å, ver tabla 4.1.

Tabla 4.1.- Distancia interplanar y parámetro de red calculado para la muestra de SBA-15.

MUESTRA	PLANO	d_{100} (Å)	a_0 (Å)
P1	100	82.56	95.33

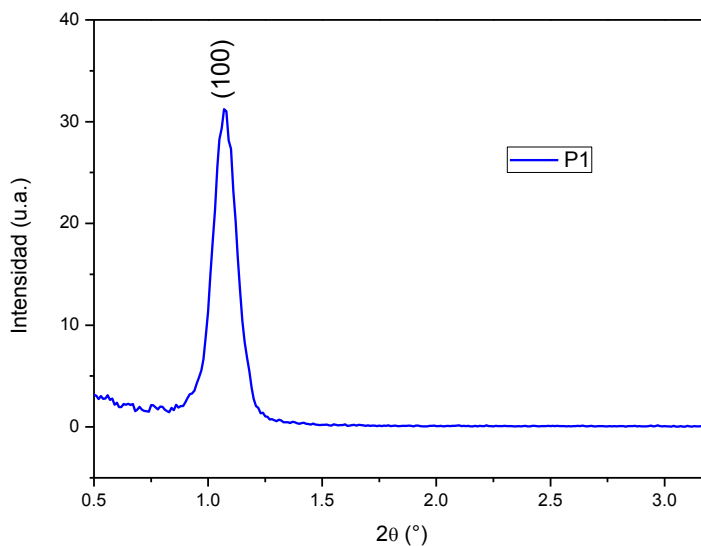


Figura 4.2.- Patrón de difracción de rayos X obtenidas por SAXS para la muestra P1 correspondiente al SBA-15.

En la figura 4.3 se presenta una comparación de los difractogramas SAXS de las muestras P1, P2, P3, P4 y P5 en donde se puede observar que el plano cristalino (100) no presenta ningún corrimiento en 2θ , lo cual proporciona evidencia de que la incorporación del Eu_2O_3 no afecta la estructura mesoporosa de bajo orden del SBA-15 con el proceso de impregnación húmeda.

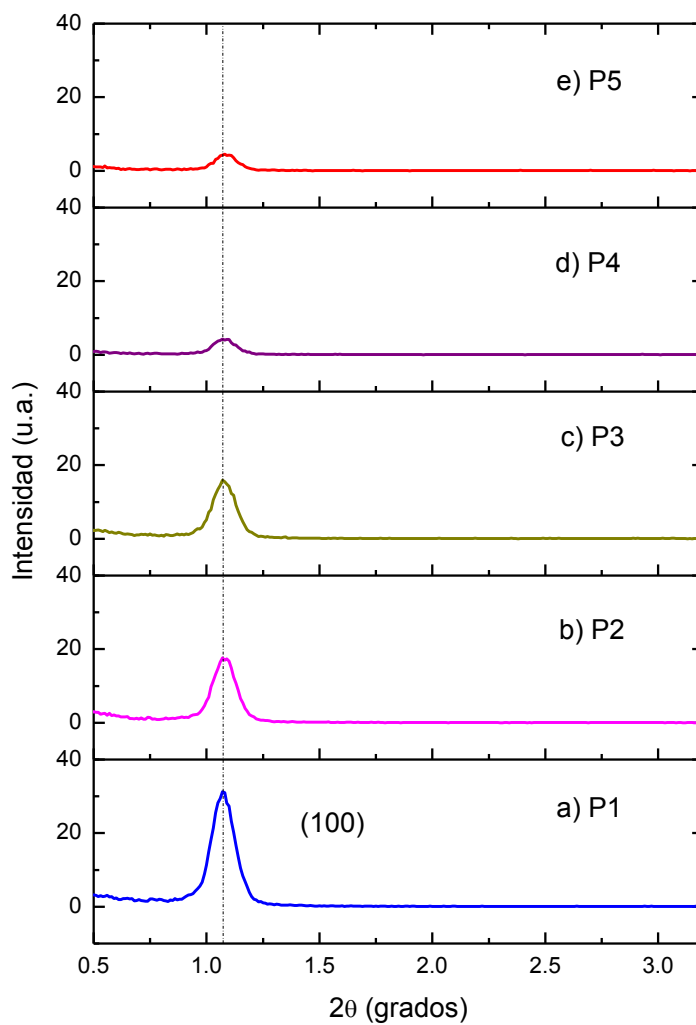


Figura 4.3.- Patrón de difracción de rayos X obtenidas por SAXS para las muestras: a) P1, b) P2, c) P3, d) P4 y e) P5.

También se puede observar una disminución de la intensidad del plano cristalográfico (100), esto sugiere que los iones Europio se están incorporando en las paredes internas de los poros del SBA-15, lo que provoca una disminución del diámetro de dichos poros, siendo las reflexiones más débiles para las muestras con mayor concentración de europio P4 y P5 (figura 4.3 (d y e)).

4.1.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N₂

Para comprobar si el óxido de europio se ha adsorbido en la superficie externa de la estructura del SBA-15, o dentro de los poros del material, se realizaron medidas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K.

En la figura 4.4 se presenta la isoterma de adsorción de nitrógeno para la muestra P1 correspondiente al SBA-15, donde se observa la histéresis que se forma durante el proceso de adsorción-desorción, característico de un material mesoporoso. El proceso de adsorción inicia con la formación de la monocapa o primera etapa isotérmica (zona sombreada), lo cual indica que se ha completado la formación de la capa mono molecular (monocapa) y empieza la formación de las capas multimoleculares (multicapas). De acuerdo a la clasificación de la IUPAC se tiene una isoterma de adsorción tipo IV la cual es característica de los sólidos mesoporosos, donde la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar (entrada de gas en los mesoporos) a presiones relativas mayores a 0.3 y por las propiedades percolativas del sólido en la curva de adsorción y la evaporación capilar (salida de gas de los mesoporos) en la curva de desorción.

La condensación capilar se puede entender como la transformación espontánea de un vapor en líquido dentro de la estructura mesoporosa, mientras que la evaporación capilar como la transformación de un líquido en vapor.

Las curvas de adsorción y desorción no se superponen debido a que el proceso de desorción no es un efecto de equilibrio mientras que el de adsorción si, de ahí que se forme la histéresis. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC se tiene una isoterma de adsorción tipo IV con un lazo de histéresis tipo H2, característico de estructuras porosas que presentan el efecto de bloqueo de poro y cuanto mayor sea el bloqueo más ancho será el lazo de histéresis [93][96].

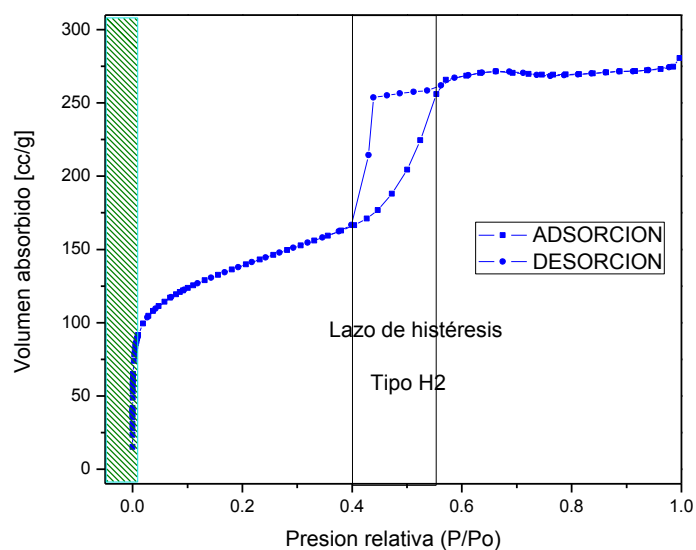


Figura 4.4.- Isothermas de adsorción de N_2 de la muestra P1 correspondiente al SBA-15.

En la figura 4.5 a, b, c y d se puede observar las isotermas de adsorción de las muestras P2, P3, P4 y P5, en donde se puede observar que se empieza a perder la isoterma de adsorción tipo IV, en donde las muestras P2 y P5 presentan bucles de histéresis anchos, donde el comportamiento del lazo de histéresis podría indicarnos que no se tiene un efecto de equilibrio en la adsorción- desorción del N_2 debido al efecto de bloqueo de poro que presenta el blanco de SBA-15 y el cual es incrementado con la incorporación del ión europeo dentro de los poros. Por otro lado para las muestras P3 y P4 los iones europeo sólo bloquean parcialmente algunos poros, esto explicaría porque se

mantiene el lazo de histéresis en comparación con la muestra de mayor concentración del ión europeo.

