



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

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICO – ESTRUCTURAL DE  
SiOC IMPURIFICADO CON ERBIO POR LA TÉCNICA HWCVD USANDO  
SBA-15**

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

*Presentada por:*

***William Salazar Gómez #219470196***

*Dirigida por:*

***Dr. Crisóforo Morales Ruiz***  
*Director*

***Dr. Enrique Rosendo Andrés***  
*Co-Director*

©BUAP, Fecha.  
*Todos los derechos reservados.*

*Beca CONACyT # 0018*

---

# DEDICATORIA

---

Este trabajo se lo dedico a mi madre, y mis familiares adoptivos ya que con su apoyo incondicional me ayudaron demasiado a no decaer durante este viaje emprendido en enero de 2018.

Enseñándome así que con gran esfuerzo y empeño todo es posible.

---

# AGRADECIMIENTO

---

Agradezco a cada uno de mis amigos que estuvieron en este recorrido, que de alguna forma me apoyaron en pequeña y gran manera, con buenos y malos consejos ¡siempre!, agradezco su tiempo compartido en las aventuras realizadas durante mi estadía en el Instituto, y recuerden siempre “LEVÁNTATE UNA Y OTRA VEZ HASTA QUE LOS CORDEROS SE CONVIERTAN EN LEONES”.

Agradezco a CONACyT por el gran apoyo con la beca otorgada para realizar la maestría.

Agradezco a mi tutor de tesis, por su tiempo, dedicación y paciencia en la elaboración de este documento.

# INDICE

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	1
<b>1.1 INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>1.2 OBJETIVOS</b> .....	3
1.2.1 Objetivo general.....	3
1.2.2 Objetivos específicos .....	3
<b>1.3 JUSTIFICACIÓN</b> .....	4
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	6
<b>2.1 FOTÓNICA DEL SILICIO</b> .....	6
2.1.1 Límites en fotónica del silicio .....	6
<b>2.2 LUMINISCENCIA EN MATERIALES BASADOS EN SILICIO</b> .....	8
2.2.1 Confinamiento cuántico en silicio .....	8
2.2.2 Emisión relacionada con defectos .....	11
<b>2.3 OXICARBURO DE SILICIO (SiOC)</b> .....	12
2.3.1 Rango de aplicaciones del oxycarburo de silicio (SiOC) .....	14
2.3.2 Métodos de obtención de SiOC .....	16
2.3.3 Técnica CVD.....	17
2.3.4 Técnica HWCVD .....	19
<b>2.4 LUMINISCENCIA DE TIERRAS RARAS EN SÓLIDOS HUÉSPEDES</b> .....	21
2.4.1 Solubilidad de tierras raras en sólidos huéspedes .....	22
2.4.2 Luminiscencia de tierras raras en óxido de silicio rico en silicio (SiOx) .....	23
<b>2.5 SÓLIDOS POROSOS</b> .....	28
2.5.1 Características de los sólidos mesoporosos .....	31
2.5.2 Materiales de sílice mesoestructurada .....	32
2.5.3 Sílice mesoporosa SBA-15 (Santa Bárbara Amorfa 15) .....	36
2.5.4 Método de impregnación del SBA-15.....	37
<b>CAPITULO 3</b> .....	44
<b>3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	44
<b>3.2 ESPECIFICACIÓN EXPERIMENTAL DEL SBA-15 Y Er-SBA-15</b> .....	44
3.2.1 Materiales y técnicas .....	44
3.2.2 Descripción del proceso de síntesis del SBA-15. ....	45
3.2.3 Factores a considerar en la síntesis del SBA-15.....	48

3.2.4 Composición del Er-SBA-15 .....	49
<b>3.3 OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE SiOC SIN IMPURIFICAR E IMPURIFICADAS CON ERBIO</b> .....	50
3.3.1 Detalles experimentales para el depósito de películas de SiOC y Er-SiOC .....	50
<b>3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b> .....	53
3.4.1 Difracción de rayos X (XRD) .....	53
3.4.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada De Fourier (FTIR) .....	56
3.4.3 Fisisorción de nitrógeno a 77 K, (método BET).....	57
3.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido.....	62
3.4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	63
3.4.6 Técnica de fotoluminiscencia .....	66
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	71
<b>4.1 DISCUSION DE RESULTADOS</b> .....	71
<b>4.2 PROPIEDADES ESTRUCTURAL, COMPOSICIONAL Y TEXTURAL DEL SBA-15 Y Er-SBA-15-(X)</b> .....	72
4.2.1 Análisis estructural XRD del SBA-15 y Er-SBA-15-(X).....	72
4.2.2 Caracterización mediante adsorción de N <sub>2</sub> a 77K del SBA-15 y Er-SBA-15(X).....	74
4.2.3 Análisis de espectroscopía FTIR del SBA-15 y Er-SBA-15(X) .....	76
4.2.4 Estudios TEM del SBA-15 y Er-SBA-15.....	77
<b>4.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, COMPOSICIONAL Y ÓPTICA DE LAS PELÍCULAS DE SiOC SIN IMPURIFICAR E IMPURIFICADAS CON ERBIO</b> .....	79
4.3.1 Composición química.....	79
4.3.2 Caracterización morfológica y composicional de películas de SiOC y Er-SiOC.....	81
4.3.3 Fotoluminiscencia de película de Er-SiOC y SiOC.....	83
<b>CONCLUSIONES</b> .....	88
<b>TRABAJO A FUTURO</b> .....	90
<b>APÉNDICE</b> .....	91
i. Sistema HWCVD .....	91
ii. Diagrama esquemático de las líneas de flujo del sistema HWCVD.....	92
iii. Componentes eléctricos del HWCVD .....	94
iv. Características del filamento de tungsteno .....	96

# CAPÍTULO 1

## 1.1 INTRODUCCIÓN

Actualmente la fabricación de dispositivos de las futuras tecnologías está basada en el uso y obtención de materiales semiconductores. El desarrollo de nuevos y eficientes dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos es un ejemplo de ello. El estudio y la aplicación de las propiedades físicas y químicas de estos materiales es lo que propicia el avance tecnológico que observamos. Es precisamente este estudio lo que ha impulsado su continuo desarrollo encontrando nuevos materiales que presentan propiedades novedosas, entre los que destacan los nanomateriales.

Actualmente, el silicio nanocrystalino (Si-nc) embebido en matrices dieléctricas como son: Óxido Rico en Silicio (SRO por sus siglas en inglés), Nitruro Rico en Silicio (SRN por sus siglas en inglés) y Oxidocarburo de Silicio (SiOC por sus siglas en inglés) son objeto de numerosos estudios debido a su capacidad de producir fotoluminiscencia estable e intensa. Además, se ha demostrado que la emisión de luz de estos materiales se puede modular en un amplio rango de longitudes de onda con una alta eficiencia cuántica que van desde longitudes en el área del infrarrojo hasta el ultravioleta cercano.

La gran mayoría de las propiedades ópticas del Si-nc generalmente están relacionadas con mecanismos de confinamiento cuántico y por efectos que son producidos en las interfaces y defectos presentes en las capas de óxido, sin embargo, los mecanismos de emisión no han sido del todo comprobados, por lo que aún hace falta un entendimiento más profundo de estos.

Por ejemplo, presencia de defectos puede provocar cambios en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. Muchos factores pueden ser la causa de estos defectos, como los procesos de manufactura, estrés mecánico, cambios en la temperatura, irradiación y la presencia de impurezas. Diferentes bandas de emisión han sido atribuidas a una gran variedad de defectos como pueden ser: defectos superficiales e interfaciales, centros deficientes de oxígeno, centros de oxígeno no enlazado, (estos últimos pueden ser provocados por la presencia de impurezas), además de excitón auto atrapado, entre otros. Sin embargo, debido a que no existe aparentemente una relación directa entre la intensidad de las bandas de emisión y la cantidad de algún defecto en

específico o trazas de elementos, la interpretación del origen de la luminiscencia se vuelve complicada.

Actualmente, el SiOC es un material investigado ampliamente que tiene diferentes aplicaciones y usos, ya que puede emplearse como barrera de difusión, como dieléctrico low-k y debido a recientes estudios que se han llevado a cabo como material luminiscente basado en silicio. Adicionalmente, se ha mostrado que el SiOC puede ser empleado como un host (anfitrión) para alojar impurezas ópticamente activas, como es el caso de los iones de tierras raras.

Nos referimos al termino oxcarburo de silicio para denotar la estructura en la cual el silicio se encuentra ligado de manera simultánea a oxígeno y carbón. Ha sido reportado que el oxcarburo de silicio presenta ventajas sobre las sílices, donde, la sustitución parcial de oxígeno por especies de carbón dentro de una matriz amorfa de óxido de silicio mejora las propiedades térmicas, químicas y mecánicas.

Por otra parte, se han empleado muchas técnicas para poder obtener películas de SiOC, entre las que destacan, deposito químico en fase vapor usando baja presión (LPCVD, Low Pressure Chemical Vapor Deposition), así como asistida por plasma (PECVD, Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) y deposito químico en fase vapor asistido por alambre caliente (HWCVD, Hot Wire Chemical Vapor Deposition). Una de las bondades de la técnica HWCVD es que nos permite usar temperaturas relativamente bajas del sustrato y velocidades de depósito rápidas para obtener películas compuestas de una matriz amorfa con pequeños granos de silicio cristalino incrustados. Estas características unidas con los costos muy bajos de implementación y mantenimiento del sistema HWCVD hacen que esta técnica sea muy atractiva para una aplicación industrial a futuro.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo general

Obtener películas de Oxidocarburo de Silicio (SiOC) con incrustaciones de Si-nc impurificadas con átomos de erbio usando como fuentes de átomos de Carbono, Oxígeno y Silicio, SBA-15 y TEOS.

### 1.2.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar óxido de silicio mesoporoso impurificado con erbio (SBA.15:Er) utilizando óxido de erbio ( $Er_2O_3$ ).
2. Realizar caracterizaciones estructurales del material obtenido mediante XRD, óptica mediante la técnica de, FTIR y fisicoquímica mediante la técnica de adsorción de  $N_2$  a 77K.
3. Llevar a cabo el crecimiento de SiOC:Er, utilizando la técnica HWCVD, usando SBA-15 impurificado y TEOS como materiales fuentes.
4. Realizar la caracterización de las películas de SiOC:Er obtenidos mediante el empleo de las técnicas de fotoluminiscencia, rayos X, FTIR, SEM, XPS, TEM y EDS.

## 1.3 JUSTIFICACIÓN

A medida que el tamaño de las características de los dispositivos electrónicos de Silicio (Si) se acerca aún más al límite físico, la investigación en las áreas de fotónica con el objetivo de lograr la capacidad de emisión de luz, modulación y guía de ondas de materiales basados en Si, se ha vuelto cada vez más importante. Un método muy interesante para alcanzar este objetivo se basa en el dopaje de los materiales con átomos de erbio. La transición  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  transición intra-*f* del  $Er^{3+}$  conduce a la emisión de luz alrededor de la longitud de onda de 1540nm, la longitud de onda estándar para telecomunicaciones. Por otro lado, se ha avanzado mucho recientemente hacia la fabricación de dispositivos dopados con Er a partir de materiales a base de Si, como el láser en una microcavidad toroidal de sílice dopada con Er y el uso de nanocristales de Si como sensibilizadores para Er en materiales de  $SiO_2$ .

Sin embargo, a pesar de estos avances, siguen existiendo desafíos en el desarrollo de dispositivos fotónicos y optoelectrónicos avanzados basados en materiales de Si dopados con Er. Para lograr una integración óptica de alta densidad en chips de Si, es necesario mejorar aún más el índice de refracción de la matriz anfitriona introduciendo iones Er. Otro problema está relacionado con la posibilidad de fabricar dispositivos emisores de luz accionados eléctricamente utilizando materiales de Si dopados con Er. Al respecto, se ha demostrado que el índice de refracción de los materiales de oxcarburo de silicio amorfo ( $a-SiC_xO_yH_z$ ) puede ser incluso mayor que el de los nanocristales de Si contenidos en  $SiO_2$  (SRO). Además, la compatibilidad demostrada de los materiales  $a-SiC_xO_yH_z$  con las tecnologías de circuitos integrados (CI) basadas en silicio hace que estos materiales sean muy prometedores para aplicaciones de guías de ondas ópticas.

A pesar de que el oxcarburo de silicio no presenta buenas propiedades ópticas y eléctricas, se ha reportado que un aumento del número de defectos presentes en el material, así como la incorporación de impurezas, incrementaría mayormente sus propiedades de conducción y emisión. Además, el fenómeno de confinamiento cuántico que podría presentar el material al momento de introducir Si-nc dentro de la matriz amorfa del oxcarburo de silicio, provocaría un gran aumento de estas dos propiedades. Para ello es necesario usar precursores que sean capaces de introducir elementos que impurifiquen al material durante el proceso de su obtención.

Por lo tanto, el Tetraortosilicato (TEOS) y el óxido de silicio mesoporoso (SBA-15) son dos candidatos para ser utilizados como precursores en el depósito de películas de Oxidocarburo de Silicio con incrustaciones de aglomerados de Silicio metálico.

Por otro lado, también se conoce que cuando el nitrógeno trivalente sustituye al oxígeno divalente en la red vítrea de oxinitruro de silicio, este puede aumentar las propiedades mecánicas de dichos vidrios. De la misma manera, cuando el carbono tetravalente sustituye parcialmente al oxígeno también se observan mejoras de las propiedades mecánicas y térmicas con respecto a vidrios convencionales.

Los primeros intentos de introducir carbono en la red vítrea de oxinitruro de silicio fueron a partir de los métodos convencionales de fusión, que dieron como resultado tanto una modesta incorporación de carbono como una ligera mejora en las propiedades mecánicas de los vidrios de obtenidos de Oxidocarburo de silicio.

Por ello se plantea la obtención de películas de SiOC:Er utilizando SBA-15 impurificado con erbio y TEOS como fuente de átomos de Er, Si, C y O, mediante la técnica HWCVD a una temperatura del sustrato de 300°C; durante el proceso de depósito se variaran parámetros de depósito, tales como: flujo de hidrogeno, distancia entre filamento y sustrato, temperatura del filamento y temperatura del sustrato. Cabe aclarar que actualmente no se han encontrado reportes que hablen sobre la obtención de películas de SiOC:Er usando la técnica HWCVD, así como el uso SBA-15:Er y TEOS como fuentes precursoras, por lo que es un método nuevo para el desarrollo de investigación.

# CAPÍTULO 2

## 2.1 FOTÓNICA DEL SILICIO

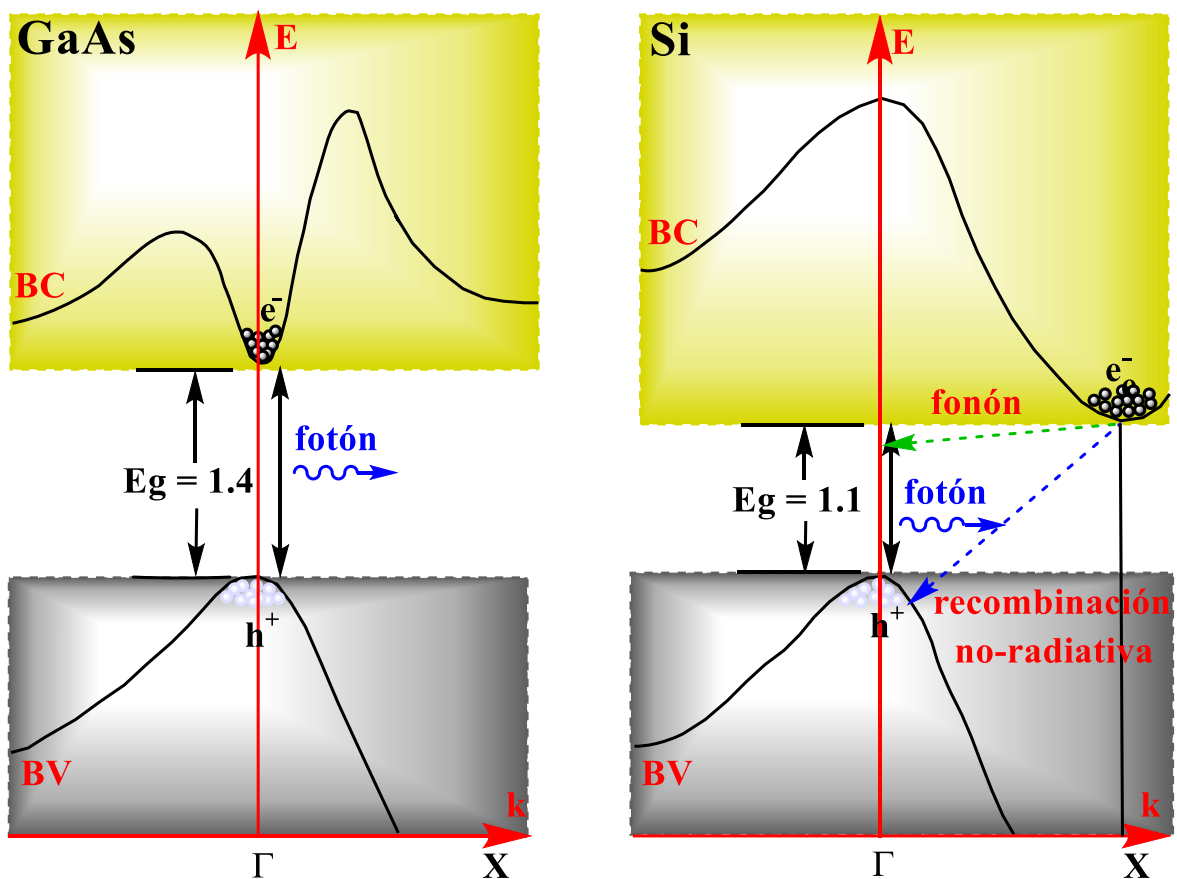
La fotónica del silicio se refiere a la capacidad de generar, detectar y manipular fotones por medio de algún dispositivo que sea compatible con la tecnología del silicio. El desarrollo de dispositivos emisores de luz que estén basados completamente en silicio, se puede ver como el principal reto tecnológico, ya que, aunque algunas empresas están comercializando dispositivos fotónicos de silicio, estos aun emplean otras tecnologías diferentes al silicio para la generación de luz.

Se calcula que cerca de una cuarta parte de los materiales más abundantes en la corteza terrestre está compuesta por silicio, y aunque no es fácil hallarlo de forma pura en la naturaleza, actualmente es posible obtenerlo con un alto grado de pureza y cristalinidad a nivel industrial a bajo costo. Sabemos que el primer transistor fue fabricado con germanio, sin embargo, el silicio terminó siendo el más usado en la industria de la electrónica debido principalmente a la facilidad para manipular sus propiedades eléctricas mediante procesos de oxidación y difusión con diferentes tipos de átomos, por lo que el desarrollo de dispositivos capaces de emitir luz fabricados con silicio tendría grandes ventajas, ya que podrían integrarse directamente con las tecnologías actuales. Sin embargo, debido a las propiedades del silicio, su uso para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos se ha limitado sólo a fotodetectores y celdas solares, mientras que el desarrollo de dispositivos capaces de emitir luz es dominado por compuestos semiconductores de los grupos III-V.

### 2.1.1 Límites en fotónica del silicio

El principal problema para el desarrollo de dispositivos emisores de luz basados en silicio radica en la construcción de su estructura de bandas. Los semiconductores se pueden clasificar en dos tipos según su estructura de bandas: gap “directo” y gap “indirecto”. Para poder explicar la diferencia entre estos dos tipos, estudiemos un diagrama de energía  $E$  vs momentum que

representaremos como vector  $k$ . Ahora, un semiconductor de gap directo se tiene cuando el mínimo de la banda de conducción se encuentra alineado en  $k$  con el máximo de la banda de valencia. Por otro lado, un semiconductor de gap indirecto tiene estos puntos en diferentes lugares en  $k$ . Los compuestos de la familia III-V tales como GaN, InAs y GaAs, son ejemplos de materiales de gap directo. El silicio y el germanio son ejemplos de materiales de gap indirecto. En la **figura 2.1** se muestran los esquemas de las estructuras de bandas del arseniuro de galio y del silicio para ilustrar las diferencias entre los materiales que presentan un gap directo y los que presentan un gap indirecto.



**Figura 2.1** – Diagrama de bandas de energías del arseniuro de galio y silicio.

Cuando se da una recombinación, la probabilidad de que se emita un fotón en un material de band gap directo es alta, mientras que en los materiales de gap indirecto la probabilidad es muy baja. Para ilustrar un poco lo anterior, tomemos el caso del GaAs y el silicio. Al haber una recombinación, la probabilidad del GaAs de emitir un fotón es cercana al 50%, mientras que para

el silicio la probabilidad es del orden de 0.0001%, lo que quiere decir que para conseguir emitir un fotón en el silicio se necesitarían recombinar alrededor de un millón de pares electrón-hueco. Lo anterior se debe a que, en un semiconductor de gap indirecto, cuando se da la recombinación de un electrón, se libera energía y además se debe compensar la diferencia de posición en  $k$ , lo que se puede lograr mediante la transferencia de momentum del electrón a un fonón. El proceso anterior es lento e ineficiente comparado con una recombinación de gap directo, aumentando su probabilidad de recombinarse por diferentes procesos no radiativos como pueden ser la recombinación Shockley-Read-Hall, también llamada recombinación asistida por trampas y la recombinación Auger. Cuando Canham [1] descubrió en la década de los 90's la emisión de luz visible en el silicio poroso, se dio una revolución de ideas, ya que, al llevar al silicio a escalas nanométricas, se consiguió superar los límites intrínsecos de su estructura de bandas.