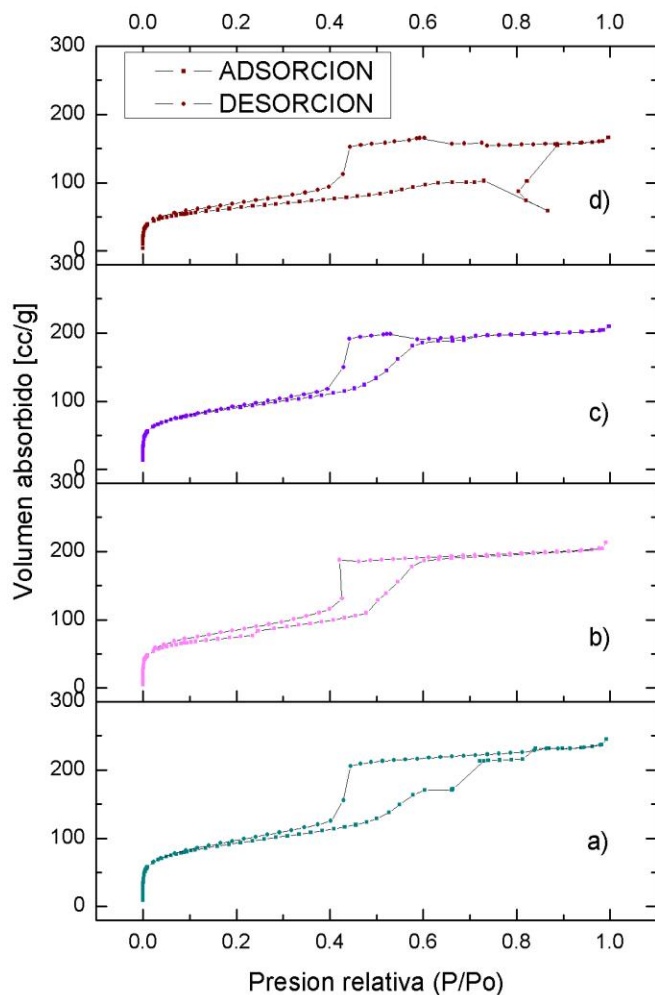


Figura 4.5.- Isothermas de adsorción de N₂ de las fuentes sintetizadas de SBA-15 impurificadas a) P2, b) P3, c) P4 y d) P5.

En la tabla 4.2 se muestra los parámetros obtenidos de las isothermas de adsorción de nitrógeno como son: área superficial por el método de BET (S_{BET}), volumen del poro (V_T), diámetro promedio del poro (D_p), diámetro de desorción del poro (D_{BJH}) y el espesor de pared (e) que fue calculado como $e = a_o - D_p$.

Donde: a_0 es el parámetro de celda unitaria de SBA-15 determinado por DRX de ángulos bajos ($a_0 = d_{100} \times 2/\sqrt{3}$) y D_p es el diámetro de poro determinado a partir de la isoterma de desorción de nitrógeno.

Tabla 4.2.- Parámetros obtenidos a partir de las Isotermas de adsorción de N_2 y de los patrones de difracción de rayos X por SAXS.

MUESTRA	PLANO	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	S_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	D_p (Å)	D_{BJH} (Å)	e (Å)
P1	100	82.56	95.33	493.90	0.43	34.42	34.78	60.55
P2	100	82.56	95.33	330.00	0.37	44.44	34.97	60.36
P3	100	82.56	95.33	271.60	0.32	46.58	33.94	61.39
P4	100	82.56	95.33	324.10	0.32	38.95	34.90	60.43
P5	100	82.56	95.33	227.90	0.25	43.67	34.90	60.43

Sabiendo que a mayor superficie específica del SBA-15, mayor cantidad de óxido de europio (Eu_2O_3) puede ser adsorbido se tiene lo siguiente: Podemos observar que el área superficial del SBA-15 disminuye al incorporarse el óxido de europio dentro de está. La muestra P1 correspondiente al SBA-15 presenta un área superficial de 493.90 m²/g y las muestras impregnadas con europio van desde 330.00 m²/g, hasta 227.90 m²/g, mismas que disminuyen conforme se aumenta la cantidad de europio, siendo no lineal la disminución del área superficial con respecto al porcentaje en peso agregado del Eu_2O_3 , lo cual puede deberse a detalles en la síntesis o que el metanol se encuentre afectando la estructura mesoporosa. Por otro lado el área superficial menor corresponde a la muestra P5 con 227.90 m²/g, lo que nos permite concluir que la estructura de SBA-15 no se encuentra saturada con iones europio y es capaz de alojar una mayor cantidad ión europio dentro de los poros.

Con respecto al volumen del poro (V_T) de las muestras podemos observar una disminución del volumen conforme se incrementa la cantidad de óxido de Europio, esto con respecto al SBA-15 muestra P1; por lo que la disminución general de los parámetros texturales como son el tamaño o el volumen de poro tras la adsorción, nos indica que efectivamente el óxido de europio está entrando dentro de los poros del material mesoporoso SBA-15 [97].

En la misma tabla 4.2, podemos observar que existe un aumento en el diámetro del poro (D_p) cuando se incrementa la concentración de óxido de europio (Eu_2O_3) en la muestra, siendo de 34.42 Å para la muestra P1 correspondiente al SBA-15 hasta de 43.67 Å para la muestra P5. Este aumento en el diámetro de poro, nos revela que efectivamente los iones europio se están introduciendo en el interior de los poros del SBA-15, provocando un ensanchamiento de los poros a mayores concentraciones y posiblemente la destrucción de los mismos.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE SiOC:Eu

En esta sección se presenta los resultados obtenidos de las caracterizaciones de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, fotoluminiscencia de emisión y fotoluminiscencia resuelta en tiempo, para las películas delgadas de oxycarburo de silicio dopadas con Europio SiOC:2Eu, SiOC:3Eu, SiOC:4Eu y SiOC:5Eu obtenidas a partir de las muestras de SBA-15; P2, P3, P4 y P5 las cuales se encuentran impregnadas con una solución de óxido de europio al 0.05, 0.11, 0.22 y 0.33%. Así mismo los resultados para las muestras SiOC:5Eu-300 y SiOC:5Eu-500.

4.2.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

En la figura 4.6 se muestran los espectros de transmitancia de las películas delgadas de SiOC, SiOC:2Eu, SiOC:3Eu, SiOC:4Eu y SiOC:5Eu. En la fig. 4.6 a) que corresponde a la muestra SiOC se puede localizar tres modos vibracionales característicos en 460 cm^{-1} , 860 cm^{-1} , y 1080 cm^{-1} correspondiente a los modos de balanceo, flexión y estiramientos de los enlaces Si-O-Si respectivamente (línea punteada roja). Así mismo se puede observar en 670 cm^{-1} , 920 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} los modos vibracionales de los enlaces Si-H_n, Si-OH y Si-CH respectivamente; en donde se puede observar que los últimos dos modos vibracionales mencionados anteriormente se van perdiendo al aumentar la cantidad de europio en las película (zona sombreada). En contraste podemos observar un

modo vibracional característico en 1100 cm^{-1} del enlace Si-O-C el cual incrementa conforme aumenta la concentración de europio en las películas. En el mismo sentido podemos identificar el incremento del modo vibracional en 610 cm^{-1} correspondiente al enlace Si-Si. Por otro lado se logra observar dos nuevos modos vibracionales en 535 cm^{-1} y 478 cm^{-1} correspondiente al modo de estiramiento asimétrico del enlace Eu – O (líneas verde punteadas).

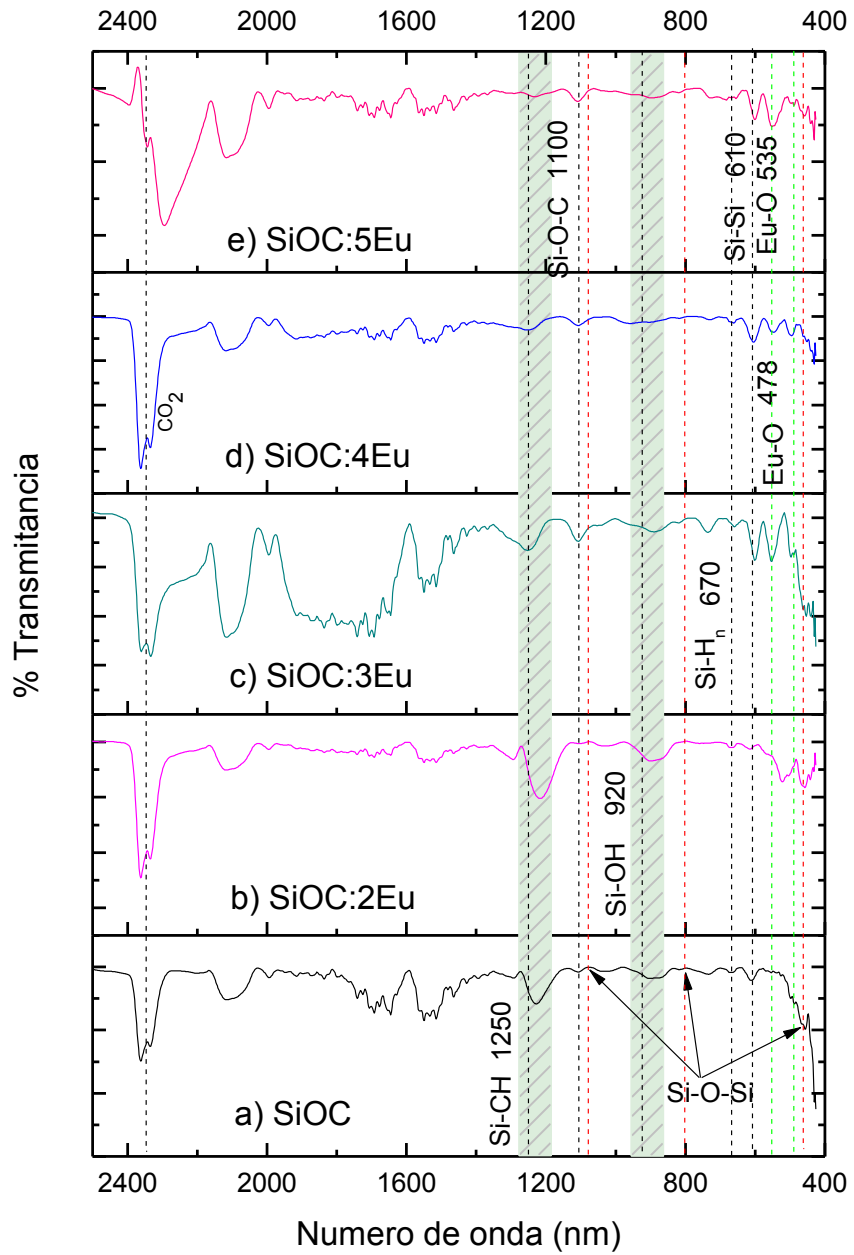


Figura 4.6.- Espectros FTIR de las películas delgadas de a) SiOC, b) SiOC:2Eu, c) SiOC:3Eu, d) SiOC:4Eu y e) SiOC:5Eu

4.2.2 FOTOLUMINISCENCIA (PL).

Para realizar el espectro de fotoluminiscencia de las películas delgadas de oxycarburo de silicio, se utilizó una longitud de excitación de 330 nm (ver Fig. 4.7) en ella se puede observar un pico máximo de emisión ubicado en $\lambda_{em} = 424\text{nm}$ para la muestra SiOC:5Eu, el segundo pico de mayor emisión localizado en $\lambda_{em} = 448\text{nm}$ corresponde a la muestra SiOC:2Eu y el tercer pico de mayor emisión se localiza en $\lambda_{em} = 406\text{nm}$ para la muestra de SiOC. La película de SiOC presenta la emisión característica de este material, reportado por diferentes autores. Mientras que, la muestra SiOC:2Eu, presenta un importante ensanchamiento de la banda de emisión, abarcando casi toda la región del visible del espectro electromagnético, con un máximo de emisión en 448 nm, resaltando la contribución de todas las emisiones consecuencia del dopado con Eu lo que ocasiona diferentes defectos en la película que pueden provocar emisión de luz blanca como se ha reportado [98].

La película de SiOC5:Eu, presenta su máximo de emisión en la región azul con intensidad de 150 K en una longitud de onda de 424 nm, este aumento de intensidad puede ser debida a un incremento importante de la concentración de defectos resultado de la introducción de iones europio en la película donde se introdujo la fuente sólida P5 con una solución de óxido de europio del 0.33%.

Este incremento en la emisión luminiscente podría ser el resultado de un aumento en la concentración de defectos presentes en la película provocada por el europio, ya que éste puede estar tomando los oxígenos de la red del SiOC para completar su estado de oxidación Eu^{+2} provocando la aparición de enlaces sueltos y vacancias de oxígeno.

En las muestras SiOC:3Eu y SiOC:4Eu se puede apreciar la caída de la emisión ver figura 4.8, esto puede deberse a que el óxido de europio podría estar atrapando los defectos en la red del SiOC haciendo que disminuya la emisión luminiscente del SiOC.

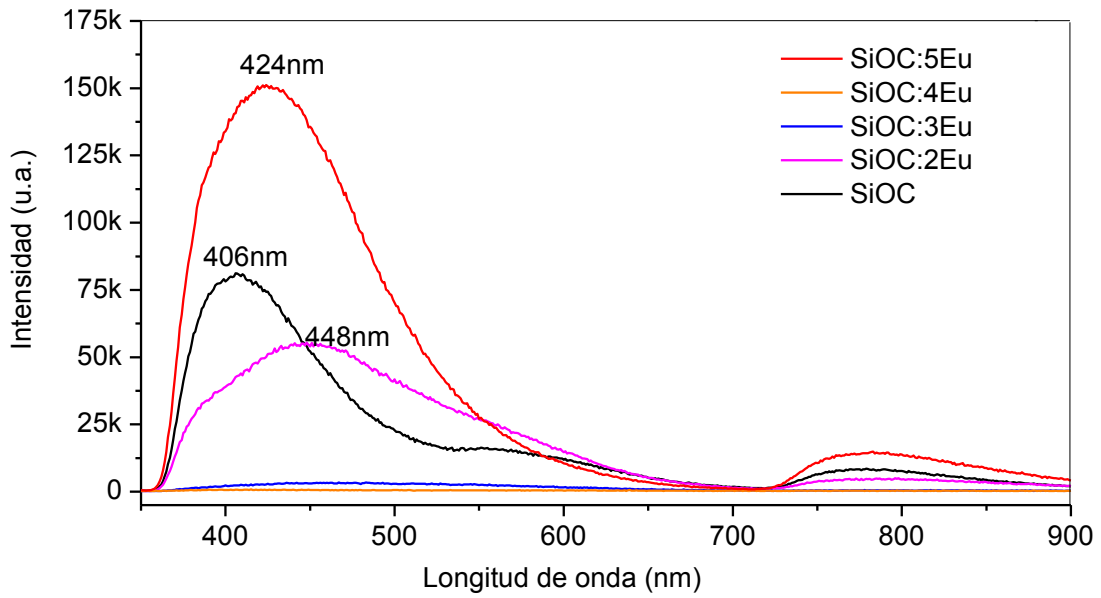


Figura 4.7.- Espectros de emisión PL de las muestras dopadas y sin dopar del SiOC.

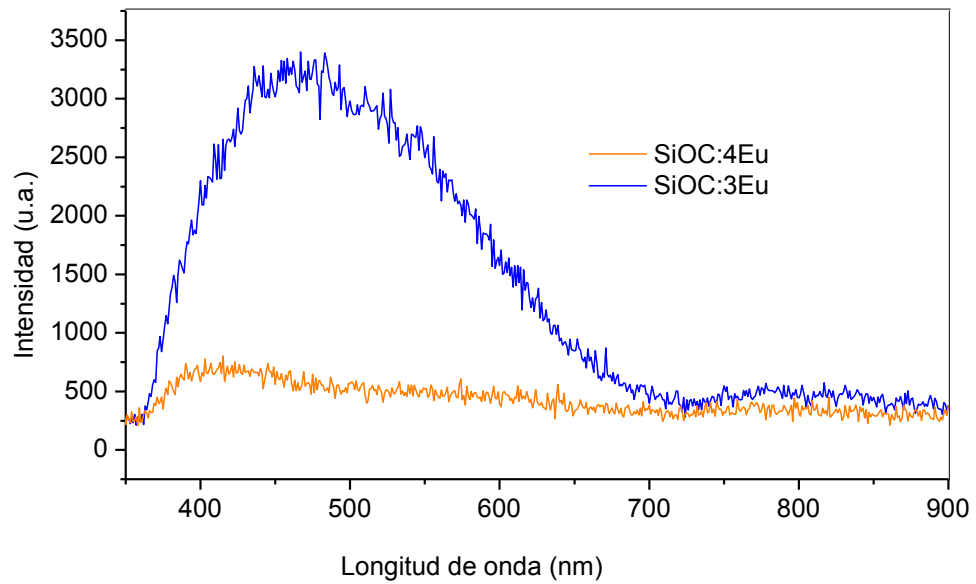


Figura 4.8.- Espectros de emisión PL de las muestras dopadas SiOC:3Eu y SiOC:4Eu.