## **2.2 LUMINISCENCIA EN MATERIALES BASADOS EN SILICIO**

Actualmente, el silicio nanocristalino (Si-nc) embebido en matrices dieléctricas como óxido de Silicio Rico en Silicio (SRO), Nitruro de Silicio Rico en Silicio (SRN) y Oxidocarburo de Silicio (SiOC), son objeto de numerosos estudios debido a su capacidad de producir fotoluminiscencia intensa y estable [2, 3]. Además, se ha demostrado que es posible modular la emisión de luz en un amplio rango de longitudes de onda, teniendo una alta eficiencia cuántica que va desde el infrarrojo hasta el ultravioleta cercano [4, 5, 6]. Las propiedades ópticas del Si-nc están generalmente relacionadas con efectos de confinamiento cuántico y con efectos generados por las interfaces y los defectos en las capas de óxido [7, 8, 9], sin embargo, los mecanismos de emisión no han sido del todo comprobados, por lo que aún hace falta un entendimiento más profundo de estos.

### **2.2.1 Confinamiento cuántico en silicio**

Los efectos que están relacionados con el confinamiento cuántico (CQ) pueden darse cuando las dimensiones del silicio se encuentran en un orden menor o igual al del radio del excitón de Bohr en mínimo una de sus dimensiones. Para cada material, el diámetro mínimo requerido es diferente. En el silicio se consiguen efectos de confinamiento cuántico cuando el tamaño del cristal



Se ha observado otro fenómeno interesante en el silicio poroso. Debido a que la energía de gap del silicio es de 1.1eV, deberíamos tener una emisión de fotones con una longitud de onda cercana a 1000nm correspondiente al espectro infrarrojo. Sin embargo, el silicio poroso emite intensamente luz de tono rojo-naranja. Este fenómeno ocurre por los efectos del confinamiento cuántico, lo que nos lleva a afirmar que se puede aumentar la eficiencia de emisión de luz del silicio y además también se puede modular la longitud de onda de la luz emitida, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo y pasando por las longitudes de onda del espectro visible.

La longitud de emisión dependerá del diámetro del nanocrystal. Al reducir el diámetro del nanocrystal se produce una discretización de las bandas de energía del material provocando un aparente incremento en el gap lo cual produce un corrimiento en las longitudes de emisión en dirección a los colores azul-violeta. Se han aplicado diferentes modelos para estimar los cambios en la longitud de emisión al cambiar el diámetro de los nanocrystal. La relación propuesta por Changiz et al. permite estimar la energía del gap de un semiconductor considerando además las interacciones coulómbicas [10].

$$E = E_g(bulk) + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_{RY}^* \text{-----} (2.2)$$

Con

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \text{-----} (2.3)$$

Donde  $m_e^*$  y  $m_h^*$  son las masas efectivas de electrones y huecos respectivamente, R es el radio de nanocrystal,  $\epsilon$  es la permitividad del vacío y  $E_{RY}^*$  la energía efectiva de Rydberg.

Otro de los efectos del CQ es un cambio en los tiempos de vida medios de los portadores. En el silicio en bulto los portadores tienen tiempos de vida relativamente largos, del orden de milisegundos. Sin embargo, al confinar los portadores en un volumen tan reducido estos se recombinarán en tiempos varios ordenes de magnitud más cortos, llegando a los micro o nanosegundos [11].

Esta reducción significativa del tiempo de vida de los portadores trae otra ventaja, ya que se favorecen las recombinaciones radiativas. Esto es por el hecho de que al tener tiempos de vida muy largos en el silicio en volumen la probabilidad de que los portadores encuentren algún defecto que actúen como centro de recombinación no radiativo mientras se desplazan en el cristal es bastante alta, mientras que al disminuir el volumen del cristal también disminuye la probabilidad de encontrar estos centros. Si se presenta uno de estos centros no radiativos en el nanocristal la recombinación será de tipo no radiativa y se dice que el nanocristal de silicio es oscuro para efectos de luminiscencia. Por otro lado, de no haber estos centros no radiativos el cristal será brillante y la recombinación de portadores será del tipo radiativa, donde se tendrá una eficiencia cuántica cercana al 100%. La eficiencia cuántica neta estará determinada por la distribución de nanocristales brillantes y oscuros.

## 2.2.2 Emisión relacionada con defectos

La presencia de defectos puede provocar cambios en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. Muchos factores pueden ser la causa de estos defectos, como los procesos de manufactura, estrés mecánico, cambios en la temperatura, irradiación y la presencia de impurezas.

Diferentes bandas de emisión han sido atribuidas a una gran gama de defectos, entre ellos podemos mencionar: defectos superficiales e interfaciales, centros deficientes de oxígeno, centros de oxígeno no enlazado, excitón auto atrapado, entre otros. Sin embargo, debido a que no existe una relación directa entre la intensidad de las bandas de emisión y la concentración de algún defecto en específico o trazas de elementos, la interpretación del origen de la luminiscencia se vuelve complicada.

- **Centro deficiente de oxígeno.** Este defecto se presenta como una deficiencia de oxígeno en la estructura del dióxido de silicio. La literatura comúnmente describe dos modelos de centros deficientes de oxígeno (ODC): vacancia de oxígeno neutro (NOV) ODC (I), y silicio coordinado doble ODC(II). La NOV representa uno de los defectos más comunes en dióxido de silicio donde en lugar de encontrar un enlace Si-O se forma un enlace  $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ . Defectos del tipo ODC (II) pueden ser

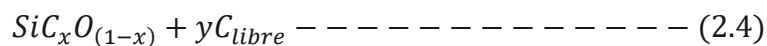
formados a partir de un ODC (I), el cual deja un silicio con dos oxígenos y dos enlaces libres y es denotado como  $=\text{Si}\bullet\bullet$  [12].

- **Huecos de oxígeno no enlazado (Non-bridging oxygen hole center (NBOHC), por su abreviatura en inglés).** Este defecto representa uno de los defectos intrínsecos más comunes en el dióxido de silicio, el cual corresponde a un enlace libre en el oxígeno ( $\equiv\text{Si}-\text{O}\bullet$ ). Este defecto es neutro eléctricamente y paramagnético. Este defecto generalmente está relacionado con una banda de emisión cercana a los 650nm, además, también se ha relacionado con bandas ópticas de absorción/excitación cerca de los 260nm [13]. Algunos autores proponen que la formación de este defecto está relacionada con la ruptura y liberación de hidrógeno de un grupo silanol.
- **Exitón auto-atrapado (STE).** Este es un defecto de tipo transitorio, es decir con un tiempo de vida corto, el cual es creado por la combinación de la energía de excitación electrónica de pares de electrón-hueco y la interacción electrón-fonón. Este tipo de defectos es bastante común en materiales dieléctricos. Las bandas de emisión entre 2 y 3eV (620 – 420nm) han sido atribuidas a este defecto [14]. También, algunos autores atribuyen la banda de luminiscencia azul en dióxido de silicio a este defecto.
- **Centro E'.** Es un defecto de tipo paramagnético, el cual fue detectado por primera vez en los años 50's mediante EPR. El centro E' genérico ( $\text{E}'\delta$ ) es básicamente un átomo de silicio enlazado con tres átomos de oxígeno el cual presenta un cuarto enlace libre también llamado “dangling bond”, puede ser denotado como  $\equiv\text{Si}\bullet$ . Debido a estas variantes se han relacionado diferentes bandas de emisión a este defecto, las cuales se encuentran entre 2.7 y 3.7eV (460 – 335nm) [15].

## 2.3 OXICARBURO DE SILICIO (SiOC)

El oxicarburo de silicio (SiOC) puede ser considerado como una nueva familia de materiales vítreos con enlaces Si-O-Si en el que los átomos de oxígeno se reemplazan parcialmente por átomos de carbono [16]. La incorporación de carbono en esta red vítrea provoca un fortalecimiento de la estructura, llevando tanto a una mejora de sus propiedades con respecto al

vidrio de óxido de silicio como a la aparición de nuevas propiedades no apreciadas anteriormente en este tipo de materiales [17]. Las propiedades que presentan estos materiales incluyen buenas propiedades mecánicas [18, 19, 20, 21] y térmicas (resistencia a la fluencia a elevadas temperaturas) [22, 23], además de una resistencia frente a la oxidación [24, 25, 26, 27] y una estabilidad química a temperatura elevada para los ataques de ácidos y bases [28, 29]. En años recientes, se han encontrado, además, que presentan un comportamiento viscoelástico a elevada temperatura [30], y también propiedades piezoeléctricas [31]. El SiOC (vidrio de oxycarburo), se forma por una redistribución aleatoria de enlaces Si-O, Si-C [32, 33], creando diferentes unidades estructurales ([SiO<sub>4</sub>], [SiCO<sub>3</sub>], [SiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], [SiC<sub>3</sub>O] y [SiC<sub>4</sub>]), donde no se presentan enlaces Si-Si, C-O o C-C. Debido al proceso en la formación de su estructura es que se produce la transformación orgánico-inorgánica del material formándose de esta manera el vidrio de oxycarburo, y además se forma también lo que se conocemos como carbono libre, que no es otra cosa que carbono tipo grafito embebido dentro de la matriz vítrea [34]. La siguiente fórmula estequiométrica describe este tipo de materiales, mostrándonos la fase oxycarburo y la fase de carbono libre adicional [35].



Debido a que el oxycarburo de silicio tiene una densidad atómica mayor a la del SiO<sub>2</sub>, presenta una mayor estabilidad térmica y química. Esto es debido a que se sustituye parcialmente el carbono en la red Si-O, o lo que es igual, a la sustitución parcial de los enlaces Si-O de la sílice pura por enlaces Si-C, incrementando la densidad del enlace y fortaleciendo la red del vidrio. Por otro lado, la obtención de vidrios de oxycarburo de silicio no se limita solamente al silicio pues, al igual que ocurre en los vidrios convencionales, se pueden preparar vidrios de sílice en los que entren a formar parte de la estructura otros elementos como el Ti, Al, Zr, B, Ta, etc.

Cuando a los vidrios de sílice se les incorporan pequeñas cantidades (usualmente inferiores al 10%) de Ti, Zr o Al, ocurren cambios en las propiedades físicas de dichos vidrios [36]. Por ejemplo, incorporar pequeñas cantidades de Al evitan la desvitrificación del vidrio y aumentan su microdureza, la incorporación de Zr hace a los vidrios más resistentes al ataque alcalino, la incorporación de Ti produce un aumento del índice de refracción y una disminución del coeficiente de expansión térmica, etc. Estos cambios también se han visto en vidrios de oxycarburo de silicio [24, 37].

En general, los materiales de SiOC han sido obtenidos por pirólisis de materiales cerámicos poliméricos o por sol-gel usando materiales híbridos (orgánico-inorgánico). En ambos casos, uno de los principales problemas es la formación de porosidad transitoria durante el proceso de pirólisis, el cual tiene lugar en el rango de temperatura de 400 – 800°C. Para evitar la formación de esta porosidad se han realizado diferentes enfoques. Uno de los más usados incluye el empleo de rellenos activos (Ti, Cr, V, MoSi<sub>2</sub>, AlN, etc.) que pueden adicionarse a los materiales cerámicos poliméricos durante la etapa de reacción.

### **2.3.1 Rango de aplicaciones del oxycarburo de silicio (SiOC)**

La incorporación de carbono en sílice mediante el proceso tradicional de síntesis por fusión es difícil debido a la oxidación. Por lo tanto, no debería sorprender que la sustitución de carbono sea más exitosa inicialmente mediante pirólisis (sol-gel o resina) de precursores poliméricos que contienen enlaces Si-C y Si-O. Este método permitió la incorporación de C hasta un 10% en peso [38]. Las propiedades termoquímicas y termomecánicas de los vidrios dependen de los precursores y se han estudiado muy bien [39, 40]. Estos vidrios de oxycarburo mostraron buenas propiedades de resistencia a la oxidación, una buena resistencia a la fractura en el rango de  $153 \pm 20$  a  $385 \pm 227$  MPa, alta resistencia a la desvitrificación (1400 – 1500°C), coeficiente de expansión térmica de alrededor de  $3.14 \times 10^{-6}/K$  y una constante dieléctrica de alrededor de 4.4 en el rango de frecuencia de 10 a  $10^7$  Hz. Esta tecnología de síntesis puede encontrar aplicaciones como un material de alta temperatura, matriz para compuestos de fibra, empaques microelectrónicos y aplicaciones estructurales de peso ligero [41] o se pueden desarrollar más para obtener vidrios porosos, polvos, vitrocerámicas o compuestos [42, 43, 44, 45, 46].

Otra aplicación potencial del SiOC derivado de polímeros es como material de ánodo. Han demostrado una alta capacidad reversible de almacenamiento de litio de hasta 800 mAh/g, que es casi tres veces mayor que la de los ánodos gráficos [47]. Se consideran que el carbono libre [48], la fase amorfa de SiOC o la estructura microporosa de este [49] pueden ser sitios de almacenamiento de Li<sup>+</sup>. Hasta la fecha, no se dispone de un informe final sobre el mecanismo de almacenamiento electroquímico de litio en SiOC.

La investigación de SiOC como película delgada preparada por CVD inició a principios del siglo XXI y se centró en nuevas aplicaciones como materiales de baja  $k$ , recubrimientos antirreflectantes de litografía y películas de barrera dieléctrica. El dióxido de silicio con una constante dieléctrica de 3.9 ya no es adecuado como material dieléctrico intermetal. Entre varias alternativas posibles para materiales de bajo  $k$ , el óxido de silicio dopado con carbono que contiene grupos alquilo ha atraído mucha atención por su mayor estabilidad térmica y mecánica.

La reducción de  $k$  de SiOC: H se suele conseguir reduciendo la densidad en general del material introduciendo poros en la película. La investigación para esta aplicación en particular se concentra principalmente en sistemas PECVD para su obtención [50, 51, 52] y en técnicas de deposición de recubrimiento por rotación [53]. Por primera vez, SiOC: H como material de baja  $k$  se integró con éxito en chips VLSI en un nodo de tecnología de 90 nm en 2004. Donde se utilizó una  $k$  efectiva de alrededor de 2.8 a 3.0. Los investigadores se están enfocando en los próximos desafíos al reducir el valor  $k$  a 2.0 o menos.

El SiOC también es considerado como una cubierta antirreflectante (ARC) debido a sus propiedades dieléctricas libres de nitrógeno. La fotolitografía para modelar y grabar capas fotorresistentes se utiliza en la fabricación de circuitos integrados (IC). El control de las dimensiones críticas en IC requiere patrones fotorresistentes claramente definidos. Sin embargo, las limitaciones de la fotolitografía, como el efecto de oscilación y las muescas reflectantes (debido a la luz reflejada de la superficie del sustrato y estructuras como las capas de cobre) limitan la resolución de la fotolitografía. El control de las dimensiones críticas en los IC requiere patrones fotorresistentes claramente definidos. Sin embargo, las limitaciones de la fotolitografía, como el efecto de oscilación y las muescas reflectantes (debido a la luz reflejada de la superficie del sustrato y estructuras como las capas de cobre) limitan la resolución de la fotolitografía. El uso de SiOC de composición graduada depositada mediante la técnica PECVD entre el material fotorresistente y el sustrato subyacente elimina tales efectos.

También ha habido interés en el uso de SiOC como capa de barrera para el ataque con agua regia para en el proceso de remoción de Cu para reducir la formación de huecos de baja  $k$  y la constante dieléctrica efectiva ( $k_{\text{eff}}$ ) [54]. La constante dieléctrica se puede reducir aumentando el contenido de O, sin embargo, disminuye las propiedades de resistencia al ataque. Por lo tanto, el

contenido óptimo de O para esta aplicación en particular es de interés y ha sido estudiado por diferentes grupos [55, 56].

Recientemente se demostró la emisión de luz blanca basada en silicio [57] utilizando películas de SiOC con tetraetilortosilicato (TEOS). El pico de fotoluminiscencia (PL) resultante varió de 350 a 700nm con variación en las condiciones de deposición. Los informes posteriores del mismo grupo [58] mostraron una emisión electroluminiscente (EL) y una emisión visible a simple vista cuando el voltaje de polarización estaba por encima de 15V. Esta invención aumentó aún más las aplicaciones de materiales de SiOC ya diversificadas.

En conclusión, las propiedades del material SiOC dependen completamente del precursor, la técnica del proceso, los parámetros del proceso y de los átomos dopantes usados para introducirlos en la red del SiOC.

### **2.3.2 Métodos de obtención de SiOC**

El oxcarburo de silicio ha sido obtenido por diferentes técnicas. En la década de los 50's se tienen los primeros reportes de la obtención de este material. Estos primeros trabajos consistían de una mezcla de polvos de sílica con polvo de grafito, los cuales eran mezclados y sometidos a tratamientos térmicos con temperaturas de 1250°C [59].

Con la necesidad de obtención de SiOC en forma de película delgada fueron propuestos otros métodos. Uno de los más empleados consiste en la obtención de películas de SiC amorfo hidrogenado, las cuales son sometidas posteriormente a procesos de oxidación a baja temperatura [60]. Sin embargo, bajo este esquema es difícil tener un control en los porcentajes de concentración de oxígeno y carbono, además de tener gradientes de concentración de oxígeno, estando éste en mayor cantidad cerca de la superficie.

Vasin et al. obtuvieron muestras con diferentes rangos de composición usando la técnica de RF- Sputtering reactivo [61]. Por otro lado, reportes previos muestran la obtención de películas de SiOC por la técnica de HW-CVD usando diferentes precursores de base orgánica como tetraetilortosilicato (TEOS), mono-metilsilano (MMS), vinil-silano, hexametildisilano (HMDSO), entre otros. Sin embargo, en estos depósitos no existe un control en el contenido de oxígeno en las

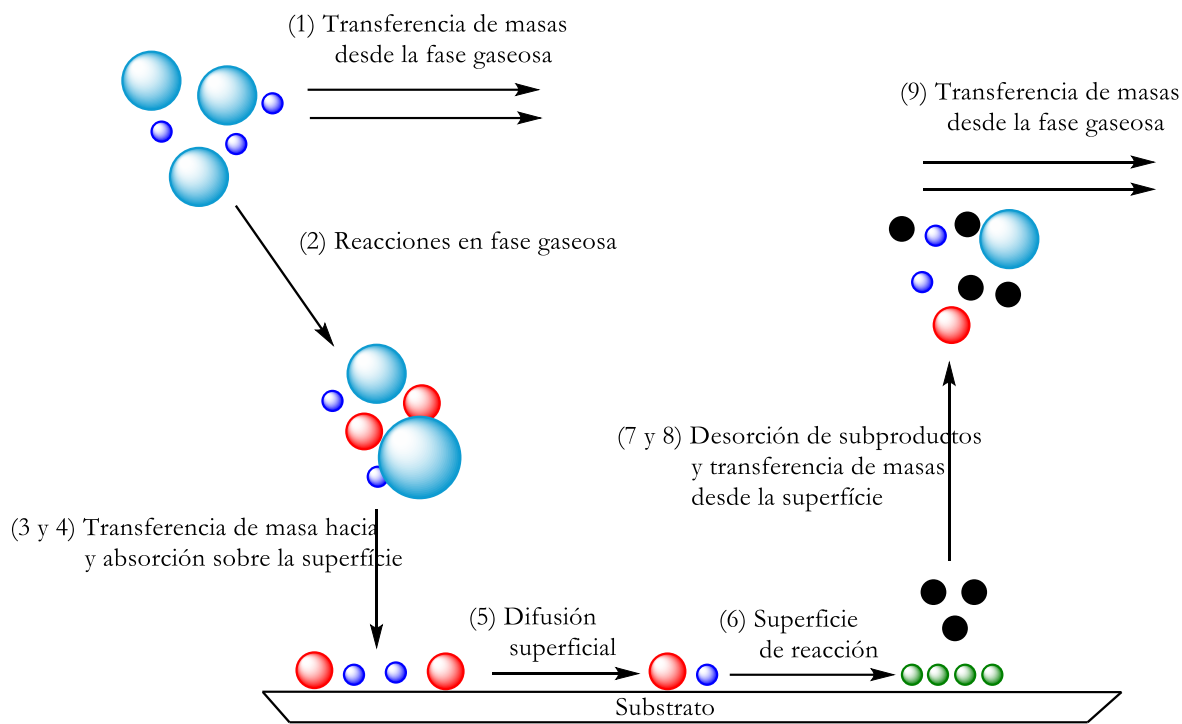
películas, ya que el oxígeno proviene de los precursores usados o está presente como contaminante en las cámaras de reacción [62, 63].

### 2.3.3 Técnica CVD

El uso de la técnica de depósito químico en fase vapor o CVD (*chemical vapor deposition*, por sus siglas en inglés) para la obtención de materiales en forma de película delgada, alcanzó su máximo desarrollo en la década de los 70' a partir de las aplicaciones que se le dieron en la microelectrónica, en donde esta técnica se usó de forma tradicional para producir una gran cantidad de películas delgadas de distintos materiales (conductores, semiconductores y aislantes). Actualmente, existe una gran variedad de materiales que pueden ser obtenidos mediante esta técnica.

Se puede definir el proceso de CVD como la reacción de uno o varios compuestos en forma de gas o vapor para producir un material sólido. Estos compuestos son arrastrados a la cámara de reacción en una proporción adecuada para producir el material deseado.

Un esquema de las etapas básicas que pueden ocurrir en un sistema CVD se muestra en la **figura 2.3**. En esta figura, los gases precursores que se usan durante el proceso de depósito son alimentados a través de una compuerta de entrada hacia el reactor. Al mismo tiempo, los subproductos gaseosos que son generados durante la reacción se eliminan a través de una compuerta de salida mediante un sistema de evacuación adecuado [64].



**Figura 2.3** – Representación esquemática de las etapas básicas en un proceso de depósito químico en fase vapor (CVD).

Las reacciones que se generan en un sistema CVD suelen clasificarse en homogéneas y heterogéneas. En una reacción homogénea se forman partículas de diámetro muy pequeño (alcanzando niveles nanométricos e incluso Armstrong) que se depositan por gravedad sobre el sustrato, aunque también pueden depositarse en otras zonas del reactor incluyendo a lo largo de las líneas de evacuación, debido a que pueden ser arrastradas por los gases de salida. Una reacción heterogénea da lugar a la formación de una película o capa sobre el sustrato y las paredes del reactor. Las reacciones que se llevan a cabo en el interior del sistema CVD, dependiendo de la naturaleza de los reactivos, se suelen agrupar en diferentes tipos. En la **tabla 2.1** se da una clasificación de las reacciones típicas que suelen presentarse en la síntesis de materiales utilizados en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, junto con algunos ejemplos característicos [64].

Reacción	Ejemplos
Pirólisis	$\text{CH}_4(\text{g}) \square \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$
Reducción	$\text{WF}_6(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \square \text{W}(\text{s}) + 6\text{HF}$
Oxidación	$\text{SiH}_4(\text{g}) + 4\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \square \text{SiO}_2(\text{s}) + 4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Hidrólisis	$\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g}) + 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2 \square \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{ClH}(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g})$
Formación nitruro	$3\text{SiH}_4(\text{g}) + 4\text{NH}_3(\text{g}) \square \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) + 12\text{H}_2$
Formación Carburo	$\text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{CH}_4 \square \text{TiC}(\text{g}) + 4\text{HCl}(\text{g})$
Desproporción	$2\text{GeI}_2(\text{g}) \square \text{Ge}(\text{s}) + \text{GeI}_4(\text{g})$
Reac. Organometálicos	$(\text{CH}_3)_3\text{Ga}(\text{g}) + \text{AsH}_3(\text{g}) \square \text{GaAs}(\text{s}) + 3\text{CH}_4(\text{g})$
Transporte	$6\text{GaAs}(\text{s}) + 6\text{ClH}(\text{g}) \square \text{As}_4(\text{g}) + \text{As}_2(\text{g}) + \text{GaCl}(\text{g}) + \cdot\text{H}_2(\text{g})$

**Tabla 2.1** – Ejemplos de diferentes tipos de reacciones del CVD.

### 2.3.4 Técnica HWCVD

La técnica de HWCVD, también conocida como Cat-CVD, básicamente consiste en la interacción de precursores gaseosos con la superficie de un filamento incandescente (W, Mo, Ta, C), donde por efectos catalíticos las moléculas de los materiales precursores se disocian, lo que da lugar a reacciones secundarias de estos productos generados entre el filamento y el sustrato, donde finalmente existirá una nucleación y adsorción de estos sobre la superficie del sustrato con lo que se genera el depósito de las películas. Existen diferentes parámetros de los que dependen la calidad y las propiedades del material, como son: gases precursores, flujos de los gases, temperatura del filamento, temperatura del sustrato, distancia sustrato-filamento, presión de la cámara y tiempos de depósito. En la **figura 2.4** se presenta un diagrama esquemático del sistema HWCVD usado.

La configuración de HWCVD ha demostrado tener ventajas sobre otras configuraciones de CVD. En primer lugar, se puede evitar daños inducidos por plasma o carga en los sustratos o en las películas (esto comparado con sistemas PECVD) [65]. Esta ventaja es efectiva para depositar películas de pasivación en semiconductores compuestos o dispositivos orgánicos. Otra de las ventajas es la facilidad para incrementar el área de depósito incrementando simplemente el área abarcada por el filamento, por lo cual esta técnica es fácilmente ajustable a una escala industrial [66]. Una ventaja importante es que la eficiencia en el uso de los gases precursores es mayor

comparado con otras configuraciones de CVD, donde se sabe que la eficiencia es de 5 a 10 veces mayor que en PECVD [67]. Adicionalmente, al tratarse de un sistema de paredes frías, esta técnica nos permite trabajar a temperaturas de depósito bajas cercanas a la temperatura ambiente [68], por lo cual es posible depositar sobre prácticamente cualquier tipo de sustrato, lo que lo hace idóneo para el desarrollo de tecnologías sobre sustratos flexibles. Finalmente, se ha demostrado que con esta técnica se pueden emplear precursores gaseosos, líquidos e incluso sólidos, con lo que la gama de materiales que es posible obtener es bastante amplia [69,70].

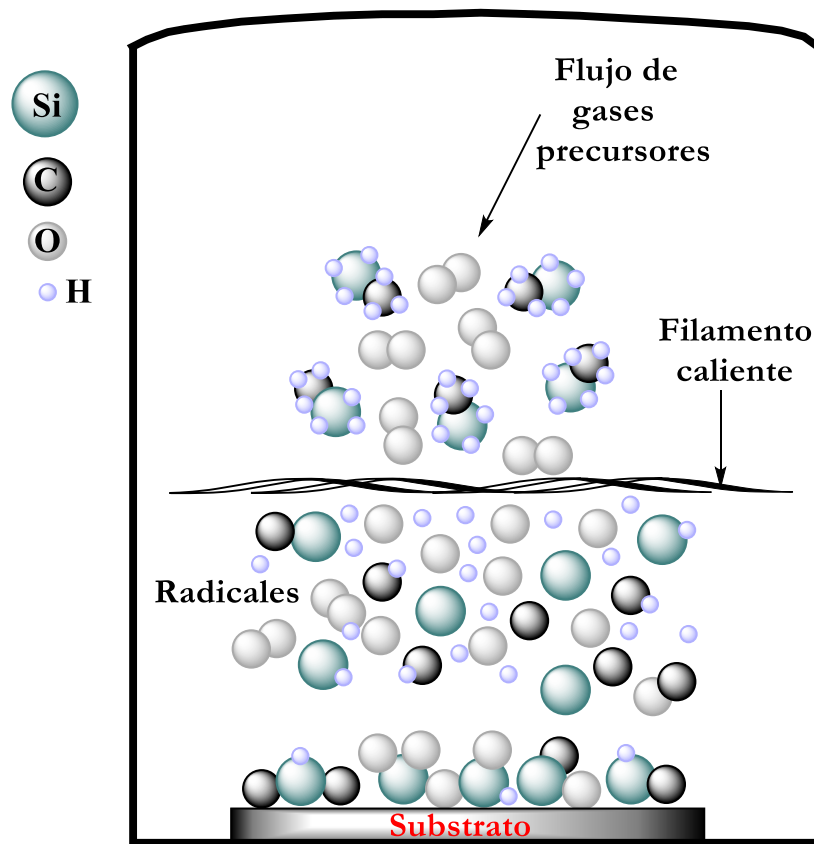


Figura 2.3 – Diagrama esquemático del sistema de HWCVD.

Dentro de esta técnica, la configuración conocida como O-Cat-CVD ha despertado gran interés en la investigación. Esta configuración es esencialmente idéntica a la del Cat-CVD convencional, pero con la característica de usar compuestos metal-orgánicos como precursores [69]. Usando estos precursores es posible obtener de manera directa diferentes materiales funcionales como carburos metálicos, óxidos y nitruros dopados con carbono, entre otros.

## 2.4 LUMINISCENCIA DE TIERRAS RARAS EN SÓLIDOS HUÉSPEDES

Las tierras raras, también conocidas como lantánidos, comprenden la serie de elementos en la sexta fila de la tabla periódica que se extiende desde el lantano hasta el iterbio. Se caracterizan por una capa 4f parcialmente llena que está protegida de los campos externos por electrones  $5s^2$  y  $5p^6$ . Por lo tanto, los niveles de energía de los elementos de esta serie son en gran medida insensibles al entorno en el que se colocan. Cuando se incorporan en huéspedes cristalinos o amorfos, las tierras raras existen como iones  $3^+$  u ocasionalmente  $2^+$ . Todos los iones  $3^+$  muestran luminiscencia intra-4f de banda estrecha intensa en una amplia variedad de huéspedes, y el blindaje proporcionado por los electrones  $5s^2$  y  $5p^6$  hacen que las transiciones radiativas de tierras raras en huéspedes sólidos se asemejen a las de los iones y el electrón libres. El acoplamiento de fonones es débil. Aunque algunas de las especies divalentes también presentan luminiscencia (principalmente samario y europio), son los iones trivalentes los de mayor interés.

Como resultado del blindaje de los electrones 4f, las posiciones de los niveles electrónicos de las tierras raras se ven más influenciadas por las interacciones espín-orbital que por el campo cristalino aplicado. Las transiciones intra-4f están prohibidas por paridad y se hacen parcialmente permitidas por interacciones de campo cristalino que mezclan funciones de onda de paridad opuesta. Por lo tanto, la vida útil de la luminiscencia es larga (a menudo en el rango de milisegundos) y los anchos de línea estrechos. Mediante la selección cuidadosa del ion apropiado, se puede obtener una emisión intensa de banda estrecha en gran parte de la región visible y en el infrarrojo cercano.

Hay varias vías de excitación disponibles para la luminiscencia de tierras raras en huéspedes sólidos. Estos pueden clasificarse en términos generales como mecanismos directos o indirectos. Entre los mecanismos de excitación directos se encuentran la excitación óptica resonante por la interacción de fotones de longitudes de onda apropiadas con bandas de absorción 4f específicas de tierras raras, catodoluminiscencia y electroluminiscencia en semiconductores huéspedes que involucran colisión de electrones calientes con centros de tierras raras. Los mecanismos indirectos incluyen la transferencia de excitación controlada por portadora en semiconductores y el acoplamiento dipolo-dipolo Förster-Dexter en aislantes. La excitación controlada por portadores

es de particular importancia para la producción de dispositivos optoelectrónicos, y se ha trabajado mucho para comprender tales procesos en una variedad de semiconductores huéspedes.

En general, se piensa que las tierras raras en los semiconductores (particularmente los compuestos III-V) ocupan sitios de sustitución isoelectrónica. Tales sitios constituyen centros trampa en los que existe una fuerte interacción entre los portadores libres y la capa 4f parcialmente llena del ion de tierras raras. Aunque los detalles de su estructura siguen siendo poco conocidos, las trampas de tierras raras tienen secciones transversales de captura de portadores relativamente grandes y forman fácilmente excitones unidos a través de interacciones Coulombicas entre portadores atrapados y libres. La transferencia de energía desde los portadores unidos a la capa 4f de tierras raras puede proceder entonces por dispersión inelástica o recombinación excitónica. Dado que la excitación controlada por el portador produce iones en estados de excitación elevados, generalmente se requiere el acoplamiento de fonones para permitir una desexcitación rápida a niveles de radiación más bajos. Así, por ejemplo, en el nitruro de galio, el  $\text{Er}^{3+}$  es estimulado por la interacción con portadores libres a los colectores  $^2\text{H}_{9/2}$ ,  $^4\text{F}_{3/2}$  o  $^4\text{F}_{7/2}$ , desde los cuales la relajación asistida por fonones no radiativos a  $^2\text{H}_{11/2}$  o  $^4\text{S}_{3/2}$  produce emisiones a 523 y 546nm, respectivamente, debido a las transiciones al estado fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$ .

### 2.4.1 Solubilidad de tierras raras en sólidos huéspedes

Más allá de las concentraciones críticas, las tierras raras tienden a formar precipitados en la mayoría de los sólidos huéspedes. Estos pueden tomar la forma de grupos de iones de tierras raras, como en las que se observan en el silicio dopado con Er cuyas agregaciones a menudo son macroscópicas, o pueden ser compuestos o aleaciones formadas con un componente de la matriz huésped. Por tanto, se pueden formar precipitados de arseniuro de erbio a altas concentraciones de Er en arseniuro de galio dopado con erbio. Estos agregados sirven para apagar la emisión luminiscente, ya sea aumentando las interacciones iónicas entre iones de tierras raras o grupos de iones, o formando compuestos de tierras raras que no son ópticamente activos. Por lo tanto, los límites superiores se establecen en las concentraciones de tierras raras en huéspedes sólidos que pueden oscilar entre aproximadamente  $7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  en GaAs y varios porcentajes atómicos en algunos vidrios de fluoruro o sulfuros de galio lantano. Esto impone claras limitaciones tecnológicas a la producción de, por ejemplo, amplificadores de fibra de silicio dopada con erbio,

por lo que estos dispositivos suelen contener varios metros de fibra ligeramente dopada para lograr una ganancia suficiente.

## 2.4.2 Luminiscencia de tierras raras en óxido de silicio rico en silicio (SiO<sub>x</sub>)

El material que ha atraído la atención recientemente como huésped de tierras raras luminiscentes es el óxido de silicio rico en silicio. Este material se compone de óxido de silicio con un exceso de silicio en forma de racimos o cristalitas de tamaño nanométrico. Se puede considerar como un sistema de silicio confinado tridimensionalmente en el que el confinamiento es producido por el límite de silicio. Los grupos de silicio incrustados pueden ser amorfos o cristalinos y, debido a los efectos del confinamiento cuántico, emiten luz en la región visible y del infrarrojo cercano. Este material se ha estudiado durante algún tiempo como un candidato prometedor para la emisión de luz del silicio [71, 72, 73]. Las eficiencias de fotoluminiscencia son bajas [74], ya que generalmente se piensa que incluso para nanoclusters tan pequeños como 2 nm de diámetro, el silicio permanece predominantemente con un gap indirecto. Sin embargo, cuando se dopa con iones de tierras raras, la situación mejora drásticamente, se puede obtener una intensa emisión de tierra rara y el dopaje con erbio permite el acceso a la región espectral de 1.5mm.

La excitación indirecta de la fotoluminiscencia del erbio mediante el acoplamiento entre las bandas de absorción de los nanoclusters de silicio y los estados excitados por erbio ha sido demostrada por varios grupos [75, 76, 77, 78]. La **figura 2.4** muestra el espectro de excitación por fotoluminiscencia de una muestra de óxido de silicio rico en silicio que contiene un 10 % atómico en exceso de silicio en forma de nanoclusters y un 0.5 % atómico de erbio. También se muestra un espectro de absorción de óxido de silicio estequiométrico dopado con erbio en la misma región, que indica la posición de las bandas de absorción de erbio. Esta figura ilustra claramente que la presencia de nanoclusters de silicio permite la excitación de iones de erbio en longitudes de onda alejadas de las bandas de absorción del erbio. Los efectos del confinamiento cuántico se pueden utilizar para adaptar el borde de la banda de absorción de los nanoclusters de silicio y moverlo hacia la región visible [73].

La absorción de los fotones incidentes se lleva a cabo través de la absorción de banda ancha de los nanoclusters, produciendo excitones confinados. A este paso le sigue un rápido intercambio de excitación a los iones de tierras raras y por lo tanto la luminiscencia a 1.5mm del estado metaestable del erbio. La luminiscencia de los nanoclusters de silicio compite con la del ion de tierras raras, aunque mediante el uso de una concentración de tierras raras suficientemente alta, la luminiscencia de los nanoclusters de silicio se puede apagar eficazmente. Es probable que la transferencia tenga lugar a través de una interacción dipolo-dipolo que conduzca a una población de estados excitados mayores (aún no especificados) del ion erbio que alimentan el estado metaestable  $^4I_{13/2}$  mediante una rápida desintegración asistida por fotones. Un análisis de la ecuación de tasas de este proceso se describe en un trabajo publicado por grupos en Catania [78] y University College London [79, 80], y procede de la siguiente manera:

En primer lugar, la población de excitones en los nanoclusters está dada por:

$$\frac{dN_{ex}}{dt} = \sigma\phi(kN - N_{ex}) - \frac{N_{ex}}{\tau}, \quad (2.1)$$

Donde el número de excitones ( $N_{ex}$ ) es proporcional al flujo inyectado ( $\phi$ ), a la sección transversal de absorción ( $\sigma$ ), a la concentración de nanocristales y está limitado por un factor  $k$  el cual nos indica el número de excitones que pueden existir en un solo cluster. El segundo término representa la recombinación de los excitones dentro del nanocluster.

A continuación, la población del estado metaestable de erbio se describe mediante la ecuación 2.2.

$$\frac{dN_{Er}^*}{dt} = (1 - C)R^* + C\sigma_{Er}\phi - \frac{N_{Er}^*}{\tau_{Er}}, \quad (2.2)$$

Donde  $N_{Er}^*$  es la concentración de los iones excitados de la tierra rara,  $R^*$  es el incremento de la población excitada de la tierra rara a través de la transferencia de energía de un excitón al

estado excitado,  $C$  es la proporción de excitación del  $\text{Er}^{3+}$  atribuido a la absorción directa de los fotones inyectados ( $0 \leq C \leq 1$ ),  $\sigma_{Er}$  es la absorción directa de la sección transversal del  $\text{Er}^{3+}$  y  $\tau_{Er}$  es la caída del tiempo para el estado meta estable del  $\text{Er}^{3+}$ , tomando en cuenta los procesos radiativos y no radiativos, tenemos:

$$R^* = \frac{N_{ex}(\eta N_{Er} - N_{Er}^*)\Lambda}{\tau_{tr}}, \quad (2.3)$$

Donde  $\Lambda$  es el volumen de interacción dentro del cual tiene lugar el intercambio de excitación (relacionado a el parámetro  $R_0$  en la teoría Förster-Dexter),  $\tau_{tr}$  es el tiempo de interacción y  $\eta$  es un término de eficiencia cuántica, el cual toma en cuenta dos factores: en primer lugar, que la eficiencia de la transferencia de excitones a iones de tierras raras no será del 100 % y, en segundo lugar, que solo una fracción del  $\text{Er}^{3+}$  excitado decaerá al nivel metaestable apropiado de  $\text{Er}^{3+}$  y, por lo tanto, aumentará la población de erbio en estado metaestable.

Esta ecuación también permite la conversión ascendente: es decir, el proceso mediante el cual un ion de erbio en el estado metaestable se excita a estados de mayor energía mediante la transferencia de los excitones y, por lo tanto, no contribuye al proceso de emisión.

Suponiendo que la población de excitones alcanza un estado estable mucho antes que la de  $\text{Er}^{3+}$ , la solución de las ecuaciones anteriores es:

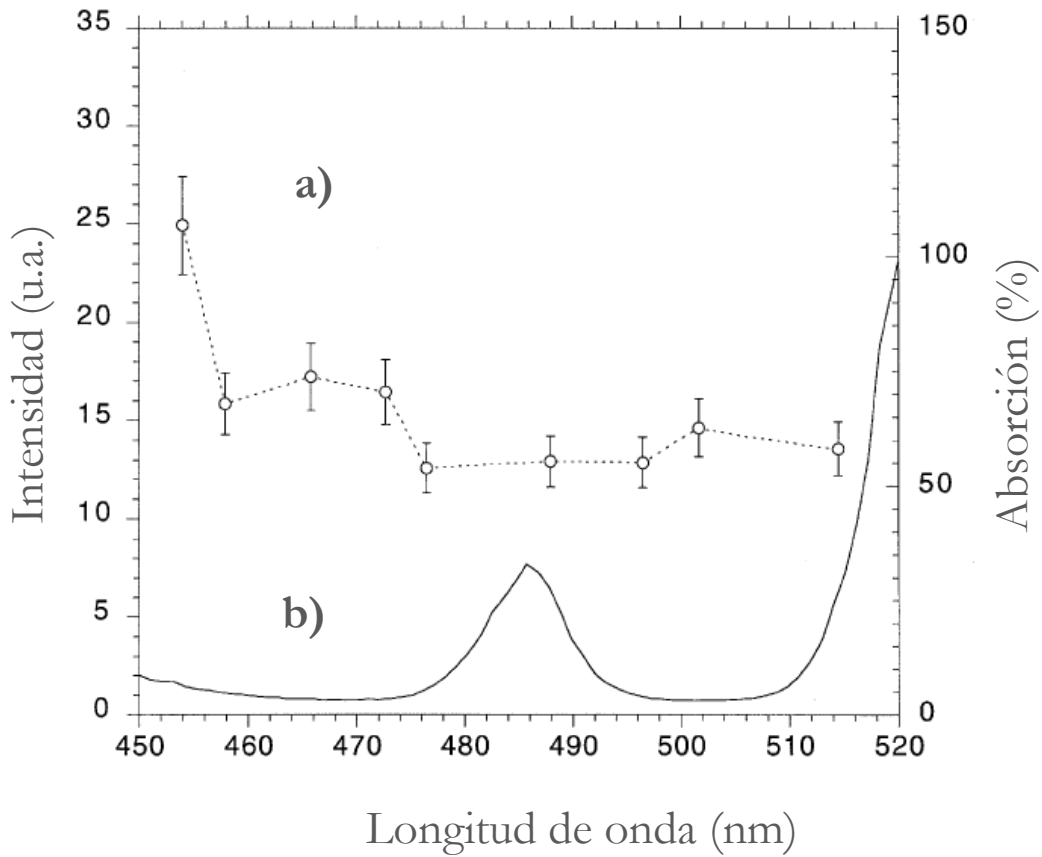
$$N_{RE}^* = A \left[ 1 - \exp \left( - \left( \frac{(1 - C_{Dir})N\Lambda}{\tau_{tr}} \frac{\sigma\tau\phi k}{\sigma\tau\phi + 1} + C_{Dir}\sigma_{Er}\phi + \frac{1}{\tau_d^{RE}} \right) \tau \right) \right], \quad (2.4)$$

Donde

$$A = \frac{(1 - C_{Dir}) \frac{N_{RE} \eta N \Lambda}{\tau_{tr}} \frac{\sigma \tau \phi k}{(\sigma \tau \phi + 1)} + C_{Dir} \sigma_{Er} \phi N_{RE}}{(1 - C_{Dir}) \frac{N \Lambda}{\tau_{tr}} \frac{\sigma \tau \phi k}{(\sigma \tau \phi + 1)} + C_{Dir} \sigma_{Er} \phi + \frac{1}{\tau_d}}, \quad (2.5)$$

Esto permite definir una sección transversal eficaz para la excitación indirecta del estado metaestable de erbio definida como:

$$\sigma_{eff} = \frac{\sigma \tau k N \Lambda}{\tau_{tr}} \quad (2.6)$$



**Figura 2.4** – Espectro de excitación fotoluminiscente de óxido de: a) silicio rico en silicio dopado con erbio y b) Espectro de absorción de óxido de silicio estequiométrico dopado con erbio.