Debido a sus excepcionales propiedades luminiscentes, las emisiones de luz del europio dependen fuertemente de los estados de oxidación (II y III) donde sus emisiones pueden ser tanto policromáticas de banda ancha que puede variar en la percepción de colores desde el azul hasta el rojo-naranja para el caso de Eu^{+2} ; y el rojo en el caso de Eu^{+3} [98].

Zhenxu Lin, et. al y D. Suresh et al. señalan que una banda amplia de emisión en la región azul puede estar relacionada a los defectos de las vacancia de oxígeno (NOV) del silicio o a la transición $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de iones de Eu^{2+} [1], [99]. Y las bandas de emisión en la región roja están relacionadas a la transición $5d_0 \rightarrow 7f_j$ con $j= 0, 1, 2, 3$ y 5 correspondientes a la transiciones de los iones de Eu^{3+} , la cual no está presente en las películas.

En la figura 4.9 se puede observar las regiones correspondientes a las transiciones del ion Eu^{2+} en donde la muestra SiOC:5Eu presentan una banda amplia con un pico máximo en la región azul $\lambda_{em} = 424\text{nm}$ y la muestra SiOC:2Eu $\lambda_{em} = 448\text{nm}$ pudiendo ser responsable de la emisión la transición de niveles de energía $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de iones Eu^{2+} , característica en este tipo de bandas amplias.

Para la muestra SiOC se observa una banda más angosta en la región azul-violeta con una $\lambda_{em} = 406 \text{ nm}$ donde la emisión es el resultado de los defectos y vacancias de oxígeno (NOV) del silicio característico del oxicarburo de silicio.

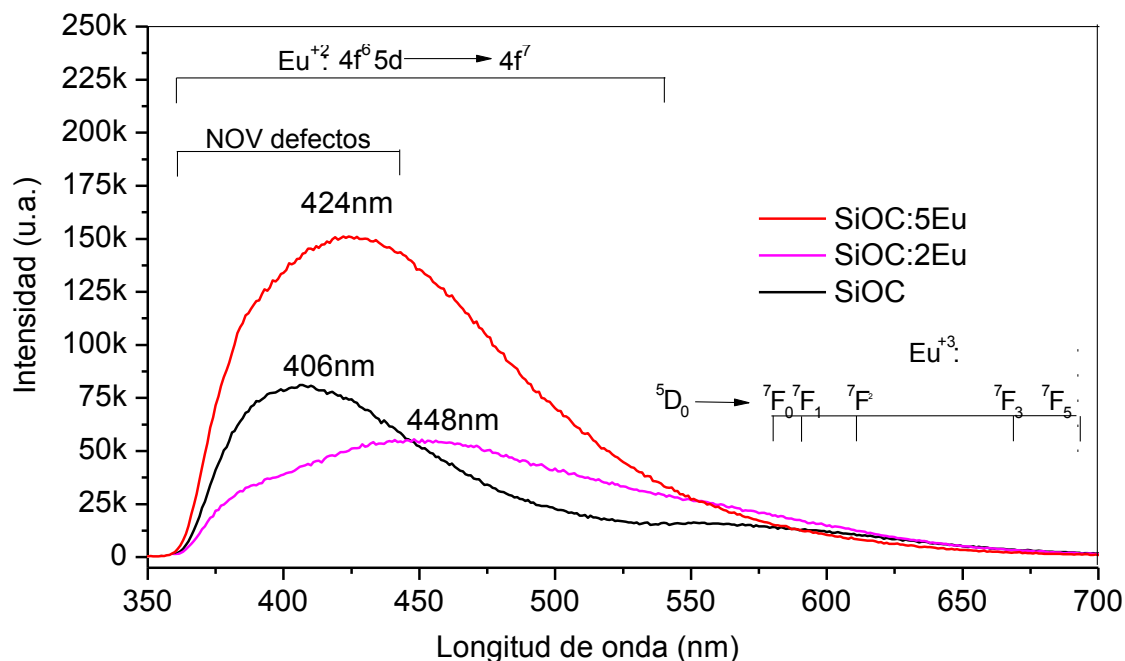


Figura 4.9.- Espectros de emisión PL de las películas delgadas para las muestras SiOC, SiOC:2Eu, SiOC:3Eu, SiOC:4Eu y SiOC:5Eu.

En la figura 4.10 se puede observar el espectro de PL de las películas delgadas del SiOC:5Eu a las temperaturas de 500 °C, 300 °C y temperatura del reactor, con una longitud de excitación de 330nm. En esta figura, se puede observar un corrimiento de la banda hacia el UV-violeta para la muestra SiOC:5Eu-300 alcanzando una intensidad máxima de 370 K (la mayor intensidad de las películas reportadas), mientras que para la muestra SiOC:5Eu-500 la emisión luminiscente se mantiene en el rango del visible alcanzando una intensidad máxima de 242 K la cual es superior a la muestra SiOC:5Eu depositada a la temperatura de operación del reactor la cual se ubica por debajo de 300°C. Por lo que podemos concluir que la temperatura de depósito juega un papel importante en las películas y provoca que defectos sin activar alcancen la energía necesaria para ser activados (estados de oxidación de los iones europeo Eu^{2+}).

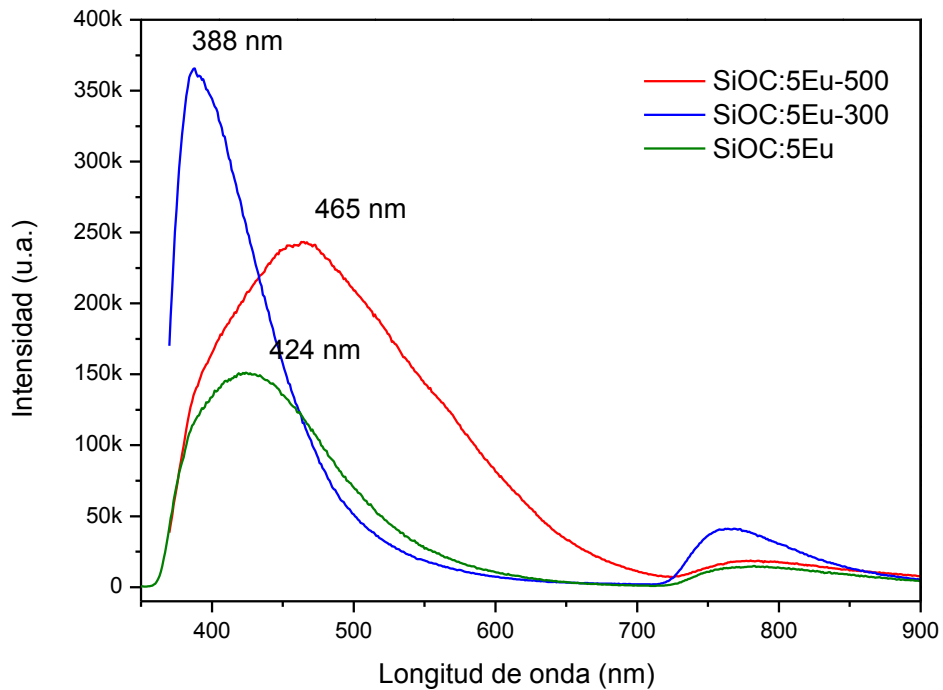


Figura 4.10.- Espectros de emisión PL de las películas delgadas de SiOC:5Eu, SiOC:5Eu-300 y SiOC:5Eu-500 .

4.2.3 MAPAS EMISIÓN vs EXCITACIÓN.

En la figura 4.11 se presentan los mapas de Excitación vs Emisión de las películas SiOC:5Eu, SiOC:5Eu-300 y SiOC:5Eu-500 utilizados para conocer la mayor emisión en cada película. Para la muestra a) SiOC:5Eu, se ubica una fuerte emisión alrededor de 410 nm con una longitud de excitación alrededor de 285 nm. Para la muestra b) SiOC:5Eu-300, se observa la zona de mayor emisión alrededor de los 370 nm, con una longitud de excitación alrededor de los 310 nm. Para la muestra c) SiOC:5 Eu-500 se observa la zona de mayor emisión alrededor de los 475 nm, con una longitud de excitación alrededor de los 340nm. Esta información fue empleada en las mediciones de fotoluminiscencia resuelta en tiempo.

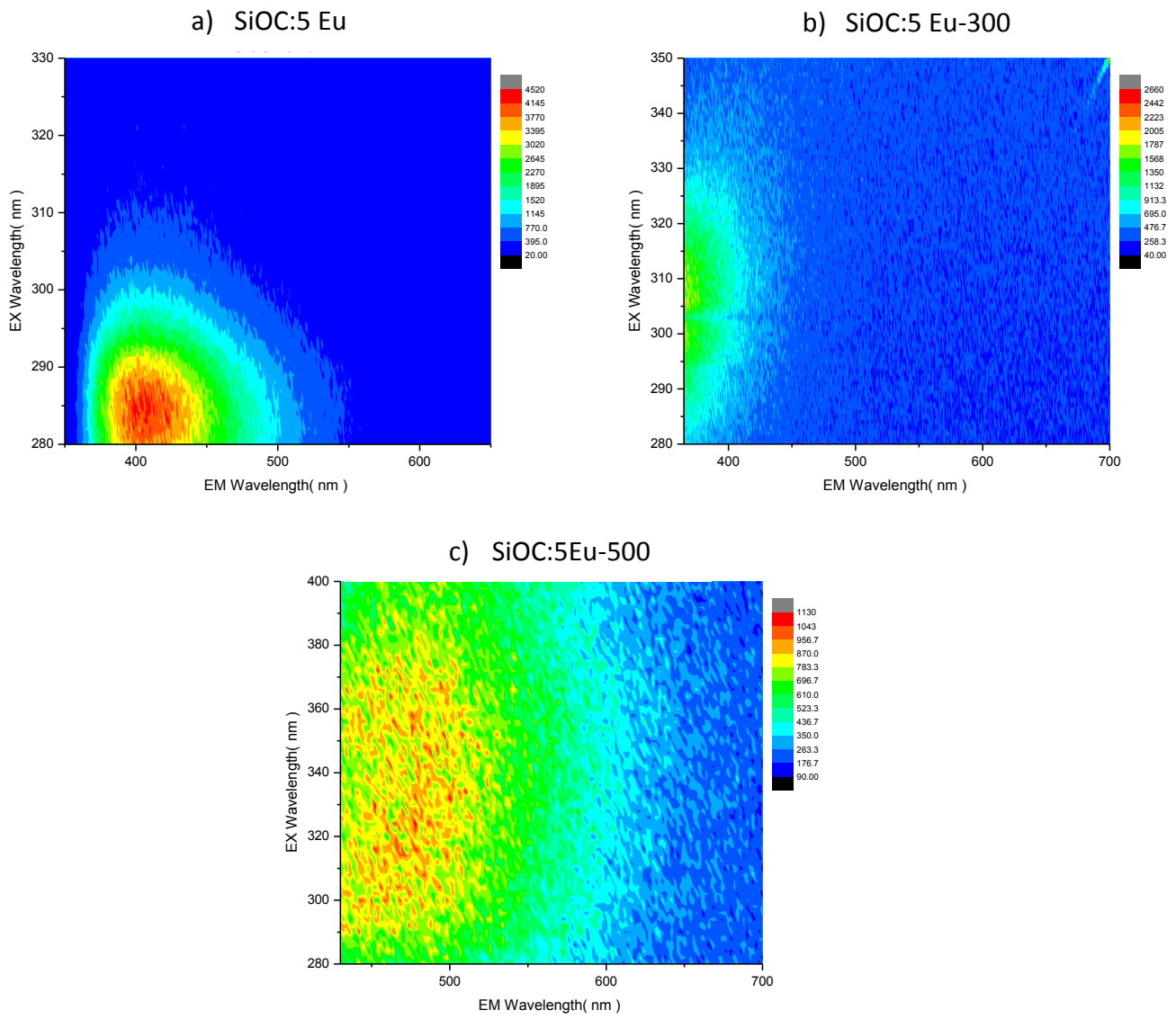


Figura 4.11.- Mapas de Excitación vs Emisión para las muestras a) SiOC:5 Eu, b) SiOC:5Eu-300 y c) SiOC:5Eu-500.

4.2.4 FOTOLUMINISCENCIA RESUELTA EN TIEMPO

Las mediciones de fotoluminiscencia resuelta en tiempo pueden presentar tiempos de vidas cortos en el orden de nanosegundos o tiempos de vidas largos en microsegundos y se encargan de medir el tiempo de vida o aniquilación de los diferentes efectos presentes en un material.

Las mediciones fueron realizadas bajo el ajuste de la siguiente ecuación exponencial $I(t) = I_0 + I_1 * \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + I_2 * \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)$ donde I_0 es el nivel del background y I_1 y $\tau_i = (1,2)$ son la amplitud y el tiempo de vida de cada componente de decaimiento exponencial.

En la figura 4.12 a) se puede observar el ajuste (línea roja) para la muestra SiOC:5Eu, donde se midió una máxima $\lambda_{em} = 410$ nm con una $\lambda_{exc} = 250$ nm a 500 Khz dando como resultado los tiempos $\tau_1 = 54.53$ μ s y $\tau_2 = 0.46$ μ s. Estos valores nos indican el tipo de defecto o iones que pueden ser responsables de la fotoluminiscencia en la muestra.

Según López et al. reportaron tiempos de vida de 55-70 μ s para centros de enlaces colgantes de silicio en SiO₂: Si⁺. García et al. caracterizaron nc-Si con rangos de 20 a 200 μ s, con el incremento de nc-silicio de 2.5 a 7 nm.

Es por ello, que es posible que en la muestra 4.12 a) tengamos estos tipos de defectos en el material donde el ion europio es el responsable de atraer los átomos de oxígeno desde la red del SiOC dejando desnudo al silicio para formar nano cristales de silicio. Estos efectos podrían ser los responsables del aumento en la fotoluminiscencia de la muestra SiOC:5Eu.

En la figura 4.12 b) se puede observar el ajuste (línea roja) para la muestra SiOC:5Eu-300 donde se midió una máxima $\lambda_{em} = 370$ nm con una $\lambda_{exc} = 250$ nm a 500 Khz, resultando los tiempos $\tau_1 = 4.02$ μ s y $\tau_2 = 97.35$ μ s.

De acuerdo al espectro de PL normal, esta película presenta un aumento significativo en la emisión luminiscente debido al incremento de los defectos en la matrix de SiOC (tiempos de vida cortos $\tau_1= 4.02 \mu\text{s}$), los cuales serían algunos de los responsables de esta emisión. Así mismo se tiene efectos de confinamiento cuántico debido a nc-Si dentro de la red del SiOC, ya que tiempos de vida muy largos ($\tau_2= 97.35 \mu\text{s}$) son característicos de este tipo de efectos. Es importante mencionar que en esta muestra se cuenta con una energía de activación mayor en la relación a la muestra anterior, por lo que una mayor cantidad de oxígeno proveniente de la red del SiOC será tomada por los iones europio para completar su estado de oxidación y por lo tanto una mayor cantidad de nanoristales de silicio podrán formarse.

En la figura 4.12 c) se presenta el ajuste (línea roja) de la muestra SiOC:5Eu-500 donde se midió una máxima $\lambda_{em}= 475 \text{ nm}$ con una $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$ a 1 Mhz, resultando los tiempos $\tau_1= 0.29 \mu\text{s}$ y $\tau_2= 4.21 \mu\text{s}$.

Los tiempos cortos de vida entre 3 y 10 ns pueden ser atribuidos a los estados de defectos en la matrix de SiOC no radiativos. Los ODC's, particularmente los NOV y E'_δ pueden tener tiempos de vida entre 50 y 1 ns o menos. También se ha demostrado que las C-NOV muestran tiempos de vida en estos rangos y ellos pueden también contribuir a la emisión en la región azul[100].

Es importante mencionar que, al momento de realizar los ajustes exponenciales de la TRLP, se puede evidenciar diferentes tipos de defectos entre los datos experimentales y el ajuste de la gráfica. Siendo necesario realizar el ajuste con una cuádruple o quinta exponencial para obtener una mayor lectura de todos los efectos presentes en las películas.