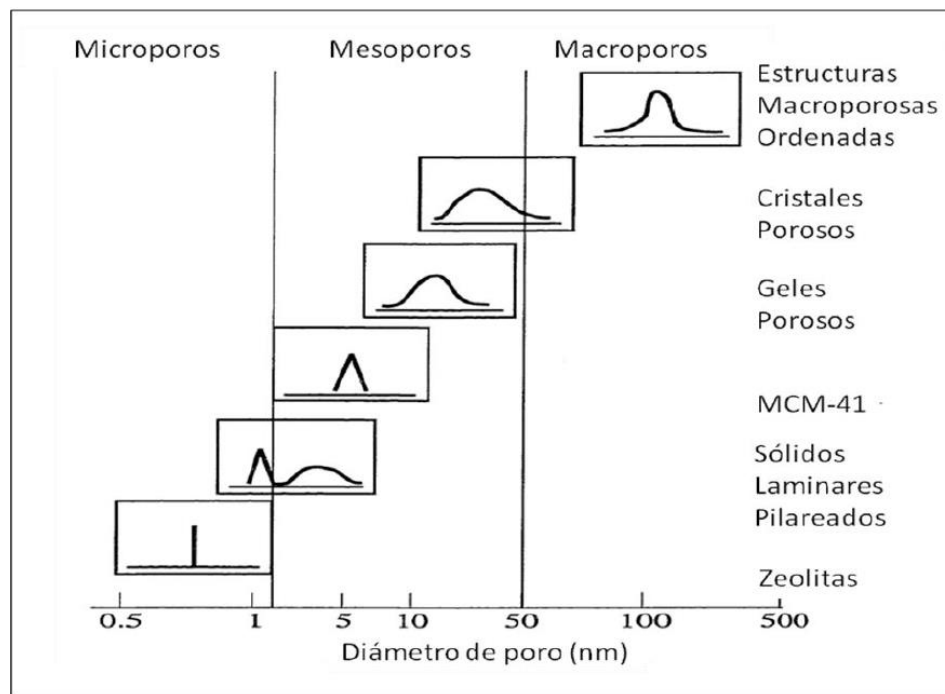
Recientemente, se ha logrado obtener electroluminiscencia a partir de un óxido de silicio rico en silicio dopado con erbio [81] y películas de silicio / nanocapa de silicio [82]. En el caso del primero, se depositaron capas delgadas de SiOx dopado con erbio mediante magnetrón sputtering sobre sustratos de silicio. Los contactos óhmicos se difundieron en la parte inferior del sustrato y se evaporaron contactos de oro sobre la superficie superior de las muestras. Los resultados de la electroluminiscencia mostraron un umbral más bajo y una mayor eficiencia en comparación con un dispositivo de silicio dopado con erbio producido de manera similar. En el caso de las muestras de nanocapa de silicio, se depositó una capa fina de silicio ( $d < 4.0nm$ ) mediante magnetrón sputtering sobre una película de silicio dopado con erbio depositada sobre un sustrato de silicio (se usaron silicio n+ y p) y un contacto superior de oro utilizado para conexión eléctrica. La fina capa de silicio constituía un sistema confinado desde el cual la excitación podía transferirse a los iones de erbio en la capa de silicio de forma análoga a la observada en el SiOx dopado con erbio. Se descubrió que la intensidad de la electroluminiscencia depende en gran parte del grosor de la capa de silicio a escala nanométrica.

Se han realizado algunos trabajos sobre óxido de silicio rico en silicio dopado con una gama de iones de las tierras raras distintos del erbio, incluidos Pr, Tm y Eu [78]. Se encontró que en cada caso operaban mecanismos de intercambio de excitación similares, esto también podría suceder para el caso de películas nanométricas de SiOC obtenidas por la técnica HWCVD.

## 2.5 SÓLIDOS POROSOS

La síntesis de nuevos materiales porosos se ha convertido en años recientes en un tema de investigación importante debido a que presentan una amplia variedad de aplicaciones en diferentes campos.

De acuerdo a la Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada, IUPAC, podemos clasificar a los sólidos porosos de acuerdo al tamaño de su poro. Así tenemos a los materiales: i) **microporosos**, con un diámetro de poro de hasta 2nm, ii) **mesoporosos**, con un diámetro de poro comprendido entre 2 y 50nm y iii) **macroporosos**, con un diámetro de poro superior a 50nm (**figura 2.5**) [83]. Durante la etapa de cristalización se forma la estructura de los canales y da a lugar a un sistema poroso interconectado de distintas formas y tamaños. La forma de los canales puede ser (a) *cilíndrica*, (b) *de cuello de botella* y (c) *alargada* [84].



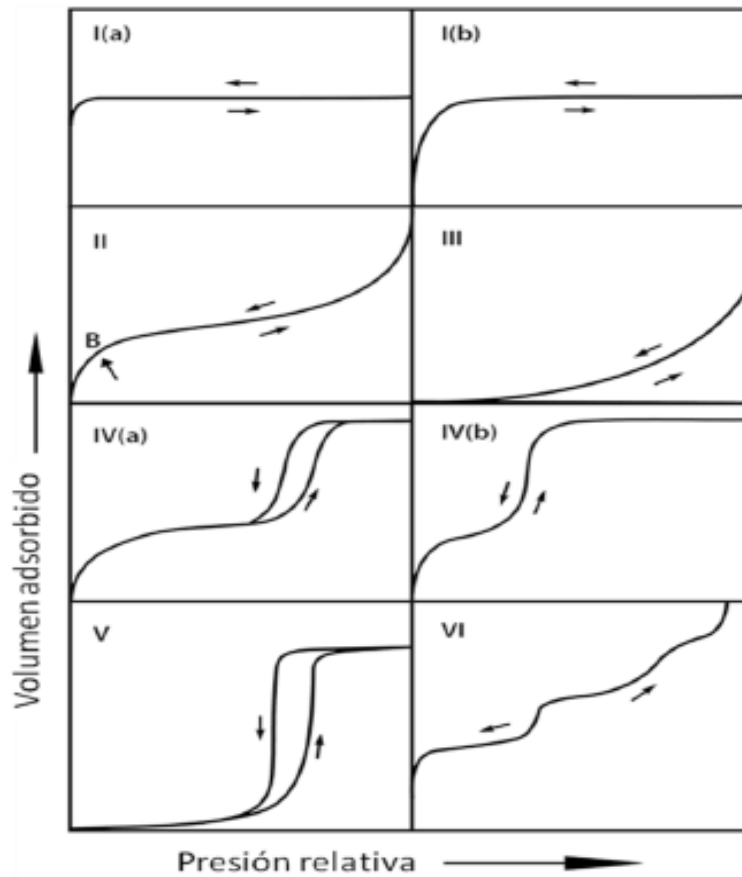
**Figura 2.5** – Esquema que muestra la distribución del tamaño de poro para algunos materiales porosos.

Otra forma de definir a los materiales porosos es en función de sus propiedades adsorbentes. Debemos tener en cuenta que la adsorción de gases por un material poroso viene descrita por *la*

*isoterma de adsorción* que es la cantidad de gas adsorbido en función de la presión, a una temperatura determinada. Los materiales porosos se pueden clasificar de acuerdo a su tamaño de poro, el cual se obtiene a partir de los datos de adsorción/desorción de un gas como por ejemplo N<sub>2</sub>. De esta forma la clasificación IUPAC define ocho tipos distintos de isotermas de adsorción (**figura 2.6**).

- ❖ **Isoterma clase I:** este tipo de isotermas es característica de materiales microporosos como carbones activados, zeolitas y algunos óxidos. Los materiales que presentan una distribución estrecha de microporos (hasta ~1nm) son de clase I(a), en tanto que los materiales con tamaño de poro entre 1 y 2,5 nm son de la clase I(b).
- ❖ **Isoterma clase II y III:** este tipo de isotermas las presentan los materiales adsorbentes no porosos y macroporosos; la isoterma clase II se da como el resultado de la formación de monocapas y multicapas de moléculas adsorbidas para valores altos de presión ( $p/p_0$ ). El punto B que se puede apreciar en la figura 2.6 aparece justo cuando se ha completado la formación de la monocapa. Por otra parte, en la isoterma clase III el punto B no aparece, por lo que las moléculas se adsorben cerca de los sitios más favorables de la superficie del material debido a que las interacciones adsorbente-adsorbato son más débiles.
- ❖ **Isoterma clase IV:** los adsorbentes mesoporosos son los que presentan esta clase de isotermas, por ejemplo: óxidos de metales y tamices moleculares mesoporosos; en esta clase de isotermas la formación de la monocapa de moléculas se da en las paredes de los mesoporos del material. Una de las principales características de la isoterma clase IV(a) es la presencia de un ciclo de histéresis, el cual se cree que es debido a la condensación capilar y se observa en la mayoría de los materiales mesoporos. Desde la figura 2.6 se puede observar que para el caso de la isoterma clase IV(b) no se aprecia un ciclo de histéresis, esto es debido a que algunos materiales mesoporos presentan poros más estrechos de forma cilíndrica.
- ❖ **Isoterma clase V:** la isoterma clase V es muy similar a la isoterma clase III sólo que esta se da por la adsorción de agua en la superficie hidrófoba de los materiales micro- y mesoporosos.
- ❖ **Isoterma clase VI:** este tipo de isoterma es común de superficies uniformes no porosas. Lo alto de cada escalón en la isoterma (figura 2.6) representa la capacidad de absorción que

presenta cada capa en el material y su grado de inclinación depende del sistema estudiado, así como de la temperatura utilizada [83].



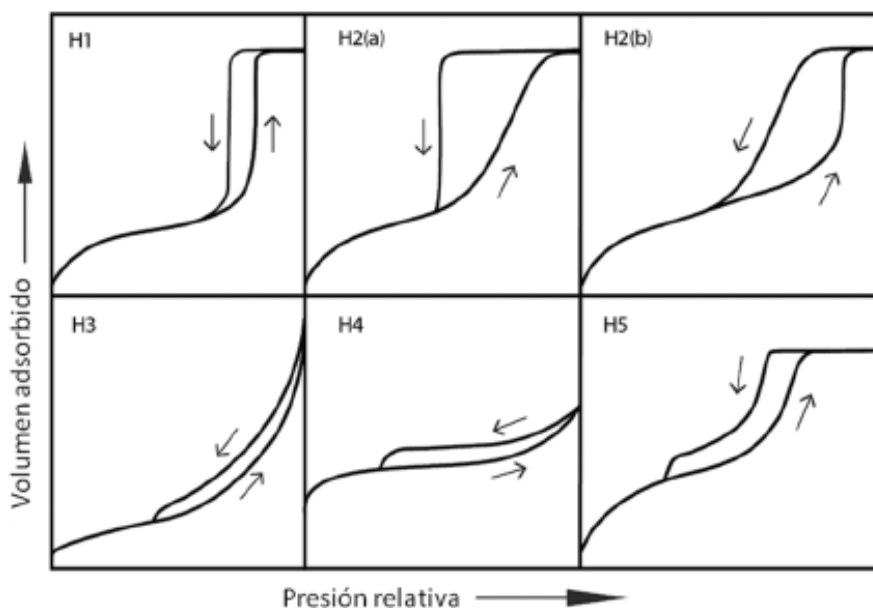
**Figura 2.6** – Clasificación de la IUPAC de las isothermas de adsorción.

La IUPAC ha clasificado a los ciclos de histéresis en seis tipos diferentes (figura 2.7), de acuerdo a la relación que existe entre la forma de histéresis y algunas propiedades texturales (distribución de tamaño o de geometría de poros) que pueden presentar los materiales mesoporosos [84].

- **Histéresis tipo H1:** este tipo de histéresis la presentan los materiales con mesoporos estrechos y uniformes, como pueden ser las sílices MCM-41, MCM-48 y SBA-15 así como algunos carbones mesoporosos.
- **Histéresis tipo H2:** este tipo de histéresis es muy común de los materiales desordenados en donde no están bien definidos el tamaño de los poros y su distribución, además poseen constricciones en forma de *cuello de botella*. Desde la figura 2.7 se pueden observar dos

subtipos diferentes de histéresis; tipo H2(a) la cual la presentan los geles de sílice, algunos vidrios porosos y en algunas sílices mesoporosas ordenadas, como el SBA-16 y KIT-5, y la histéresis tipo H2(b) que la presentan las espumas mesocelulares de sílice y en algunas sílices tratadas por un proceso hidrotérmico.

- **Histéresis tipo H3:** las arcillas son un buen ejemplo de materiales que presentan este tipo de histéresis ya que están formadas por agregados de partículas en forma de placas.
- **Histéresis tipo H4:** Algunos ejemplos que presentan el ciclo de histéresis tipo H4 son: zeolitas mesoporosas, carbones micro- y mesoporosos y algunos agregados formados por cristales de zeolitas.
- **Histéresis tipo H5:** los materiales mesoporosos con poros abiertos y poros parcialmente bloqueados son los que presentan este tipo de histéresis. Un ejemplo de estos materiales son algunas sílices.



**Figura 2.7** – Tipos de lazos de histéresis.

## 2.5.1 Características de los sólidos mesoporosos

En los últimos 20 años aproximadamente, se han incrementado las demandas de materiales con tamaño de poro grande, entre unos 2 y 50 nm y además bien definido. Debido a lo anterior las

investigaciones en materiales nuevos y entre ellos, los materiales mesoporosos ha venido aumentando.

Cabe mencionar que, en el campo de la biomedicina, los materiales mesoporosos se han convertido en un campo de investigación novedoso, debido a las aplicaciones que pueden tener. Entre estas aplicaciones podemos tener el desarrollo de biosensores, la separación de biomoléculas y el transporte y la liberación controlada de fármacos [86].

Materiales tales como las sílices y alúminas, sales de metales por ejemplo  $Zn_3(PO_4)_2$ ,  $BaSO_4$  y  $CdS$ , redes metal-orgánicas (MOFs, por sus siglas en inglés, Metal Organic Frameworks), algunos óxidos de metales como son Ta, Ti, Zr, Nb y Ce, y materiales híbridos como: BN, SiC, BCN y  $Ta_3N_5$  son ejemplos de los diferentes tipos de materiales que presentan estructuras mesoporosas [85, 86]. Estos materiales cuentan con propiedades características y únicas entre las que podemos mencionar: volumen grande de poro, superficie modificable, estabilidad química, áreas superficiales altas, propiedades magnéticas, conductoras y fluorescentes que los hacen aptos para su aplicación en catálisis y fotocatalisis, adsorción, electrónica, placas solares y como componentes de las baterías.

## 2.5.2 Materiales de sílice mesoestructurada

A principios de los años 90, científicos de la Mobil Oil Corporation presentaron una nueva familia de **materiales mesoporosos ordenados de sílice** bautizada como M41S [87]. Desde su descubrimiento, han sido numerosos los estudios encaminados tanto hacia el desarrollo de nuevos tipos de materiales mesoporosos de sílice, como a la mejora de los procesos de obtención [88, 89, 90]. La importancia de estos sólidos, con poros en el rango de los mesoporos (2 - 50 nm), radica en sus propiedades especiales, tales como:

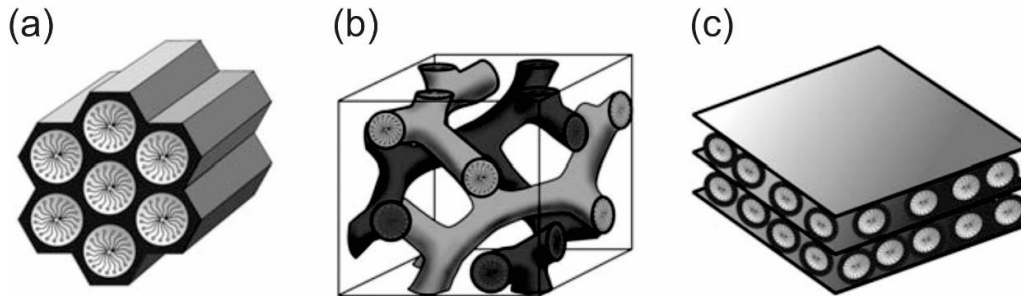
- i) Una elevada porosidad, constituida por mesoporos de tamaño uniforme y modulable, típicamente entre los 2 y 10nm.
- ii) Un ordenamiento poroso bien definido o mesoestructura (simetría hexagonal 2D, cúbica 3D o laminar).
- iii) Un fácil control morfológico y del tamaño de las partículas.

- iv) Unas propiedades químicas superficiales modulables mediante la incorporación de una amplia variedad de heteroátomos y grupos funcionales orgánicos (v.g. Ti, Al,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$  y funcionalidades de tipo tiol, amino o ciano) [91].

Los materiales mesoporosos de sílice pueden prepararse mediante la técnica **sol-gel**, como en el caso de los aerogeles o los xerogeles, o mediante la técnica de **endo-nanomoldeo**, empleando un surfactante como agente director de la estructura silícea. Mientras que a través de la técnica sol-gel se obtienen materiales económicos pero cuya estructura porosa se encuentra poco organizada, la técnica de endo-nanomoldeo proporciona materiales de sílice ordenados con una amplia variedad de estructuras.

La técnica de endo-nanomoldeo se fundamenta en el empleo de surfactantes para dirigir los procesos de ensamblado y condensación del precursor de sílice. El surfactante, o agente director de la estructura de la sílice, se compone de moléculas de carácter anfifílico con al menos un dominio hidrofílico (cabeza polar) y un dominio hidrofóbico (cadena hidrocarbonada apolar). En función de la naturaleza del grupo polar, los surfactantes se clasifican en iónicos (aniónicos y catiónicos), no iónicos y neutros. En medio acuoso y bajo las condiciones de síntesis adecuadas, las moléculas de surfactante se disponen formando micelas para minimizar el contacto de las colas apolares con el medio acuoso, hacia donde se orientan las cabezas polares. Posteriormente, las micelas se deforman y autoensamblan generando organizaciones supramoleculares o estructuras de tipo cristal líquido, sobre las que se organiza y condensa el precursor de sílice, es decir, estas estructuras dirigen la síntesis de la sílice actuando como moldes [87]. Finalmente, la eliminación de las moléculas de surfactante da lugar a la porosidad del material de sílice final.

Esta metodología constituye una ruta de síntesis muy versátil que permite controlar y modular el tamaño de poro a través de: i) el tipo de surfactante seleccionado (*i.e.* naturaleza química, longitud de la cadena hidrocarbonada), ii) los aditivos incorporados (v.g. agentes de hinchamiento de la micela que aumentan el tamaño de poro) y iii) las condiciones de síntesis (*i.e.* pH, estequiometría de reactivos y temperatura). Simultáneamente, esta técnica permite el control del ordenamiento de la porosidad en estructuras tipo hexagonal, cúbica o laminar, tal y como se muestra en la **figura 2.8**.



**Figura 2.8** – Ilustración de las posibles estructuras de los materiales mesoestructurados de sílice: a) hexagonal 2D (MCM-41, con grupo espacial  $p6mm$ ), b) cúbico 3D (MCM-48, con grupo espacial  $Ia3d$ ) y c) laminar (MCM-50, con grupo espacial  $p2$ ).