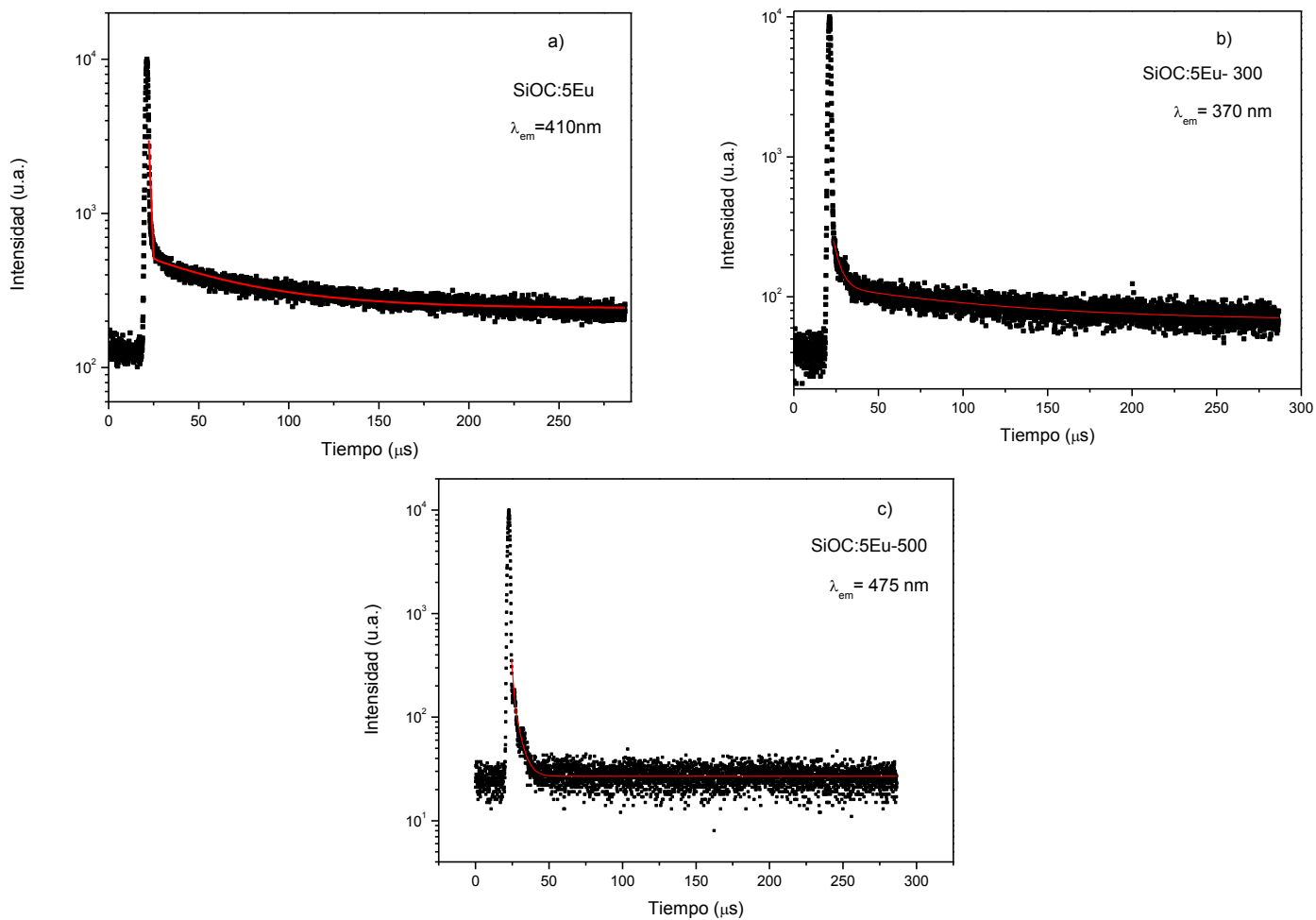


Figura 4.12.- Mediciones de tiempos vida o caídas de fotoluminiscencia para las muestras a) SiOC:5Eu, b) SiOC:5Eu-300 y c) SiOC:5Eu-500.

CAPITULO V CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- Se sintetizó el SBA-15 como material mesoporoso, mediante SAXS se pudo observar el plano (100) característico del SBA-15 como estructura mesoporosa hexagonal de corto alcance y mediante FTIR se pudo corroborar los modos vibracionales característicos del Si-O-Si principalmente y el grupo silanol (Si-OH) presentes en el SBA-15.
- Mediante SAXS e Isotermas de adsorción de N₂ se pudo corroborar la incorporación de iones de óxido de europio dentro del poro del SBA-15 para las muestras P2, P3, P4 y P5 las cuales presentaron una disminución del área superficial que va de 330 m²/g a 271.90 m²/g lo que nos indica la ocupación del ion europio dentro del área del SBA-15, confirmado mediante el volumen del poro.
- Por lo que las condiciones de síntesis del SBA-15 impregnado con óxido de Europio mediante la técnica de impregnación húmeda, fueron óptimas al lograr incorporar los iones europio dentro de los poros del SBA-15.
- Se logró depositar películas de SiOC dopadas con europio mediante la técnica de HWCVD utilizando como precursores el TEOS y el SBA15 impregnado con Europio en soluciones con concentraciones del 0.05%, 0.11%, 0.22% y 0.33%.
- Mediante FTIR se logró observar el incremento de intensidad en los modos vibracionales 1100 cm⁻¹ y 610 cm⁻¹ de los enlace Si-O-C y Si-Si respectivamente, conforme aumenta la concentración de europio en las películas delgadas. Además de la formación de nuevos enlaces Eu-O y la pérdida de los enlaces Si-OH y Si-CH.
- Mediante PL se observó que se logró incrementar la emisión de las películas de SiOC con la incorporación del óxido de europio, realizando un corrimiento de la emisión hacia la región del visible donde la muestra SiOC: 5Eu presentó emisión en 424nm en la región azul con una intensidad de 150 K en comparación de la

muestra de SiOC que presentó emisión en 406 nm correspondiente a la región UV-azul con una intensidad de 76K, esto debido a la incorporación del ión europeo.

- Se observó que la energía de activación del sistema HWCVD en este caso para la temperatura de 300 °C logró incrementar aún más la fotoluminiscencia, presentándose esta hacia el UV-azul.
- Según TRPL la muestra de SiOC:5Eu presentan tiempos de caída de 54.53 μ s y 0.4 μ s que corresponde a efectos de nc-Si y centros de enlaces colgantes de Silicio en SiO₂: Si⁺. La muestra de SiOC:5Eu-300 presenta tiempos de caída de 4.02 μ s y 97.35 μ s correspondiendo a defectos en la matriz de SiOC y confinamiento cuántico, los cuales serían responsables de esta emisión.

TRABAJO A FUTURO

- Se propone llevar a cabo mediciones de TEM para comprobar la existencia de nanocristales de silicio en la matriz de SiOx.
- Se propone llevar a cabo mediciones de XPS para comprobar la presencia del agente dopante Europio y las especies que conforman las películas delgadas de SiOC: Eu.
- Se propone aumentar la concentración del ion europio en la fuente sólida de SBA-15 para incorporar mayores defectos en las películas delgadas.
- Se propone variar las condiciones de depósito como son aumento de flujo de H₂ y TEOS, distancia filamento-sustrato y aumento en los tiempos de depósito.
- Se propone someter a tratamiento térmico las muestras para eliminar las especies secundarias que se pudieron formar y lograr un reacomodo de las especies de interés.
- Se propone trabajar con un nuevo elemento dopante de iones de tierras raras y estudiar el comportamiento de emisión y compararlo con las películas delgadas de SiOC:Eu.

REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

- [1] Z. Lin *et al.*, "Dense nanosized europium silicate clusters induced light emission enhancement in Eu-doped silicon oxycarbide films," *J. Alloys Compd.*, vol. 694, pp. 946–951, 2017.
- [2] Z. Lin *et al.*, "Effect of thermal annealing on the blue luminescence of amorphous silicon oxycarbide films," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 428, pp. 184–188, 2015.
- [3] H. Z. C.G. Pantano, A.K. Singh, "Silicon oxycarbide glasses," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, vol. 14, no. 1999, pp. 7–25.
- [4] F. H. D. G.M. Renlund, S. Prochazka, "Silicon oxycarbide glasses: part II. Structure and properties," *J. Mater. Res.*, vol. 6[12], no. 1991, pp. 2723–34.
- [5] G. D. G.D. Sorarú, E. Dallapiccola, "Mechanical characterization of sol-gel-derived silicon oxycarbide glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, pp. 2074–79, 1996.
- [6] M. M. N. Suyal, T. Krajewski, "Sol-gel synthesis and microstructural characterization of silicon oxycarbide glass sheets with high fracture strength and high modulus," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 13, pp. 995–999, 1998.
- [7] S. E. S. Walter, G.D. Soraru, H. Bréquel, "Microstructural and mechanical characterization of sol gel-derived Si-O-C," *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, pp. 2389–2400, 2002.
- [8] F. A. C. Moysan, R. Riedel, R. Harshe, T. Rouxel, "Mechanical characterization of a polysiloxane-derived SiOC glass," *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, pp. 397–403, 2007.
- [9] D. S. G.D. Sorarù, "High temperature stability of sol-gel derived SiOC glasses," *J. Sol-Gel. Sci. Tech.*, 14, pp. 69–74, 1999.
- [10] G. D. S. T. Rouxel, G. Massouras, "High temperature behavior of a gelderived SiOC glass: Elasticity and viscosity," 1999.
- [11] G. A. Z. C.M. Brewer, D.R. Bujalski, V.E. Parent, K. Su, "Insights into the oxidation chemistry of SiOC ceramic derived from silsesquioxanes," *J. Sol-Gel. Sci. Tech.*, 14, pp. 49–68, 1999.
- [12] G. Chollon, "Oxidation behaviour of ceramic fibres from the Si-C-N-O system and related sub-systems," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, pp. 1959–74, 2000.
- [13] R. R. S. Modena, G.D. Soraru, Y. Blue, "Passive oxidation of an effluent system: The case of polymer-derived SiCO," *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, pp. 339–345, 2005.
- [14] C. P. G.D. Sorarù, S. Modena, E. Guadagnino, P. Colombo, J. Egan, "Chemical durability of silicon oxycarbide glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 2005.
- [15] J. R. D. A.M. Wilson, G. Zank, K. Eguchi, W. Xing, B. Yates, "Pore creation in silicon oxycarbides by rinsing in dilute hydrofluoric acid," *Chem. Mater.*, 9, pp. 2139–2144, 1997.
- [16] R. R. A. Scarmi, G.D. Soraru, "The role of carbon in unexpectec visco(an) elastic behavior of amophous silicon oxycarbide above 1273 K," *J. NonCryst. Solids*, 351, pp. 2238–2243, 2005.
- [17] H. H. R. Riedel, L. Toma, E. Janssen, J. Nuffer, T. Melz, "Piezoresistive effect in SiOC ceramics for integrated pressure sensors," *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 [4], pp. 920–924, 2010.
- [18] M. A. Mazo, C. Palencia, A. Nistal, F. Rubio, J. Rubio, and J. L. Oteo, "Cerámica y Vidrio de los oxcarburos de silicio obtenidos," vol. 51, pp. 157–164, 2012.
- [19] J.-P. P. R. Pirard, C. Alié, "Characterization of porous textura of hyperporous material by mercury porosimetry using densification equation," *Powd. Tech* 128, pp. 242–247, 2002.
- [20] S. C. R. Brundle, C.A. Evans Jr., "Encyclopedia of materials characterization. Materials characterization series. Surface, Interfaces, Thin films," *Butterwoth-Heinemann*. 1992.
- [21] J. . F. Navarro, "El Vidrio" Textos Universitarios Consejo Superior de Investigaciones Científicas," *Soc. Española Cerámica y Vidr. Terc. edición*, p. 412, 2003.
- [22] R. Ellis, "Method of making electrically conducting glass and articles made there from,"

- U.S., 1951.
- [23] W. B. C. C.F. Smith, "Method of making carbon containing glasses," *U.S.*, p. 3,378,431, 1968.
- [24] H. E. M. T.H. Elmer, "19," *J. Am. Ceram. Soc* 59, pp. 5–6, 1996.
- [25] C. G. N. and S. H. R. J. Homeny, "20," *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 71, 5, 1088, 386.
- [26] D. N. Coon, "21," *J. Am Ceram Soc.*, pp. 727, 1989 1270.
- [27] C. Stabler, E. Ionescu, I. Gonzalo-juan, M. Graczyk-zajac, and R. Riedel, "Silicon oxycarbide glasses and glass - ceramics : ' All - Rounder ' materials for advanced structural and functional applications," no. March, 2018.
- [28] J. L. Oteo, M. A. Mazo, C. Palencia, F. Rubio, and J. Rubio, "Synthesis and characterization of silicon oxycarbide derived nanocomposites obtained through ceramic processing of TEOS/PDMS preceramic materials," *J. Nano Res.*, vol. 14, pp. 27–38, 2011.
- [29] M. A. Mazo, J. L. Oteo, and F. R. Alonso, "Nuevo procedimiento de obtención de vidrios de oxcarburo. Estudio de los mecanismos del proceso.," 2008.
- [30] et al. M. Narisawaa, T. Kawaib, S. Watasec, "Synthesis of photoluminescent Si O C(H) ceramics from oxidation-cured polycarbosilane by hydrogenecarbonization," *Mater. Lett.* 110, pp. 49–52, 2013.
- [31] P. Zhang, C. Li, J. Wu, M. Zhang, and Y. Fang, "Influence of deposition parameters on optical properties of silicon oxycarbide thin films," *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 126, no. 20, pp. 2696–2699, 2015.
- [32] et al. Y.H. Wang, M.R. Moitreyee, R. Kumar, "A comparative study of low dielec-tric constant barrier layer, etch stop and hard mask films of hydrogenatedamorphous Si (C, O, N)," *Thin Solid Film.* 460, pp. 211–216, 2004.
- [33] et al. R.J. Martín-Palma, R. Gago, V. Torres-Costa, "Optical and compositionalanalysis of functional SiOxCy:H coatings on polymers," *Thin Solid Film.* 515, pp. 2493–2496, 2006.
- [34] et al. C. Li, T. Chen, D. Wang, "Synthesis and characterization of silicon oxycar-bide films," *Chin. J. Vac. Sci. Technol.* 32, pp. 732–735, 2012.
- [35] C. G. P. J.V. Ryan, "Synthesis and characterization of inorganic siliconoxycarbide glass thin films by reactive RF-magnetron sputtering," *J. Vac. Sci.Technol. A* 25, pp. 153–159., 2007.
- [36] et al M. Narisawaa, T. Kawaib, S. Watasec, "Synthesis of photoluminescentSi O C(H) ceramics from oxidation-cured polycarbosilane by hydrogenecarbonization," *Mater. Lett.* 110, pp. 49–52., 2013.
- [37] et al A. Strachotaa, M.Cern'yb, Z. Chlupc, "Optimization of sol-gel/pyrolysisroutes to silicon oxycarbide glasses," *J. Non-Cryst. Solids* 358, pp. 2771–2782., 2012.
- [38] Z. C. L. Duan, Q. Ma, "Preparation and characterization of mesoporous siliconoxycarbide ceramics without free carbon from polysiloxane," *J. Eur. Ceram. Soc.*33, pp. 841–846, 2013.
- [39] Y. P. M. S.L. Shevchuk, "Silicon oxycarbide thin films depositedfrom vinyltrimethoxysilane ion beams," *Thin Solid Film.* 492, pp. 114–117., 2005.
- [40] et al. Y. Peng, J. Zhou, X. Zheng, "Structure and photoluminescence propertiesof silicon oxycarbide thin films deposited by RF reactive sputtering," *Int. J. Mod.Phys. B* 25, pp. 2983–2990., 2011.
- [41] A. E. Gallis, S.; Nikas, V.; Suhag, H.; Huang, M.; Kaloyeros, "White Light Emission from Amorphous Silicon Oxycarbide (a-SiCxOy) Thin Films: Role of Composition and Postdeposition Annealing," *Appl. Phys. Lett.*, p. 97, 2010.
- [42] G. Bellocchi, G.; Iacona, F.; Miritello, M.; Cesca, T.; Franzo`, "SiOC Thin Films: an Efficient Light Source and an Ideal Host Matrix for Eu2+ Ions," *Opt. Express*, p. 21, 2013.
- [43] X. . H. Lin, Z.; Guo, Y.; Song, J.; Zhang, Y.; Song, C.; Wang, "R. Effect of Thermal Annealing on The Blue Luminescence of Amorphous Silicon Oxycarbide Films.," *J. Non-Cryst. Solids*, pp. 184–188, 2015.