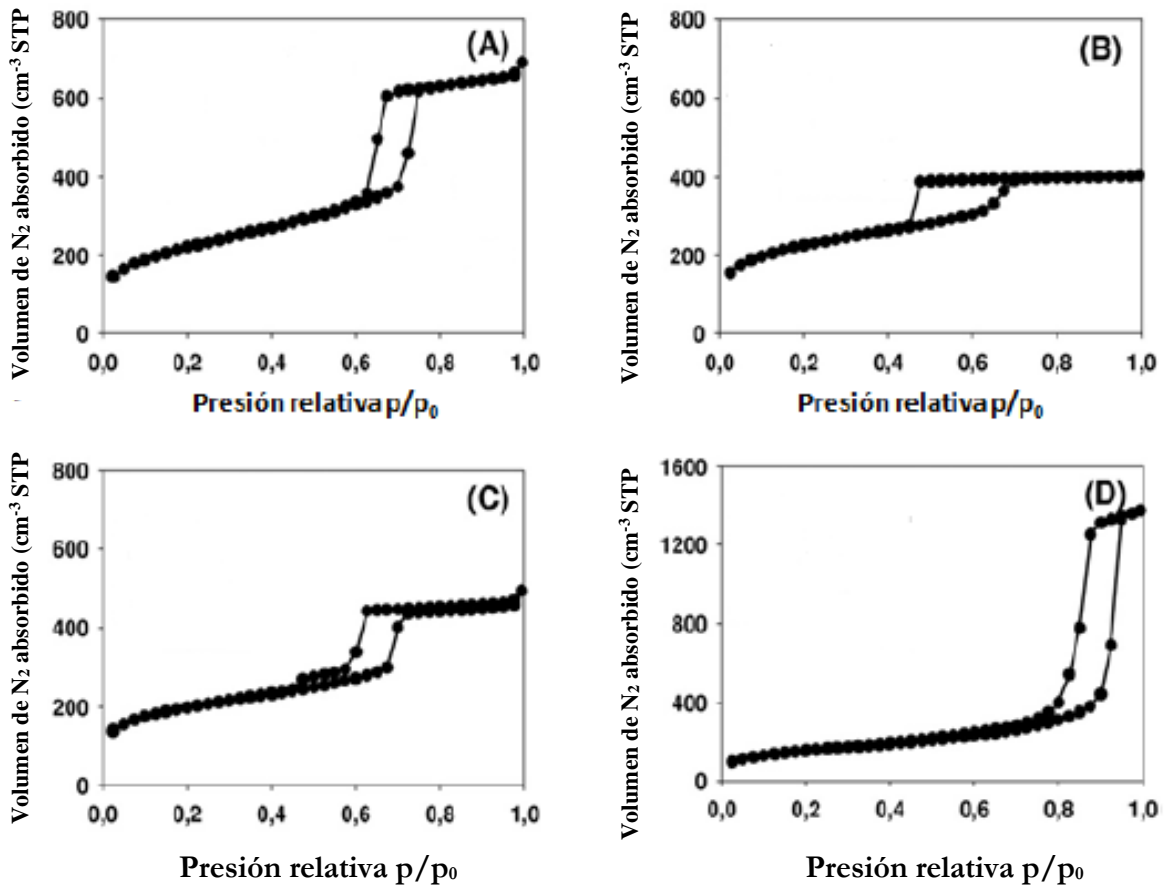
Paralelamente al control de la estructura porosa, esta metodología permite modular la morfología de las partículas de sílice. Así, mientras que los métodos tradicionales conducen a materiales de morfología irregular y tamaños muy diversos, la modificación de las condiciones experimentales permite generar materiales de sílice con apariencias externas definidas (esferas, monolitos, láminas o prismas hexagonales) y tamaños uniformes [90].

Como se mencionó anteriormente los materiales mesoporosos ordenados de sílice más representativos se encuentran:

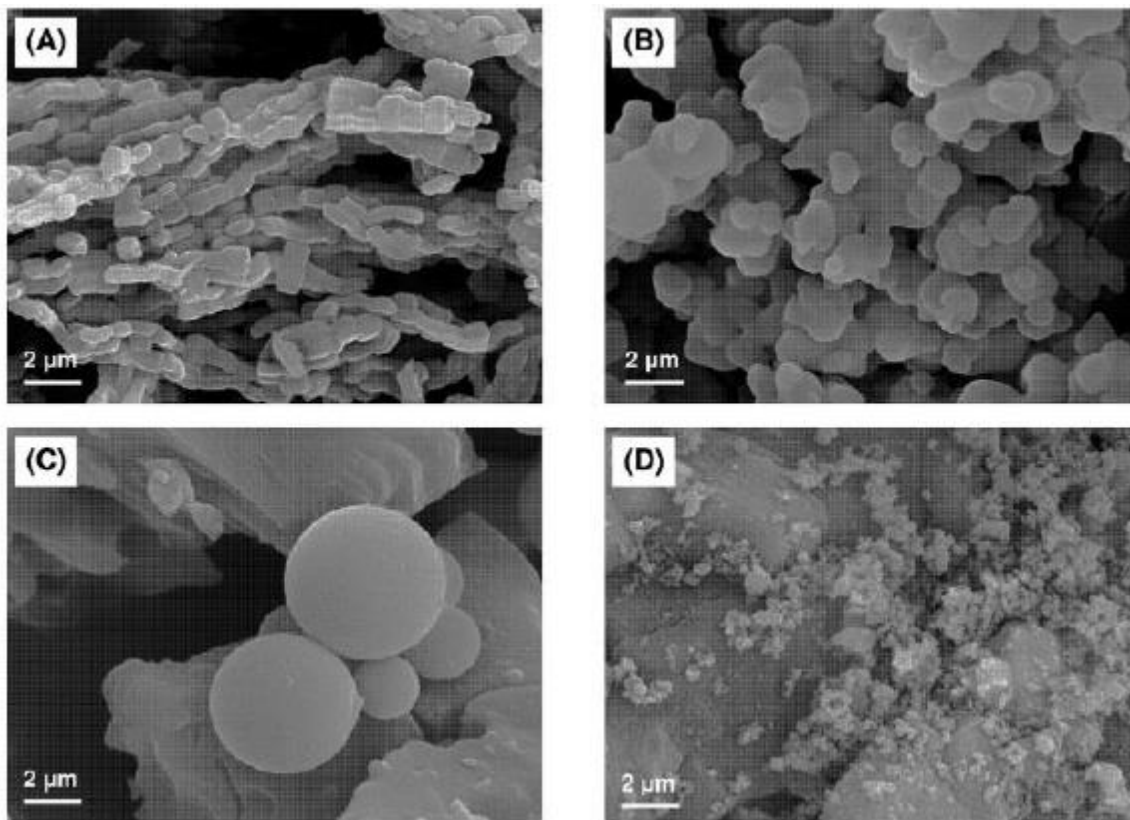
- KIT-6 (*Korean Institute of Technology*) [94], está constituido por una red tridimensional cúbica bicontinua.
- MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) [92], está formado por un empaquetamiento de canales unidireccionales con una geometría hexagonal.
- MCF (*Mesocellular Foam*) [95], cuenta con una estructura tridimensional en forma de espuma compuesta por celdas esféricas de gran tamaño interconectadas por ventanas.
- SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*) [93], es análogo al MCM-41 pero cuenta con una interconexión entre los canales.

Las sílices mesoporosas se caracterizan por el tipo de isoterma IV de adsorción-desorción de nitrógeno (**figura 2.9**), mostrando el característico bucle de histéresis atribuido a la condensación capilar en los mesoporos. La morfología de estas sílices observada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) puede ser de diferentes tipos: A) esférica, B) fibrosa, C) irregular o D) en forma de cadena (**figura 2.10**) [86].

En general, las sílices mesoporosas debido a que poseen canales de gran tamaño, áreas superficiales altas y accesibilidad a los grupos hidroxilos, este tipo de sílices se consideran soportes ideales para la incorporación de los grupos funcionales u óxidos metálicos, así como de tierras raras [85].



**Figura 2.9** – Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de diferentes estructuras mesoporosas: (A) SBA-15, (B) SBA-16, (C) PHTS y (D) MCF.



**Figura 2.10** – Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de diferentes sílices mesoporosas. (A) SBA-15 cadena, (B) SBA-16 esférica, (D) SBA-16 irregular.

### 2.5.3 Sílice mesoporosa SBA-15 (Santa Bárbara Amorfa 15)

El descubrimiento de la sílice MCM-41 tuvo un gran impacto en el desarrollo de otras sílices mesoporosas, materiales que despertaron mucho interés en el área de nanoquímica [96]. En el año 1998, *Zhao et al.* [97] describieron por primera vez la síntesis de SBA-15, utilizando el copolímero no iónico Pluronic P123, como agente director de la estructura, en condiciones ácidas. En comparación con MCM-41, SBA-15 es térmicamente más estable y posee las paredes más gruesas y canales de mayor tamaño [98, 99].

Las sílices SBA-15 son materiales con una estructura hexagonal ordenada, áreas superficiales en el rango de 400 y 900m<sup>2</sup>/g y poros con forma cilíndrica con diámetro uniforme; el tamaño de sus poros es de entre 3 y 4nm hasta 30nm aproximadamente [100] mientras que el grosor de sus paredes está comprendido entre 3.1 y 6.4nm [101].

En los materiales SBA-15 se ha observado la existencia de una red de microporos, de un diámetro comprendido entre 0.5 y 1.5nm, que conectan los mesoporos, cuya cantidad y/o existencia depende de las condiciones de síntesis; se sabe que la formación de microporos en SBA-15 se produce cuando la síntesis se lleva a cabo a baja temperatura [102]. Estos soportes silíceos se caracterizan por poseer altas áreas superficiales y porosidad, paredes gruesas, alta estabilidad térmica y mecánica y fácil funcionalización de sus paredes [100, 103] propiedades que les convierten en excelentes materiales para su aplicación en adsorción y separación de gases, soportes de catalizadores, óptica e incluso como vehículos para el transporte de fármacos [103].

## **2.5.4 Método de impregnación del SBA-15**

El método de impregnación se utiliza habitualmente en la industria para producir la fase activa en la superficie del soporte. Los precursores se concentran en el soporte por precipitación o cristalización sobre él, a partir de una disolución de la sal metálica, y evaporando el disolvente en su totalidad.

El método más utilizado de incorporar metales a las sílices mesoporosas es el de impregnación por mojado incipiente, donde se emplea un soporte seco poroso, al que se le añade un volumen de disolución del componente activo ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) aproximadamente igual a su volumen de poro, la cual es adsorbida debido a fuerzas capilares dentro de los poros del soporte [104]. Es importante señalar que el volumen de la disolución sea igual al volumen de poro para que al final de la operación no se quede exceso de solución en el exterior de los poros. A menos que el precursor de la sílice mesoporosa se adsorba fuertemente sobre el soporte, es importante remover la solución continuamente durante el secado a temperatura ambiente para obtener una distribución homogénea del precursor sobre el soporte. Con soportes en polvo se necesita un volumen de solución substancialmente más grande que el volumen de poro [105].

## Referencias

- [1] Canham L.T., *Applied Physics Letters*, **57**, 1046 (1990).
- [2] Deshpande S. V., Gulari E., Brown S.W., and Rand S.C., *Journal of Applied Physics*, **77**, 6534 (1995).
- [3] Zacharias M., Heitmann J., Scholz R., Kahler U., Schmidt M., and Bläsing J., *Applied Physics Letters*, **80**, 661 (2002).
- [4] Dutt A., Matsumoto Y., Santoyo-Salazar J., Santana-Rodríguez G., and Godavarthi S., *Thin Solid Films* **595**, 221 (2015).
- [5] Delerue C., M. Lannoo, and Allan G., *J. Lumin.* **57**, **249** (1993).
- [6] Cabañas-Tay S.A., Palacios-Huerta L., Aceves-Mijares M., Coyopol A., Morales-Morales F., Pérez-García S.A., Licea-Jiménez L., Domínguez-Horna C., Monfil-Leyva K., and Morales-Sánchez A., *J. Lumin.* **183**, 334 (2017).
- [7] Saar A., *J. Nanophotonics* **3**, 032501 (2009).
- [8] Skuja L., *J. Non. Cryst. Solids* **239**, 16 (1998).
- [9] Barbagiovanni E.G., Lockwood D.J., Costa Filho R.N., Goncharova L. V., and Simpson P.J., in edited by Cheben P., Schmid J., Boudoux C., Chen L.R., Delâge A., Janz S., Kashyap R., Lockwood D.J., Looock H. P., and Mi Z. (2013), p. 891515.]
- [10] Vatankhah C. and Ebadi A., *Res. J. Recent Sci.* **2**, 21 (2013).
- [11] Joo J., Defforge T., Loni A., Kim D., Li Z.Y., Sailor M.J., Gautier G., and Canham L.T., *Applied Physics Letters*, **108**, 153111 (2016).
- [12] Nishikawa H., Watanabe E., Ito D., y Ohki Y., *Physics Review Letters*, **72**, 2101 (1994).
- [13] Salh R., *Cryst. Silicon Prop. Uses* **135** (2011).
- [14] Itoh C., Tanimura K., and Itoh N., *Journal Physics C Solid State Physics*, **21**, 4693 (1988).
- [15] Griscom D.L., *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **1**, 481 (1984).
- [16] Pantano C.G., Sinhg A.K., Zhang H., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **14**, 7-25 (1999).
- [17] Renlund G.M., Prochazka S., Doremus F.H., *Journal Mater. Res.*, **6**[12], 2723-34 (1991).
- [18] Sorarú G.D., Dallapiccola E., D'Andrea G., *Journal Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2074-79 (1996).
- [19] Suyal N., Krajewski T., Menning M., "Sol-gel synthesis and microstructural characterization of silicon oxycarbide glass sheets with high fracture strength and high modulus," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **13**, 995-999 (1998).

- [20] Walter S., Sorarù G.D., Bréquel H., Enzo S., “Microstructural and mechanical characterization of sol gel-derived Si-O-C,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 2389-2400 (2002).
- [21] Moysan C., Riedel R., Harshe R., Rouxel T., Augereau F., *Journal Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 397-403 (2007).
- [22] Sorarù G.D., Suttor D., *J. Sol-Gel. Sci. Tech.*, **14**, 69-74 (1999).
- [23] Rouxel T., Massouras G., Sorarù G.D., *Journal Sol-Gel. Sci. Tech.*, **14**, 87-94 (1999).
- [24] Renlund G.M., Prochazka S., Doremus F.H., *J. Mater. Res.*, **6**[12], 2716-22 (1991).
- [25] Brewer C.M., Bujalski D.R., Parent V.E., Su K., Zank G.A., *J. Sol-Gel. Sci. Tech.*, **14**, 49-68 (1999).
- [26] Chollon G., *Journal Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 1959-74 (2000).
- [27] Modena S., Sorarù G.D., Blue Y., Raj R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [2], 339-345 (2005).
- [28] Wilson A.M., Zank G., Eguchi K., Xing W., Yates B., Danh J. R., *Chem. Mater.*, **9**, 2139-2144 (1997).
- [29] Sorarù G.D., Modena S., Guadagnino E., Colombo P., Egan J., Pantano C., *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [6], 1529-36 (2002).
- [30] Scarmi A., Sorarù G.D., Raj R., *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 2238-2243 (2005).
- [31] Riedel R., Toma L., Janssen E., Nuffer J., Melz T., Hanselka H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** [4], 920-924 (2010).
- [32] Sorarù G.D., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **2**, 843-848 (1994).
- [33] Corriu R.J.P., Leclercq D., Mutin P.H., Vioux A., *J. Mater. Sci.*, **30**, 2313-18 (1995).
- [34] Kleebe H-J., Blum Y.D., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 1037-1042 (2008.)
- [35] Sorarù G.D., D’Andrea G., Campostrini R., Babonneua F., Mariotto G., *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**[2], 379-87 (1995).
- [36] Fernández Navarro J. M., “El vidrio”, Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. 2003.
- [37] Renlund G., Prochazca S., R. Doremus H., *J. Mater. Res.*, **6**, [12], 2723 (1991).
- [38] Zhang H., Pantano C.G., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 958 (1990).
- [39] Bois L., Maquet J., Babonnead F., *Chem. Mater.* **6**, 796 (1994)
- [40] Zhang H., Pantano C. G., *Mater. Res. Sac. Symp. Proc.*, **271**, 783 (1992)
- [41] Colombo P., Modesti M., *J. Sol-Gel. Sci. Tech.*, **14**, 103 (1999)

- [42] Pivin J.C., Colombo P., *J. Mater. Sci.*, **32**, 6175 (1997)
- [43] Hurwitz F.I., Farmer S.C., Terepka F.M., Leonhardt T.A., *J.Mater.Sci.* **26**, 1247 (1991)
- [44] Hurwitz F.I., Hyatt L., Gorecki J., D'Amore L., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **8**, 732 (1987)
- [45] Suyal N., Krajewski T., Mennig M., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **13**, 995 (1998)
- [46] Renlund G.M., Prosazka S., Doremus R.H., *J. Mat. Res.*, **6**, 2723 (1991)
- [47] Fukui H., Hisashi O., Hino T., Kanamura K., *Appl. Mater. Interface*, **4**, 998 (2010)
- [48] Kaspar J., Graczyk-Zajac M., Riedel R., *Journal of power sources*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.086>
- [49] Fukui H., Ohsuka H., Hino T., Kiyoshi Kanamura, *Chemistry Letters*, **38**, 86 (2009)
- [50] Yang Chang Sil, Kannan Meera, Choi Chi Kyu, *Surface&Coating Technology*, **200**, 1624 (2005)
- [51] Kim Young Chang, Navamathavan R., Ju Lee Heon, Choi Chi-Kyu, *Surface &Coating Technology*, **202**, 5688 (2008)
- [52] Heo J., Kim H.J., Han J.H., Shon J-W, *Thin Solid Films*, **515**, 5035 (2007)
- [53] Zenasni A., Remiat B., Waldfried C., Le Cornec Ch., Jousseau V., Passemard G., *Thin Solid Films*, **516**, 1097 (2008)
- [54] Le S. G., Yoshie T., Sudo Y., Soda E., Yoneda K., Yoon B. U., Kobayashi H., Kageyama S., Misawa K., Kondo S., Nasuno T., Matubara Y., Ohashi N., N. Kobayashi, 0- 7803-8308-7/04/\$20.00©2004 IEEE]
- [55] Koh Y.W. and Loh K.P., Rong L., A. T. S. Wee, L. Huang, J. Sudijono, *Journal of Applied Physics*, **93**, 1241 (2003)
- [56] Ishimaru T., Shioya Y., Ikakura H., Nozawa M., Ohgawara S., Ohdaira T., Suzuki R., Maeda K., *Journal of The Electrochemical Society*, **150**, F83 (2003)
- [57] Miyazaki H., *Jpn.J. Appl. Phys.*, **47**, 8287 (2008)
- [58] Ding Y., Shirai H., He D., *Thin Solid Films*, **519**, 2513 (2011)
- [59] Ellis R.B., US Pat. 2,556,616 (1951).
- [60] Vasin A. V., Ishikawa Y., Kolesnik S.P., Konchits A.A., Lysenko V.S., Nazarov A.N., and Rudko G.Y., *Solid State Sci.* **11**, 1833 (2009).

- [62] Dutt A., Matsumoto Y., Godavarthi S., Santana-Rodríguez G., Santoyo-Salazar J., and Escobosa A., *Mater. Lett.* **131**, 295 (2014).
- [63] Nakaya M., Yasuhara S., Maeda T., and Hotta A., *Surf. Coatings Technol.* **344**, 21 (2018).
- [64] Vázquez A., de Damborenea González Juan J., Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales, editorial: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 329-332 (2000).
- [65] Dautremont-Smith W.C. and Feldman L.C., *Thin Solid Films*, **105**, 187 (1983).
- [66] Schropp R.E.I., *Thin Solid Films* **517**, 3415 (2009).
- [67] Matsumura H. and Ohdaira K., *Thin Solid Films*, **516**, 537 (2008).
- [68] Rath J.K., de Jong M., and Schropp R.E.I., *Thin Solid Films*, **516**, 751 (2008).
- [69] Nakayama H. and Hata T., *Thin Solid Films*, **501**, 190 (2006).
- [70] Ramos J.R., Morales C., García G., Díaz T., Rosendo E., Santoyo J., Oliva A.I., and Galeazzi R., *J. Alloys Compd.*, **736**, 93 (2018).
- [71] DiMaria D.J., Kirtley J.R., Pakulis E.J., Dong D.W., Kuan T.S., Pesavento F.L., Theis T.N., Cutro J.A., Brorson S.D., *Journal of Applied Physics*, **56**, 401 (1984).
- [72] Shimizu-Iwayama T., Fujita K., Nakao S., Saitoh K., Fujita T., Itoh N., *Journal of Applied Physics*, **75**, 7779 (1994).
- [73] Kenyon A.J., Trwoga P.F., Pitt C.W., Rehm G., *Journal of Applied Physics*, **79**, 9291 (1996).
- [74] Kenyon A.J., Trwoga P.F., Pitt C.W., Rehm G., *Applied Physics Letters*, **73**, 523 (1998).
- [75] Kenyon A.J., Trwoga P.F., Federighi M., Pitt C.W., *Journal of Physics: Condensed Matter*, **6**, L319 (1994).
- [76] Fujii M., Yoshida M., Kanzawa Y., Hayashi S., Yamamoto K., *Applied Physics Letters*, **71**, 1198 (1997).
- [77] Shin J.H., Kim M., Seo S., Lee C., *Applied Physics Letters*, **72**, 1092 (1998).
- [78] Franz'o G., Vinciguerra V., Priolo F., *Applied Physics*, **A 69**, 3 (1999).
- [79] Kenyon A.J., Chryssou C.E., Pitt C.W., Shimizu-Iwayama T., Hole D.E., Sharma N., Humphreys C.J., *Journal of Applied Physics*, **91**, 367 (2002).
- [80] Kenyon A.J., Chryssou C.E., Pitt C.W., in: Shibin Jiang (Ed.), *Rare-Earth-Doped Materials and Devices V, Proceedings of the SPIE*, **4282**, 185 (2001).
- [81] Ran G.Z., Chen Y., Qin W.C., Fu J.S., Ma Z.C., Zong W.H., Lu H., Qin J., Qin G.G., *Journal of Applied Physics*, **90**, 5835 (2001).