- [44] V. Nikas *et al.*, "The origin of white luminescence from silicon oxycarbide thin films," vol. 061906, pp. 6–10, 2014.
- [45] Z. Lin *et al.*, "Defect Emission and Optical Gain in SiC x O y : H Films," 2017.
- [46] F. I. and F. P. G Bellocchi, G Franzò, S Boninelli, M Miritello, T Cesca, "Structural and luminescence properties of undoped and Eu-doped SiOC thin films Structural and luminescence properties of undoped and Eu- doped SiOC thin films," 2014.
- [47] and Y. D. Li D, Zhang X, Jin L, "Opt. Express 18," *Opt. Express* 18, pp. 27191–27196, 2010.
- [48] and H. Rebohle L, Lehmann J, Prucnal S, Kanjilal A, Nazarov A, Tyagulskii I, Skorupa W and M, "Appl. Phys. Lett. 93," 071908.
- [49] V. Rebohle L, Lehmann J, Prucnal S, Nazarov A, Tyagulskii I, Tyagulskii S, Kanjilal A and S. W. and H. M. M, Grambole D, "J. Appl. Phys. 106," *J. Appl. Phys.* 106, 2009.
- [50] S. W. and H. M. Prucnal S, Sun J M, "Appl. Phys. Lett. 90," 181121, 2007.
- [51] fifty N. D. and M. G, "Phys. Rev. B 79 024202," *Phys. Rev. B* 79 024202. 2009.
- [52] Laegsgaard J., "Phys. Rev. B 65 174114." 2002.
- [53] M. M. and I. F. Boninelli S, Bellocchi G, Franzò G, "J. Appl. Phys. 113 143503." 2013.
- [54] C. K.-S. and S. J. . H. Seo S-Y, "Appl. Phys. Lett. 84," *Appl. Phys. Lett.* 84, pp. 717–719, 2004.
- [55] B. G. and G. B. C, "Luminescent Materials (Berlin: Springer Verlag)," 1994.
- [56] S. Boninelli *et al.*, "New strategies to improve the luminescence efficiency of Eu ions embedded in Si-based matrices New strategies to improve the luminescence efficiency of Eu ions embedded in Si-based matrices," vol. 143503, 2013.
- [57] S. Kumar, M. M. Malik, and R. Purohit, "Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials," *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. 2, pp. 350–357, 2017.
- [58] I. Extractivas, "Instituto politécnico nacional," 2017.
- [59] S. M. L. Dos Santos, K. A. B. Nogueira, M. De Souza Gama, J. D. F. Lima, I. J. Da Silva Júnior, and D. C. S. De Azevedo, "Synthesis and characterization of ordered mesoporous silica (SBA-15 and SBA-16) for adsorption of biomolecules," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 180, pp. 284–292, 2013.
- [60] M. Kokunešoski, J. Gulicovski, B. Matović, M. Logar, S. K. Milonjić, and B. Babić, "Synthesis and surface characterization of ordered mesoporous silica SBA-15," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 2–3, pp. 1248–1252, 2010.
- [61] S. B. M. J.S. Beck, J.C. Vertuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H.Olson, E.W. Sheppard and J. L. J. S. J.B.Higgins, "J.S. Beck, J.C. Vertuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H.Olson, E.W. Sheppard, S.B.McCullen, J.B.Higgins, J.L.J. Schlenker," *J. Am. Chem. Soc.* 114, pp. 10834–10843, 1992.
- [62] M. E. D. C.Y. Chen, S.L. Burkett. H.X. Li, "1," *Micropore. Mat.* 2, pp. 27–34, 1993.
- [63] F. S. de C. E. y T. Pérez Herrero, "Materiales mesoporosos funcionalizados con grupos amino altamente selectivos para la captura de CO2," 2009.
- [64] J. P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl, and C. Hess, "Pore structure and surface area of silica SBA-15: Influence of washing and scale-up," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 1, pp. 110–118, 2011.
- [65] R. Kruk, M., Jaroniec M., Ko, C. H., Ryoo, "Characterization of the porous structure of SBA-15," *Chem. Mater.*, pp. 1961–1968, 2000.
- [66] M. F. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, "Silica-based mesoporous organic inorganic hybrid materials," *Angew. Chem. Int.*, vol. 43, pp. 3216–3251, 2006.
- [67] H. O. Pierson, *HANDBOOK OF CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD)* by. .
- [68] F. Ojeda and F. J. M. J. M. Albella, "Cerámica y Vidrio Preparación de recubrimientos cerámicos mediante técnicas de CVD," pp. 447–453.
- [69] C. E. Morosanu, "Thin Films by Chemical Vapor Deposition," no. 7 *Thin Film. Sci. Technol.*

Elsevier, Lausanne, Suiza, 1990.

- [70] J. John M. Blocher, *Chemical Vapor Deposition*, . 1982.
- [71] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition - Principles, Technology and Applications*, Noyes Publications. Park Ridge, New Jersey, USA.
- [72] J. O. Carlsson, *Thermally activated chemical vapour deposition*. 1991.
- [73] V. R. J. Stokes, D. F. Evans, W. Gladfelter, A. Franciosi, W. Gerberich and Lindberg, *Thin films–solid–solid interfaces processed from the vapor phase*. 1997.
- [74] A. Sherman, “Chemical Vapor Deposition for Microelectronics – Principles, Technology and Applications. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA,” 1987.
- [75] R. E. I. Schropp, “Industrialization of Hot Wire Chemical Vapor Deposition for thin film applications,” *Thin Solid Films*, vol. 595, pp. 272–283, 2015.
- [76] Umemoto, H. *Production and Detection of H Atoms and Vibrationally Excited H₂ Molecules in CVD Processes*. *Chem. Vap. Deposition*. 2010.
- [77] Y. Shi, “Hot wire chemical vapor deposition chemistry in the gas phase and on the catalyst surface with organosilicon compounds,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 48, no. 2, pp. 163–173, 2015.
- [78] J. N. Smith and W. L. Fite, “Reflection and Dissociation of H₂ on Tungsten,” vol. 898, no. July, 2004.
- [79] H. T. H. Matsumura, “Amorphous silicon produced by a new thermal chemical vapor deposition method using intermediate species SiF₂,” *Appl. Phys.Lett.* 47, pp. 833–835, 1985.
- [80] A. G. J. Doyle, R. Robertson, G.H. Lin, M.Z. He, “Production of high-quality amorphous silicon films by evaporative silane surface decomposition,” *J. Appl. Phys.* 64, pp. 3215–3223, 1988.
- [81] H. Matsumura, “Catalytic chemical vapor deposition (CTL-CVD) method to obtain high quality amorphous silicon alloys,” *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 118, pp. 43–48, 1988.
- [82] H. Matsumura, “Study on catalytic chemical vapor deposition method to prepare hydrogenated amorphous silicon,” *J. Appl. Phys.* 65, pp. 4396–4402, 1989.
- [83] H. Matsumura, “Catalytic chemical vapor deposition (CTL-CVD) method to obtain high quality amorphous silicon alloys,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 118, pp. 43–48, 1986.
- [84] J. K. R. R.E.I. Schropp, K.F. Feenstra, E.C. Molenbroek, H. Meiling, “Device-quality polycrystalline and amorphous silicon films by hot-wire chemical vapour deposition, *Philos Mag. B* 76,” pp. 309–321, 1977.
- [85] M. Z. R.E.I. Schropp, “Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar: Modeling, Materials, and Device Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht,” 1998.
- [86] A. E. Y. Matsumoto, M.A. Reyes, “SiO₂ deposition approaches using catalytic chemical-vapor deposition method,” *J. Appl. Phys.* 98, pp. 014909–1–014909–4, 2005.
- [87] K. A. K. Saito, Y. Uchiyama, “Preparation of SiO₂ thin films using the Cat-CVD method, *Thin Solid Films* 430,” pp. 287–291, 2003.
- [88] H. M. H. Umemoto, S.G. Ansari, T. Morimoto, S. Setoguchi, H. Uemura, “Catalytic CVD processes of oxidizing species and the prevention of oxidization of heated tungsten filaments by H₂,” *Thin Solid Film.* 516, pp. 829–831, 2008.
- [89] C. García Balderas, Ivan Enrique; Morales Ruíz, “Preparación y Caracterización de películas de SiOC mediante la técnica HFCVD usando SBA15 y TEOS,” Benemerita Universidad Autonoma de Puebla, 2017.
- [90] M. Cohen, *Elements of DIFFRACTION*. .
- [91] A. A. Fragoso Montes de Oca, “Materiales compuestos micro/mesoporosos (H-ZSM-5/SBA-15) para la deshidratación catalítica de alcoholes: síntesis y caracterización,” 2017.
- [92] S. G. de Ávila, L. C. C. Silva, and J. R. Matos, “Optimisation of SBA-15 properties using

- Soxhlet solvent extraction for template removal," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 234, pp. 277–286, 2016.
- [93] S. Mesoporous, *Adsorción en Sólidos Mesoporous*. 1909.
- [94] I. M. El-Nahhal, J. K. Salem, N. S. Tabasi, R. Hempelmann, and F. S. Kodeh, "Synthesis and structural characterization of ZnO-and CuO-NPs supported mesoporous silica materials (hexagonal SBA-15 and lamellar-SiO₂)," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 691, no. January, pp. 211–218, 2018.
- [95] ICDD, "carta cristalográfica 00-058-0344," *2019 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.*, no. 1. p. 2019, 2019.
- [96] K. S. W. Sing *et al.*, "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [97] A. Nieto, "Aplicaciones biomédicas de materiales mesoporosos de sílice y de carbón," 2011.
- [98] S. Cheng, X. Li, S. Xie, Y. Chen, and L. Fan, "Journal of Colloid and Interface Science Preparation of electrospun luminescent polyimide / europium nanofibers by simultaneous in situ sol – gel and imidization processes," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 356, no. 1, pp. 92–99, 2011.
- [99] D. Suresh, M. Yamashita, and T. Akai, "Incorporation of europium (II) nanostructures into the channels of mesoporous silicon oxy-nitride for enhanced photoluminescence *," *J. Rare Earths*, vol. 36, no. 5, pp. 449–455, 2018.
- [100] Y. Matsumoto, A. Dutt, C. Morales, and A. I. Oliva, "Luminescent silicon oxycarbide thin films obtained with monomethyl-silane by hot-wire chemical vapor deposition," *J. Alloys Compd.*, 2018.