- [82] Chen Y., Ran G.Z., Dai L., Zhang B.R., Qin G.G., Ma Z.C., Zong W.H., *Applied Physics Letters*, **80**, 2496 (2002).
- [83] Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., J. P. Oliver, Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K., *Pure Applied Chemistry*, **87**, 1051 (2015).
- [84] Othman Z., *Materials*, **5**, 2874 (2012).
- [85] Balcar H., Cejka J., *Coordination Chemistry Reviews*, **257**, 3107 (2013).
- [86] Moritz M., Geszke-Moritz M., *Materials Science and Engineering C*, **49**, 114 (2015).
- [87] Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W., *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 10834 (1992).
- [88] Corma A., *Chemical Reviews*, **97**, 2373 (1997).
- [89] Øye G., Glomm W.R., Vrålstad T., Volden S., Magnusson H., Stöcker M., Sjöblom J., Synthesis, *Advances in Colloid and Interface Science*, **123.126**, 17 (2006).
- [90] Wan Y., Zhao, *Chemical Reviews*, **107**, 2821 (2007).
- [91] Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Fröba M., *Angewandte Chemie International Edition*, **45**, 3216 (2006).
- [92] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., *Nature*, **359**, 710 (1992).
- [93] Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D., *Science*, **279**, 548 (1998).
- [94] Kleitz F., Hei Choi S., Ryoo R., *Chemical Communications*, **1**, 2136 (2003).
- [95] Schmidt-Winkel P., Wayne W., Zhao D., Yang P., Chmelka B.F., Stucky G.D., *Journal of the American Chemical Society*, **121**, 254 (1999).
- [96] Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T. W., D. Olson H., E. Sheppard W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L., *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 10834 (1992).
- [97] Zhao D. Y., Feng J. L., Huo Q. S., Melosh N., Fredrickson G. H., Chmelka B. F., Stucky G. D., *Science*, **279**, 548 (1998).
- [98] Khodakov Y., Zholobenko V. L., Bechara R., Durant D., *Microporous and Mesoporous Materials*, **79**, 29 (2005).
- [99] Linssen T., Cassiers K., Cool P., Vansent E. F., *Advances in Colloid and Interface Science*, **103**, 121 (2003).

- [100] Cattaneo A. S., Ferrara C., Villa D. C., Angioni S., Milanese C., Capsoni D., Grandi S., Mustarelli P., Allodi V., Mariotto G., Brutti S., Quartarone E., *Microporous and Mesoporous Materials*, **219**, 219 (2016).
- [101] Dragoi B., Dumitriu E., Guimon C., Auroux A., *Microporous and Mesoporous Materials*, **121**, 7 (2009).
- [102] Sonwane C. G., Ludovice P. J., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **238**, 135 (2005).
- [103] Thielemann J. P., Girgsdies F., Schlögl R., Hess Ch., Beilstein, *Journal of Nanotechnology*, **2**, 110 (2011).
- [104] Khodakov A., *Brazilian Journal of Physics*, **39**, 171 (2009).
- [105] Rayo Mayoral P., Torres Mancera L. P. y Ancheyta Juárez J., *Manual de Procedimientos para la preparación de catalizadores del proceso HIDRO-IMP*, Distrito Federal, 5-14(2014).

# CAPITULO 3

## 3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para poder obtener de las películas de Oxidocarburo de Silicio impurificadas con Erblio y sin impurificar, se utilizó la técnica HWCVD y se utilizó SBA-15 como fuente sólida de átomos de Oxígeno y Silicio. Los parámetros que pueden ser modificados en el sistema HWCVD son: temperatura del sustrato, distancia fuente-filamento, distancia sustrato-filamento, fuente sólida y flujos de hidrógeno. En este trabajo, siempre se mantuvieron fijas las distancias filamento-fuente y filamento-sustrato, haciendo variaciones en los demás parámetros a fin de obtener las mejores características luminiscentes de las películas de SiOC:Er.

En el siguiente capítulo se muestra la metodología experimental usada en esta investigación. En la primera parte se aborda la síntesis de las fuentes sólidas el SBA-15 y el Er-SBA-15; la segunda parte consta del depósito de las películas de SiOC donde utilizarán las fuentes sólidas que fueron previamente sintetizadas. Y, por último, se describen las técnicas de caracterización que se usaron para el estudio de estas fuentes sólidas y de las películas obtenidas.

## 3.2 ESPECIFICACIÓN EXPERIMENTAL DEL SBA-15 Y Er-SBA-15

### 3.2.1 Materiales y técnicas

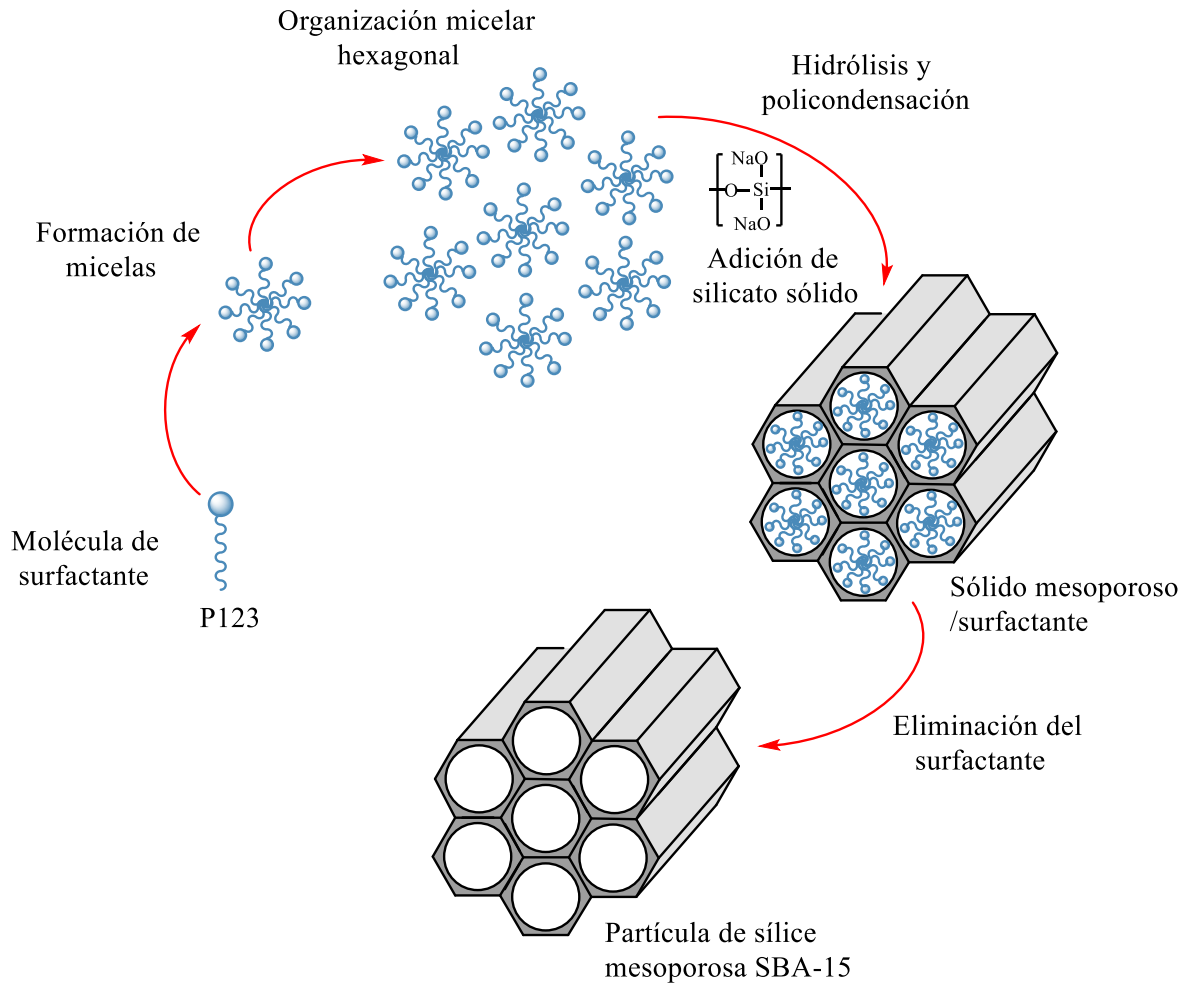
Para el proceso de síntesis del SBA-15 se siguió un método previamente publicado [1]. La incorporación de erbio en el SBA-15 se efectuó por el método de impregnación post-síntesis. Los materiales que se usaron para síntesis fueron: una disolución de silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  con 27%  $\text{SiO}_2$  y 14% NaOH, Aldrich) que fue la que nos proporcionó la fuente de átomos de silicio; óxido de erbio ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) como fuente de átomos de erbio. Como agente director de estructura no iónico se utilizó el copolímero tribloque poli (óxido de etileno)-*b*-poli (óxido de propileno)-*b*-poli

(óxido de etileno) Pluronic P123 ( $M_{av}=5800$ ,  $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ ) de Aldrich, también se utilizó hidróxido de sodio (NaOH, Aldrich), agua desionizada y ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ).

### 3.2.2 Descripción del proceso de síntesis del SBA-15.

En primera instancia se sintetizó el SBA-15 a partir de compuestos baratos y de fácil acceso. La síntesis se llevó a cabo a partir de una síntesis de soporte, donde como primer paso se hizo una solución de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) con agua destilada a una concentración de 0.4 molar y 25 gramos de surfactante (plurónico p123). La solución tuvo un pH de 0.62 a 0.41 y se dejó en agitación durante 24 horas. Posteriormente a dicha solución se le agregó 1 gramo de hidróxido de sodio (NaOH), en este paso la solución adquirió un pH de 0.71 a 0.43 y se mantuvo en agitación, hasta estabilizar el pH deseado.[2]. Se preparó por separado una solución con 66.4 ml de silicato sódico y 920 ml de agua destilada, esta solución adquirió un pH de 11.69, esta solución se agregó gota a gota a la primera mediante el empleo de un embudo de separación, una vez agregada toda la solución, el pH resultante estuvo entre 1.20 y 0.72. El tiempo que permaneció en agitación la solución final fue de 5 días, mantenida a una temperatura constante de 30 °C durante todo el proceso de la síntesis. Después de este tiempo, la solución mostró partículas blancas en suspensión, las cuales fueron filtradas y lavadas con agua destilada.

El filtrado se dejó secar a 60 °C en una estufa durante 24 horas, finalmente se calcinaron todos los desechos de la síntesis en un horno que se mantuvo a una temperatura constante de 550°C durante 6 horas [3].



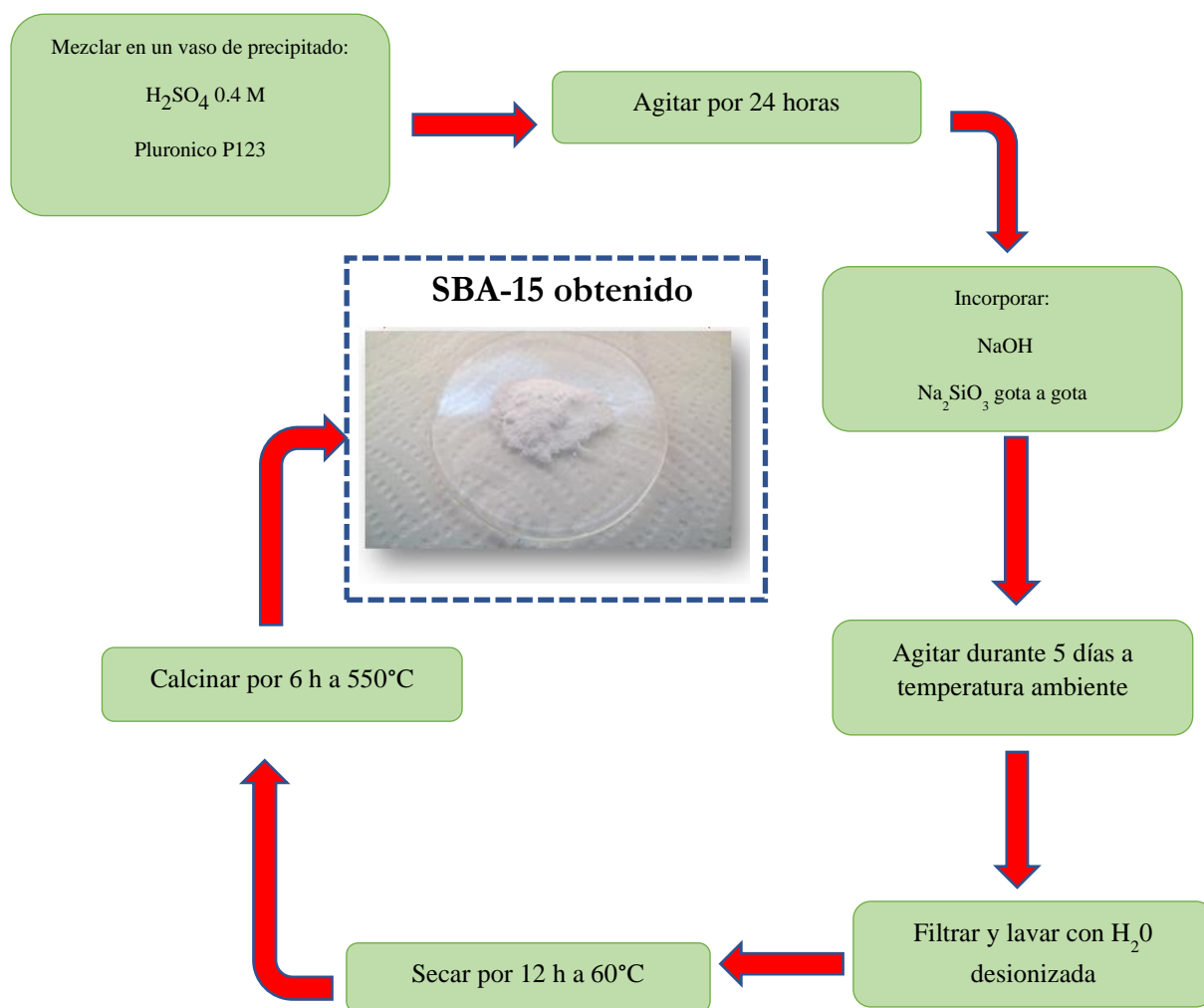
**Figura 3.1** – Mecanismo propuesto para la formación del SBA-15.

En la **figura 3.1** se presenta un modelo propuesto para la formación del SBA-15. En este modelo el copolímero de tres bloques conocido como plurónico P123 se mantiene en agitación durante 24 horas, periodo en el cual se da la formación de rollos de micelas.

Después de este tiempo, se agrega gota a gota el silicato sódico encargado de proporcionar la fuente de silicio en la solución. Una vez agregado el silicato sódico, el silicio se adhiere a las paredes de las micelas para formar el arreglo hexagonal característico en el SBA-15 [4]. Después de la formación del arreglo hexagonal se lleva a cabo el proceso de envejecimiento de estos arreglos hexagonales, el cual consiste en la oxidación del silicio que se adhiere a las paredes de las micelas

por el medio acuoso de la solución. Por último, mediante el proceso de calcinación se remueve el surfactante o plurónico P123 que aún quede en el interior de los arreglos hexagonales [5].

En la **figura 3.2** se muestra un diagrama a bloques que describe el proceso de síntesis empleado para la obtención del SBA-15:

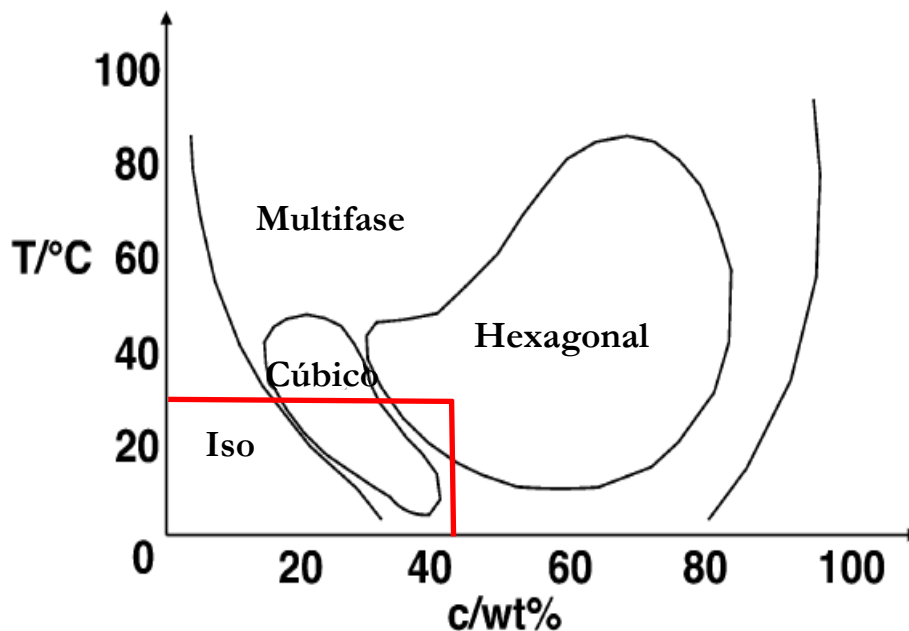


**Figura 3.2.** Diagrama a bloques del proceso de síntesis para la obtención del SBA-15.

### 3.2.3 Factores a considerar en la síntesis del SBA-15

Durante el proceso de síntesis del SBA-15 se deben considerar algunos aspectos de suma importancia. Uno de ellos es la temperatura. El aumento en la temperatura puede modificar el tamaño de poro, así como también el espesor de las paredes internas del mismo, lo que puede provocar un cambio en las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno [6]. El ajuste del pH en la solución durante la síntesis también es un factor muy importante a considerar. A un  $\text{pH} \approx 2$  la solución no precipitará ni dará lugar a la formación de un gel de silicio, mientras que a un  $\text{pH} \approx 7$  solamente se obtendrá silicio amorfo [7]. Otro factor importante en la síntesis del SBA-15 es el proceso de lavado, debido a que, si el material es lavado excesivamente con solvente, el SBA-15 resultará dañado durante el proceso. Por último, la calcinación de este material también es de suma importancia ya que en este paso se puede modificar la estructura del material [8].

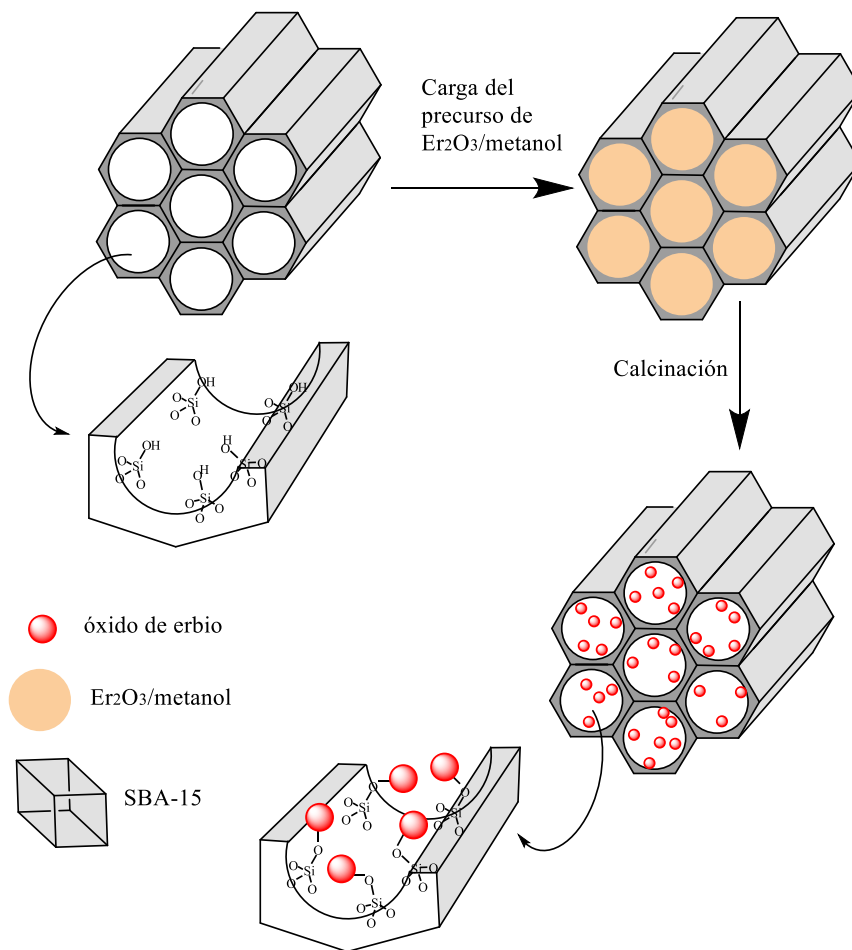
En la **figura 3.3** se muestra el diagrama de fases del agente director de estructura plurónico p123, donde se muestra la relación entre concentración de porcentaje en peso y la temperatura de síntesis, y se puede observar que a una concentración del 43% y a una temperatura de 30 °C se obtiene la fase hexagonal deseada (recuadro rojo).



**Figura 3.3.** Diagrama de fase del agente director de estructura plurónico p123.

### 3.2.4 Composición del Er-SBA-15

Al SBA-15 se le incorporó iones de erbio por el método de impregnación post-síntesis (**Figura 3.4**) usando el siguiente método: se tomó 1g de sílice mesoporosa, la cual fue dispersada en 50mL de una solución de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  y metanol (la concentración molar de la solución dependió de la cantidad requerida de erbio para el depósito de las películas). Esta mezcla se mantuvo en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. El producto final se filtró al vacío mediante un envido Buchner, el producto obtenido se lavó con agua desionizada y se secó a  $60^\circ\text{C}$  para finalmente ser calcinado a  $550^\circ\text{C}$  por 6 horas con una razón de calentamiento de  $5^\circ\text{C minuto}^{-1}$ . Las muestras que fueron impregnadas con erbio fueron denotadas como Er-SBA-15-(X), donde X indica el porcentaje en peso nominal Si/Er.



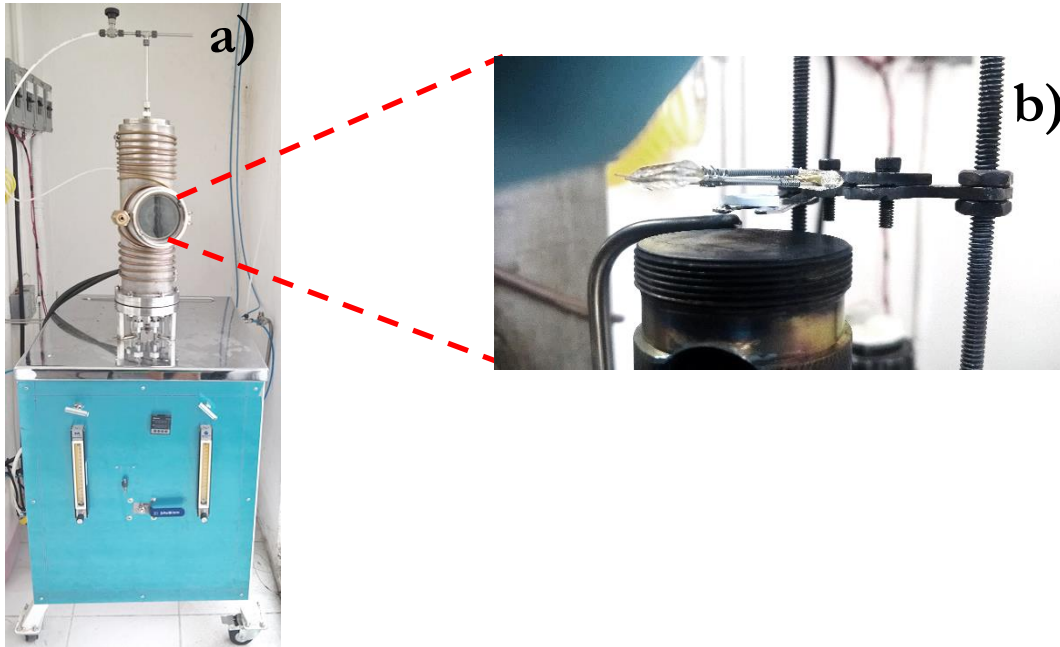
**Figura 3.4** – Diagrama esquemático para la obtención del Er-SBA-15 mediante el método de impregnación post-síntesis.

## 3.3 OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE SiOC SIN IMPURIFICAR E IMPURIFICADAS CON ERBIO

### 3.3.1 Detalles experimentales para el depósito de películas de SiOC y Er-SiOC

Se usaron sustratos de silicio (100) tipo p con una resistividad de 2-3 $\Omega$  para realizar el depósito de las películas de SiOC impurificadas y no impurificadas. Los sustratos fueron limpiados cuidadosamente antes de introducirse al reactor; primero para remover el óxido nativo se utilizó una solución buffer de HF y después para remover orgánicos y iones tanto alcalinos como cationes, se usó un proceso de RCA I y de RCA 2 estándar. La fuente sólida de silicio y erbio se obtuvo moliendo 100mg de polvos de SBA-15 o Er-SBA-15 y compactándolos mediante una prensa manual hidráulica a una presión de 5 toneladas para obtener pastillas de 10mm de diámetro y 2mm de grosor. El sustrato de silicio y la fuente sólida se colocaron en la cámara del reactor (**Figura 3.5**). Se le suministró un voltaje de aproximadamente 82 volts para llevar al filamento hasta los 2000°C mientras se hacía pasar un flujo constante de H<sub>2</sub> de 100sccm al interior del reactor. La temperatura del sustrato fue de ~300°C y el tiempo de depósito de todas las películas fue de 10 minutos; las distancias entre fuente-filamento fue de 3mm y del sustrato-fuente de 3.5cm, manteniendo una presión total constante en el sistema de 1 atm.

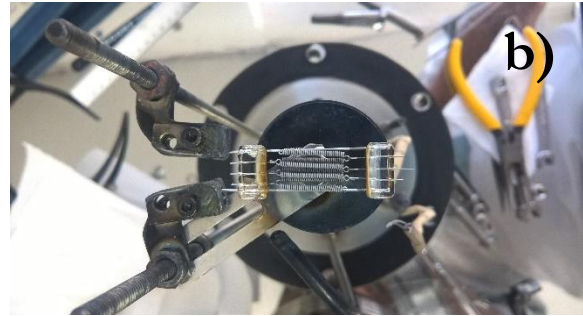
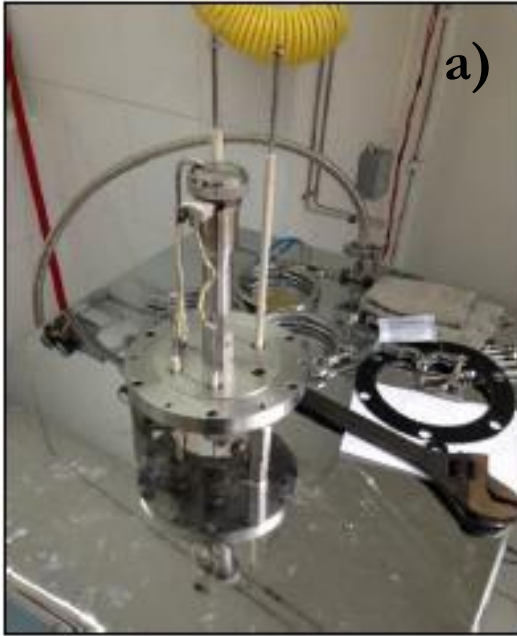
El depósito de estas películas de SiOC se realizaron usando un reactor vertical HWCVD (**Figura 3.5**). El sistema HWCVD está constituido básicamente por un reactor hermético vertical, fabricado en su totalidad por piezas de acero inoxidable. Los elementos que lo conforman son: tubo de acero inoxidable, filamento de tungsteno, soportes para el filamento, soporte para el sustrato, sistema de control para la temperatura del sustrato, soporte para fuentes precursoras y un aro de neopreno para sellar herméticamente las tapas de acero inoxidable.



**Figura 3.5** – (a) Imagen real del HWCVD utilizado para el depósito de las películas de SiOC y Er-SiOC. (b) Acercamiento del filamento y soporte para fuentes sólidas

El tubo de acero inoxidable cuenta con una tapa en la parte superior, la cual está soldada al sistema y una tapa en la parte inferior, la cual se atornilla para sellar herméticamente. La tapa superior cuenta con un orificio colocado justamente en el centro para la entrada de gases, en este caso  $H_2$  y TEOS y en la tapa inferior se encuentra la salida correspondiente para los gases.

Sobre la tapa inferior, además de tener la correspondiente salida de gases, también se ubican los principales elementos que componen la cámara de reacción, como lo son: un termopar tipo K, electrodos para alimentar al filamento, los soportes del filamento, el propio filamento, un portasustrato, un calefactor del portasustrato y electrodos para alimentar dicho calefactor, así como un soporte para las fuentes sólidas. En la **figura 3.6** se ilustra la distribución de los componentes en la tapa inferior del sistema, así como una vista superior de la zona de reacción.



**Figura 3.6** – (a) Componentes de la tapa inferior de la cámara de reacción, (b) vista superior de la zona de reacción.

El gas a introducir en el reactor es hidrógeno molecular, sin embargo, también es posible introducir nitrógeno ( $N_2$ ) en la misma entrada, por lo cual, se instalaron dos llaves de presión principales para el acceso al reactor.

El sistema cuenta con dos flujómetros para fijar el flujo de hidrógeno y nitrógeno durante el proceso. Es fundamental que el sistema tenga un sellado hermético, ya que de lo contrario no podrá generar el vacío necesario dentro de la cámara y por ende no se podrá llevar a cabo el proceso de depósito de forma adecuada. La bomba utilizada durante este proceso de depósito fue de la marca BUSCH modelo SV1040C, la cual alcanza una presión de vacío de 60torrs.

## 3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 3.4.1 Difracción de rayos X (XRD)

Universalmente, esta técnica se utiliza para caracterizar sólidos cristalinos, y así conocer su fase cristalina, la distribución de los átomos en el cristal y también el tamaño de los cristales. Para el caso de materiales amorfos, como por ejemplo los materiales mesoestructurados como los que se están estudiando en este trabajo, la distribución regular de los poros en el material, son los que provocan una difracción de los rayos X, obteniendo reflexiones características de cada tipo de estructura, estas reflexiones generalmente aparecen en la zona de bajos ángulos del espectro de difracción. De acuerdo a lo mencionado anteriormente, esta técnica permite también determinar el ordenamiento de una mesoestructura amorfa con una distribución ordenada de poros.

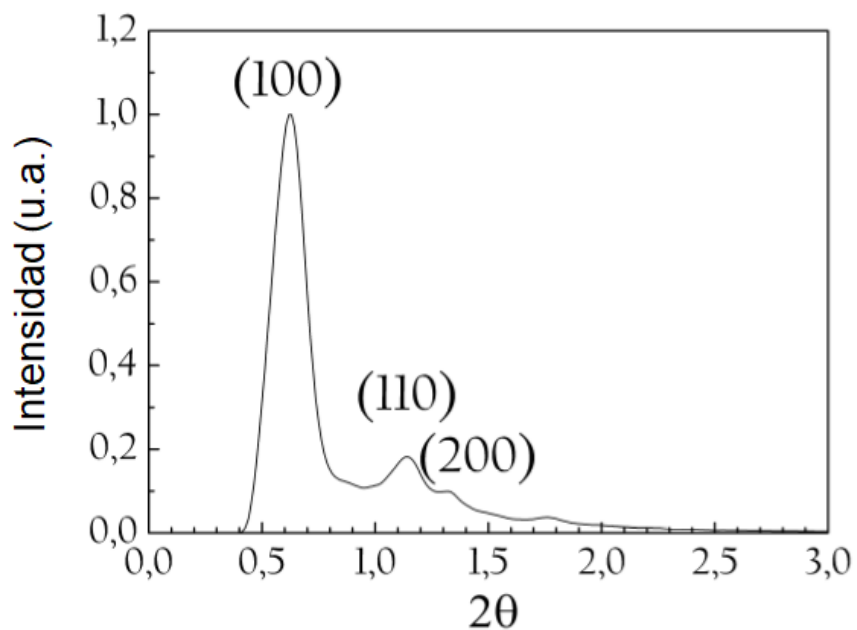
Para obtener el ángulo de difracción en una mesoestructura, este se puede relacionar con el espaciado o distancia entre los centros de los poros mediante la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \text{ --- (3.1)}$$

Donde  $d_{hkl}$  representa el espaciado entre dos planos,  $n$  es un número entero y  $\lambda$  la longitud de onda de operación usando radiación  $CuK\alpha$  ( $\lambda=0.15406\text{nm}$ ).

A partir de la distancia interplanar (ecuación 3.1) se puede calcular el parámetro de red ( $a_0$ ) característico de una determinada mesoestructura con un ordenamiento de poros. Así, para un material mesoporoso con ordenamiento bidimensional hexagonal y simetría  $p6mm$ , representado por las sílices SBA-15 y MCM-41 (**figura 3.7**), se puede calcular la distancia interplanar en la dirección del plano de difracción cristalográfico (100),  $d_{100}$ , y, a partir de este plano de difracción, obtener el valor del parámetro de celda,  $a_0$ .  $a_0$  representa la distancia entre los centros de dos poros adyacentes y, para este caso, se puede calcular a partir de la ecuación 3.2.





**Figura 3.8** – Modelo de XRD para la estructura hexagonal del SBA-15.

El estudio de la calidad cristalina de nuestro material mesoporoso objeto de estudio en esta tesis se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-x usando un difractómetro Bruker AXS D8 Discover operado a 40kV y 40mA, con una fuente de radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ). Los datos fueron adquiridos en el rango de ángulo pequeño comprendido entre  $0.8^\circ$  a  $3.0^\circ$  ( $2\theta$ ) con un paso de  $0.01^\circ$  y con un tiempo de conteo de 14 segundos por paso, los resultados de esta caracterización estructural de los materiales SBA-15 y Er-SBA-15 se presentan en el capítulo cuatro.

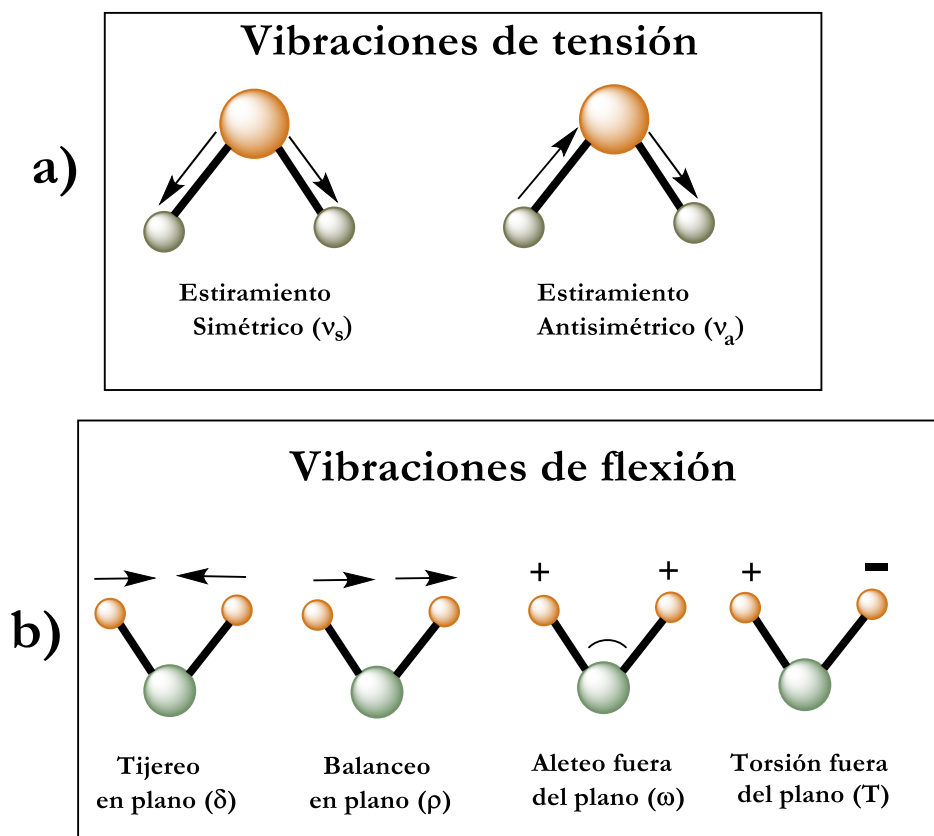
### 3.4.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada De Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) la podemos definir como una técnica que se basada en las vibraciones de los átomos de una molécula. El espectro infrarrojo se obtiene cuando se hace pasar un haz de luz infrarroja a través de una muestra, para posteriormente cuantificar la fracción de energía absorbida por la muestra del total de la radiación incidente. La energía a la cual aparece un determinado pico en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de vibración de una determinada región de una molécula de la muestra.

El único requisito que debe cumplir una molécula para que presente absorción infrarroja es que su momento dipolar eléctrico debe cambiar durante la vibración. La expansión o contracción del enlace de una molécula es lo que provoca un cambio del momento dipolar. Cuanto mayor sea el cambio, más intensa será la banda de absorción. Es por ello que las interacciones de la radiación infrarroja con la materia pueden ser entendidas en términos de los cambios de los momentos dipolares, los cuales están asociados con movimientos vibratorios y de rotación. Estos movimientos vibracionales también pueden implicar variaciones en la longitud del enlace (*stretching*,  $\nu$  o tensión) así como un cambio en el ángulo del mismo enlace (*bending*,  $\delta$  o flexión). Algunos enlaces pueden estirarse en fase (estiramiento simétrico) o fuera de fase (estiramiento antisimétrico). En la **figura 3.9** se muestra los modos de vibración característicos junto con los distintos modos de flexión.

Es posible establecer qué grupos funcionales están presentes en la superficie de un determinado material, mediante el análisis de los intervalos de las longitudes de onda de la radiación infrarroja y mediante el registro de la magnitud de luz transmitida para cada longitud de onda, [9]. Con la técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier fue posible estudiar la estructura y composición de las películas de Er-SiOC y SiOC reportadas en este trabajo, además también fue posible caracterizar los enlaces químicos del SBA-15 y de esta manera poder confirmar la presencia de erbio en los mesoporos del material. Por otro lado, esta técnica también nos confirmó la correcta eliminación del surfactante y los residuos de los reactivos en la sílice mesoporosa.

Los espectros de absorbancia FTIR de nuestras muestras se obtuvieron a temperatura ambiente usando un espectrómetro FTIR Bruker Vector 22. Para evitar el fenómeno de reflexión total de los polvos de SBA-15 y Er-SBA-15 estos fueron molidos finamente y mezclados con bromuro de potasio (KBr) a una razón de 1:100 y prensados a  $600 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$  hasta obtener discos finos. Los espectros fueron obtenidos en la región media del infrarrojo, entre  $400$  y  $4000\text{cm}^{-1}$  con 40 barridos y una resolución de  $4\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 3.9** – Diferentes modos de vibración en moléculas de los tipos (a) estiramiento y (b) flexión.

### 3.4.3 Fisorción de nitrógeno a 77 K, (método BET)

La técnica de fisorción de gases es la más común en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de materiales porosos. Se deben establecer ciertas condiciones para que los datos obtenidos a partir de esta técnica sean fiables. Para esto, y también para tener en claro las posibles limitaciones de la técnica debemos identificar los diferentes mecanismos de fisorción, así como su dependencia con la porosidad y otros factores.

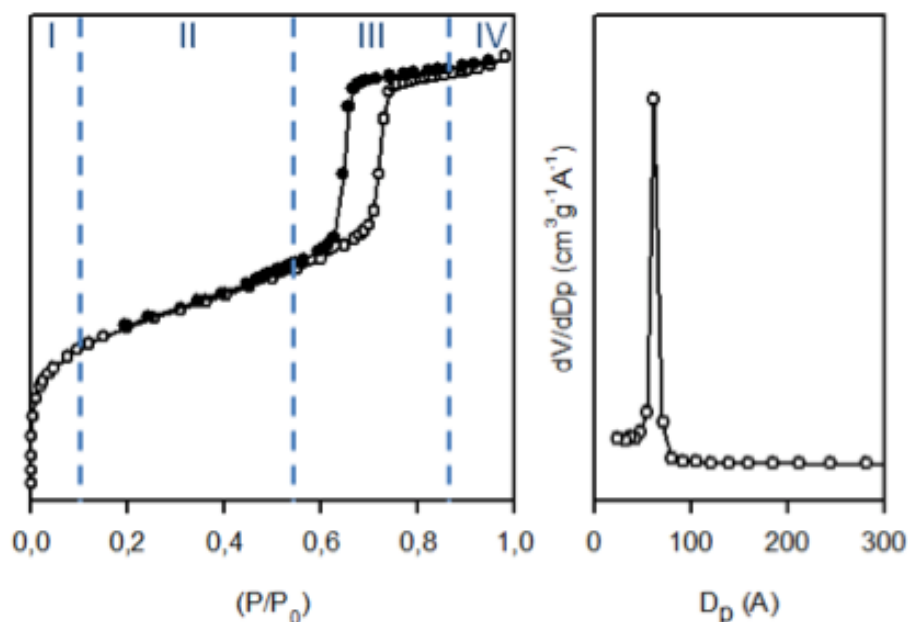
La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van Der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ mol<sup>-1</sup>. Por este motivo el nitrógeno es uno de los gases más utilizados. Cuando un gas se pone en contacto con la superficie de un sólido se genera un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa. Dicho equilibrio está determinado por la presión del gas y la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar en una isoterma de adsorción.

Las isotermas consisten de un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce histéresis. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc.

Se pueden distinguir seis tipos de isotermas, que corresponden a seis clases de sólidos diferentes. Esta clasificación se fundamenta en las diferentes interacciones que puede tener el sólido con el adsorbato y que por ende está relacionada con la porosidad del mismo. De los seis tipos de isotermas conocidas [10], las de tipo IV son especialmente importantes para nuestro estudio ya que son particulares de los sólidos mesoporosos. En la **figura 3.10** se presentan isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> típicas para un material mesoporoso, en la que se distinguen visiblemente cuatro zonas o regiones que son las que siguen a continuación:

- I. Pertenece a la zona de bajas presiones relativas en la que se produce el llenado de la microporosidad con moléculas de adsorbato y da lugar a la formación de una monocapa.
- II. Se trata de una zona en la cual hay una correlación entre espesor y volumen adsorbido y es rectilínea. Esta región es debida a la formación de multicapas de gas adsorbido sobre la monocapa inicial.
- III. Consiste en una zona donde el volumen adsorbido experimenta un aumento considerable para una mínima extensión del espesor de la multicapa. En esta zona de presiones intermedias se aprecia el fenómeno de condensación capilar que existe dentro de los mesoporos. El valor de la presión relativa al que se produce el salto va a establecer el tamaño del poro medio. Además, cuanto más claro sea el escalón, esto es una región más estrecha y un salto de mayor pendiente, más estrecho será el arreglo de tamaños de poro.

IV. La última región consiste en una zona lineal dada por la correlación entre espesor de multicapa-volumen adsorbido. En esta región se atribuye la adsorción en multicapa sobre la superficie externa del material, para finalmente dar lugar a la condensación por llenado del espacio entre partículas.



**Figura 3.10** – Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de un material mesoporoso (izquierda) y su distribución de tamaño de poro en el rango mesoporoso (derecha).

Para determinar las isothermas de adsorción a 77K se emplean métodos volumétricos. Para esto, introducimos cierta cantidad conocida de gas de nitrógeno en un contenedor donde se coloca el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio, construyéndose la isoterma de adsorción punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas, dejando tiempo suficiente para el equilibrio en cada punto. Para determinar el volumen muerto normalmente se utiliza helio.

Antes de realizar el procedimiento experimental, se debe limpiar la superficie del sólido desgasificándola de los gases que pueda tener adsorbidos. Esto se realiza mediante la ayuda de bombas de vacío y un aumento de temperatura. Para determinar el área superficial y la distribución de poros, el vacío mínimo tiene que ser de  $\sim 10^{-4}$  Torr. Respecto a la temperatura de desgasificación, al depender fuertemente la velocidad de desorción de la temperatura, cuanto mayor sea ésta más

rápida mente se desgasifica, pero hay que evitar que se produzcan cambios en la estructura del sólido. La clasificación de los poros según su medida, tomando como referencia la boca de poro es:

- microporo: inferiores a 20Å
- mesoporo: de 20 a 500Å
- macroporo: mayores de 500Å

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller. La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- ❖ No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- ❖ No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- ❖ Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.
- ❖ Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación 3.3.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[ \frac{(C - 1)}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \text{----- (3.3)}$$

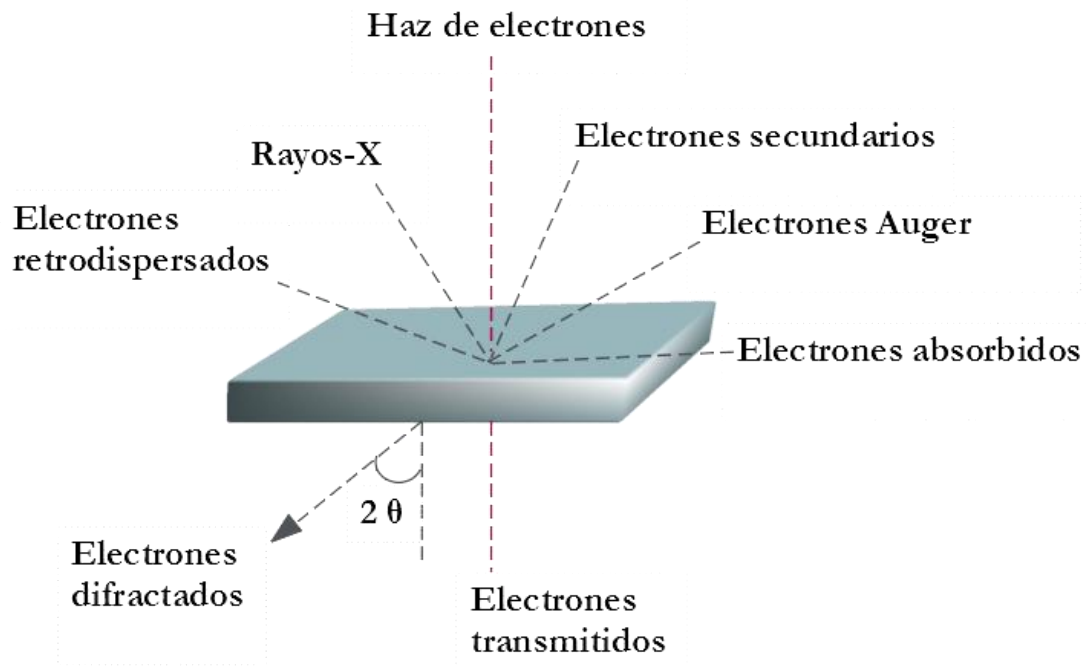
donde V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760mmHg y 273.15K) a una presión parcial P de adsorbato, P<sub>0</sub> es la presión de saturación del N<sub>2</sub> a 77K, V<sub>m</sub> es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área de la superficie (S) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V<sub>m</sub>), se obtiene a partir de la ecuación 3.4.



### 3.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), analiza de manera microscópica la topografía de una muestra. El principio básico de un microscopio electrónico de barrido consiste en hacer incidir un haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de KeV (50KeV) sobre la muestra. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra y usando un juego de lentes electromagnéticas y deflectores de haz se realiza un barrido siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, se producen distintas interacciones que dan lugar a la serie de señales que se presentan en la **figura 3.11**. Estas señales son electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones transmitidos, rayos X, electrones Auger y electrones absorbidos. Todas estas señales se pueden aprovechar empleando analizadores adecuados según el proceso a estudiar (de ahí el nombre de cada técnica), y así obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición química, estructura cristalina).



**Figura 3.11** – Interacción de un haz de electrones sobre la superficie de una muestra.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos que son fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra. Los electrones secundarios se aprovechan principalmente para contraste topográfico y los retrodispersados llevan información relacionada con la composición de la superficie.

### 3.4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que se utiliza para estudiar la estructura cristalina de los materiales. Consiste fundamentalmente de un cañón de electrones, lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que se tiene en un microscopio electrónico, las demás son lentes electromagnéticas. En la **figura 3.12** se muestran esquemáticamente los componentes de un microscopio electrónico de transmisión convencional y la trayectoria simplificada que siguen los electrones.

La ampliación de la imagen se realiza de la siguiente forma: la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la imagen intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o placa fotográfica.

Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos. **La figura 3.11** muestra esquemáticamente la interacción haz electrónico-muestra y las señales que se originan. Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos obtener de este modo una imagen topográfica de ella.

Los electrones Auger y los rayos x característicos dependen de la composición química de la muestra, lo que permite realizar un análisis químico. Los electrones que atraviesan la muestra los podemos clasificar en dos tipos: transmitidos, es decir aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados, que son aquellos que sí son desviados de su dirección de incidencia, los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión.

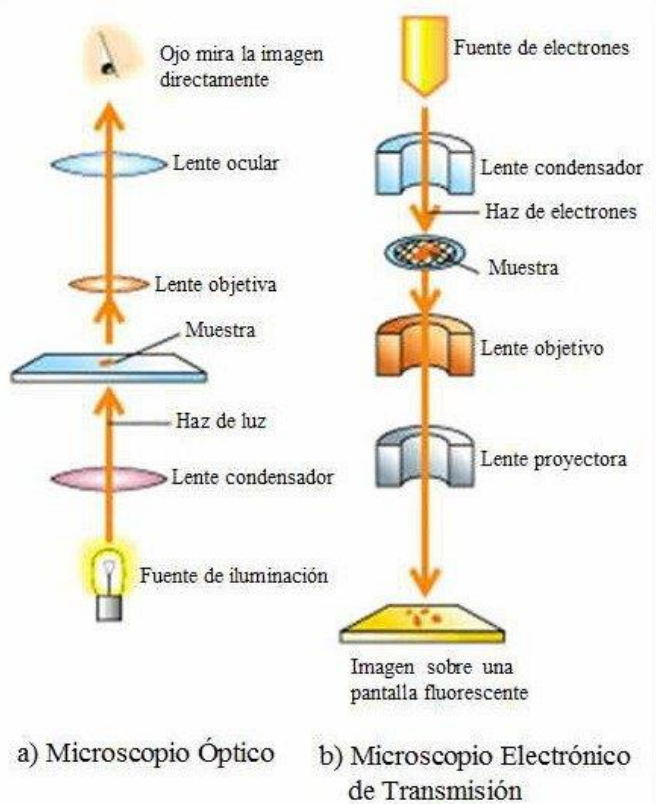
Como ellos pasan a través de la muestra, portan información sobre las características estructurales de esta. Si en lugar de enfocar el plano imagen de la lente objetiva para observar la imagen de la muestra, enfocamos el plano focal de esta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos, que no son más que el arreglo de los haces difractados y transmitidos (**figura 3.12**). Este arreglo recibe el nombre de patrón de difracción, el patrón de difracción presenta un punto muy intenso (el haz transmitido) rodeado de varios puntos (los haces difractados), presentando un arreglo geométrico, que es característico de la muestra.

Los patrones de difracción, que constan de un arreglo de puntos luminosos mostrado en la **figura 3.13**, son típicos de monocristales. Esto significa que sólo un cristal difracta el haz, si el haz electrónico es bastante ancho o la muestra está formada por varios cristales pequeños, orientados aleatoriamente es decir una muestra policristalina, el patrón de difracción estará formado por anillos concéntricos cuyos diámetros corresponden al espaciado existente entre los planos atómicos del cristal.

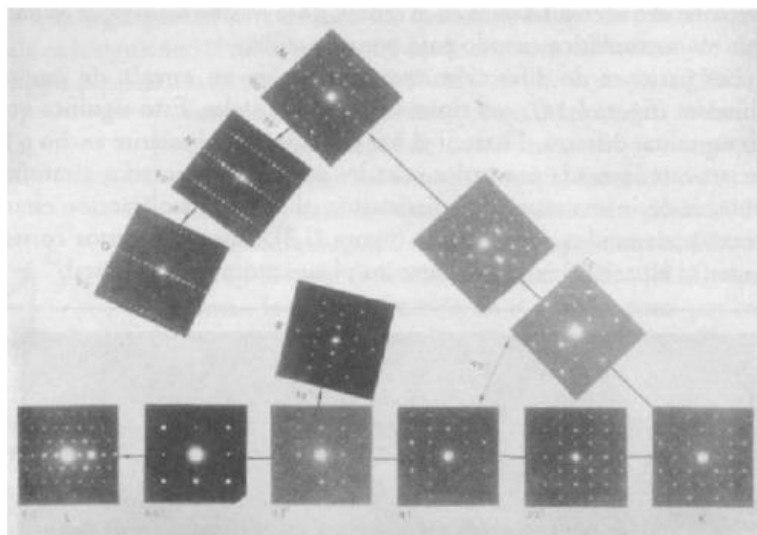
Si se tuviera el caso donde no se cuenta con el patrón de difracción, puede usarse la imagen resultante de aplicar la transformada rápida de Fourier a la imagen obtenida por la microscopía electrónica de alta resolución. Así pues, un patrón de difracción contiene básicamente dos tipos de información:

- El arreglo espacial, definido en función de la simetría que presenta el patrón, de los valores de las distancias que existan entre los puntos de difracción y el punto central, y los ángulos que se forman entre las líneas que van del centro a cada uno de los puntos.
- La cristalografía, a partir de un conjunto de patrones de difracción obtenidos en diferentes orientaciones de la muestra, es mostrado en la **figura 3.13**. Así, al hacer una comparación

entre las intensidades de diferentes puntos difractados, y los patrones de difracción, es posible obtener el tipo de la celda unitaria que presenta el cristal en estudio.



**Figura 3.12** – Esquema simplificado ilustrando la semejanza entre microscopio óptico y el microscopio electrónico de transmisión.



**Figura 3.13** – Estereograma de los patrones de difracción presentados por la muestra.

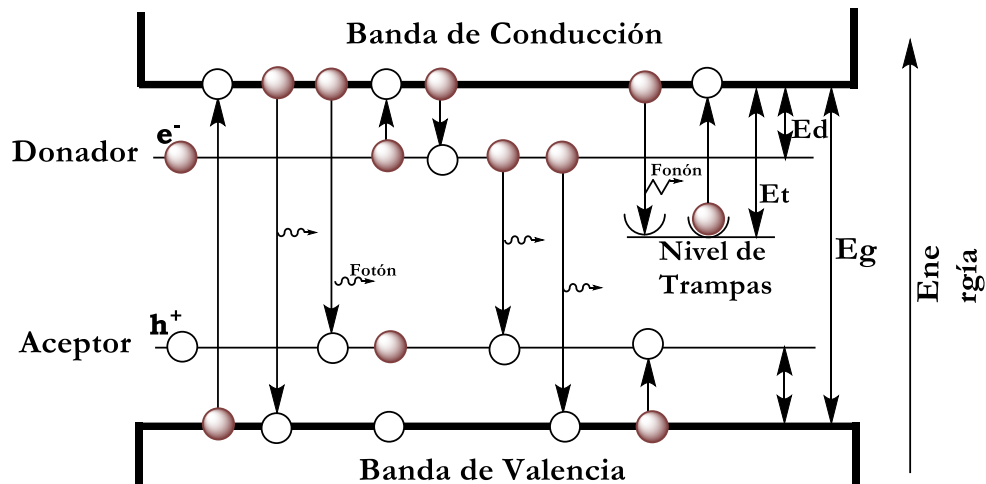
### 3.4.6 Técnica de fotoluminiscencia

La luminiscencia en sólidos es el fenómeno en el cual los estados electrónicos de un sólido son excitados por alguna fuente de energía externa, emitiendo luz visible al relajarse dichos estados. Cuando esta energía proviene de luz de longitud de onda corta, generalmente luz UV (200 - 400nm), el fenómeno es llamado fotoluminiscencia (12).

#### ❖ Luminiscencia intrínseca

Dentro de la luminiscencia intrínseca encontramos que usualmente los materiales exhiben un tipo de luminiscencia llamada banda-banda. Esta luminiscencia es debido a la recombinación de un par electrón-hueco. Donde el electrón al ser excitado pasa de estar en la banda de valencia a la banda de conducción, al relajarse produce una emisión característica de la brecha de energía. Este electrón puede permanecer un lapso pequeño de tiempo en niveles producidos en medio de la brecha energética ( $E_g$ ). Estos niveles pueden ser generados debido a las vacancias o impurezas del material. Al par electrón-hueco se le denomina excitón. Un excitón es un tipo de partícula compuesta por un electrón excitado y un hueco interactuando el uno con el otro como un dipolo. Esta partícula tiene libertad de moverse y transportar energía por la red cristalina, como consecuencia de este movimiento, se presenta una emisión luminiscente al excitar el sólido. La luminiscencia intrínseca generalmente se observa en semiconductores y aislantes. Algunos ejemplos de materiales que la presentan son: Si, Ge, GaAs y algunos compuestos que incluyen elementos de los grupos IIIB-VB. También se ha observado en vanadatos, tungstanatos, cristales orgánicos moleculares y algunas sales complejas (13).

Para poder explicar la luminiscencia intrínseca se usa el modelo de banda de energía. La banda de energía representa la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. La **figura 3.14** muestra el diagrama de la emisión luminiscente producida por un material luminiscente semiconductor, por ejemplo, en ZnO, ZnS, CdS y GaAs.



**Figura 3.14.** Esquema del modelo de banda de energía. Posibles transiciones de absorción y emisión en un material luminescente semiconductor, conteniendo nivel de aceptores, donadores y trampas.

Cuando se impurifica un material luminescente semiconductor con elementos que tienen diferente estado de oxidación que la red anfitriona, son creados niveles de energía dentro de la banda de energía ( $E_g$ ). A estos niveles se les llama aceptor, donador y trampa; en la **figura 3.14** se muestran estos niveles. Los aceptores son niveles que pueden aceptar electrones y pueden estar localizados muy cerca de la banda de valencia; su energía está indicada como  $E_a$ . Los donadores son niveles que pueden donar un electrón y pueden estar localizados muy cerca de la banda de conducción; su energía es medida como  $E_d$ . Las trampas están localizadas cercas del centro de la banda de energía, conteniendo un alto número de aceptores y su energía está dada por  $E_t$ .

En estos niveles, los electrones son atrapados por largos periodos de tiempo y solo pueden interactuar con fonones o vibraciones de la red, pudiendo ser liberados por estos y retornar a la banda de conducción para seguir participando en el proceso de luminiscencia. Si el nivel de trampas está cercano a la banda de conducción, la energía térmica (a temperatura ambiente) puede ser capaz de suministrar la energía requerida para una lenta liberación de los electrones, lo cual resulta en el fenómeno luminescente llamado fosforescencia. Si la energía requerida para la liberación de los electrones es mayor se puede permitir el escape de los electrones.

## ❖ Luminiscencia extrínseca

La luminiscencia extrínseca puede ser de dos tipos: (a) luminiscencia deslocalizada y (b) luminiscencia localizada.

- a) **Luminiscencia deslocalizada.** Los electrones y los huecos de la red anfitrión, así como, los electrones libres en la banda de conducción y los huecos libres en la banda de valencia, participan en el proceso luminiscente transfiriendo energía al ion activador o centro luminiscente.
- b) **Luminiscencia localizada.** Es producida únicamente por el ion luminiscente o centro luminiscente al absorber energía directamente (sin transferencias) de la fuente de excitación. Varios tipos de impurezas de tierras raras y metálicas se incorporan intencionalmente en aislantes y semiconductores, generalmente para producir luminiscencia localizada en centro luminiscentes. Algunos tipos de defectos también actúan como centros luminiscentes. Estas impurezas pueden producir transiciones en los iones o defectos que se clasifican en: (i) transiciones prohibidas y (ii) transiciones permitidas, como consecuencia de atracciones eléctricas tipo dipolo (13).

Las transiciones eléctricas de dipolo pueden tomar lugar entre los niveles de energía con diferentes paridades. La regla de selección para esta transición en átomos es el número cuántico azimutal  $\Delta\ell = \pm 1$ . Cuando iones son incorporados en cristales, el carácter prohibitivo de las transiciones tipo dipolo es alterada por la perturbación del efecto del campo cristalino de la red anfitrión, así que esas transiciones prohibidas se vuelven permitidas en cierto grado.

A continuación, en la **Tabla I** algunos ejemplos de iones metálicos y de tierras raras que tienen como función ser activadores de la luminiscencia en las redes anfitrión. Los clasificaremos de acuerdo al tipo de transición, longitud de excitación y color de emisión que generan.

Tipo de transición	Niveles electrónicos involucrados	Ion activador	Estructura anfitriona	Color de emisión
permitida	$s \leftrightarrow sp$	Tl <sup>+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup>	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> )(F, Cl):S <sup>3+</sup>	Azul
permitida	$f \leftrightarrow d$	Eu <sup>2+</sup> , Ce <sup>3+</sup>	SrFCl:Eu <sup>2+</sup>	Azul-verde
No permitida	$d \leftrightarrow d$	Ti <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>4+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cr <sup>3+</sup>	rojo
No permitida	$f \leftrightarrow f$	Pr <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> , Sm <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> , Tm <sup>3+</sup>	YVO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>	Rojo

**Tabla I** – Algunos iones activadores, color de emisión, tipo de transición y red anfitrión

Los espectros de PL de las películas de SiOC y SiOC:Er que están presentes en esta Tesis se consiguieron a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro Horiba Jobin Yvon FluoroMax-3 con una fuente de luz de xenón de descarga pulsada, cuyo detector tiene un tubo multiplicador, las películas fueron excitadas utilizando una radiación de  $\lambda = 250\text{nm}$ , y la respuesta fotoluminiscente fue obtenida entre 400 y 1000nm con una resolución de 1nm.

## Referencias

- [1] Gómez-Cazalilla M., Mérida-Robles J.M., Gurbani A., Rodríguez-Castellón E. y Jiménez-López A., *Journal of Solid State Chemistry*, **180**, 1130 (2007).
- [2] Pávlov V., *Física del Estado Sólido*, ed. Bibfismat, 1st edn., **2004**.
- [3] Huo Q., Margolese D. I. y Stucky G. D., *Chem. Mater.*, **8**, 1147 (2003).
- [4] Kruk M., Jaroniec M. y Sayari A., *Langmuir*, **13**, 6267 (2007).
- [5] Du J.F., Wan T. and Zhou B., *J. Non-Crystal Solids*. **164**, 945 (2006).
- [6] Valerdi V., *Superficies y Vacío*, **24(2)**, 54 (2011).
- [7] Shimizu T., *Applied Physics Letters*, **65**, 1815 (2003).
- [8] Morales A., *Sensors and Actuators A*, **12**, 14 (2008).
- [9] Bellamy L.J., *Advances in Infrared Group Frequencies*, **1975**.
- [10] Sing K.S.W., *Pure and Applied Chemistry*, **54**, 2201 (1982).
- [11] Ravikovitch P.I., Haller G.L. y Neimark A.V., *Advances in Colloid and Interface Science*, **77**, 203 (1998).
- [12] Shionoya, S. y Yen W. M., "*Phosphor handbook*". CRC Press. Primera edición. Boca Raton, **1999**.
- [13] Vij D.R., "*Luminescence of solids*". Plenum. Primera edición. New York. **1998**.

# CAPÍTULO 4

## 4.1 DISCUSION DE RESULTADOS

En este último capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones realizadas a las muestras mesoporosas obtenidas mediante la reacción entre plurónico (p123), ácido sulfúrico, hidróxido de sodio (NaOH) y agua, para obtener SBA-15. También se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas a las películas de SiOC impurificadas con Er y sin impurificar que fueron obtenidas por la técnica HFCVD, usando el SBA-15, Er-SBA-15 como fuente de átomos de silicio, oxígeno y erbio.

La técnica de difracción de rayos-X nos permitió conocer la calidad cristalina del material mesoporoso. Además de que nos permitió corroborar que efectivamente se obtuvo el material propuesto. Algunas de las características físicas del material mesoporoso se analizaron mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno a 77K. A partir de esta técnica de caracterización fue posible obtener las isothermas de adsorción-desorción de nuestro material y a su vez conocer su tamaño de poro, volumen del poro y el área superficial (BET). Por otro lado, mediante la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, fue posible conocer la naturaleza de las especies químicas que están presentes tanto en nuestro material sintetizado como en las películas de SiOC. Finalmente, se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica TEM para el SBA-15 y HR-SEM, así como fotoluminiscencias realizadas a las películas de SiOC.

## 4.2 PROPIEDADES ESTRUCTURAL, COMPOSICIONAL Y TEXTURAL DEL SBA-15 Y Er-SBA-15-(X)

### 4.2.1 Análisis estructural XRD del SBA-15 y Er-SBA-15-(X)

A fin de entender el cambio ocurrido en la estructura del SBA-15 después de la encapsulación de nanopartículas de óxido de erbio dentro de los mesocanales, estos materiales fueron caracterizados por XRD en ángulo pequeño. Los patrones de difracción de rayos X en ángulo pequeño del SBA-15 y del Er-SBA-15 con diferentes razones Si/Er se muestran en la **figura 4.1**. Todas las muestras presentan un pico correspondiente a la reflexión (100). Este pico de difracción posicionado en  $\sim 1.1^\circ$  es característico de una estructura hexagonal en 2D con alto grado de ordenamiento y perteneciente al grupo espacial  $p6m$  (carta cristalográfica 00-058-0344). Hay patrones similares de XRD que se han reportado en la literatura para este tipo de material [44, 45, 46]. La presencia de un sólo plano de difracción nos da un indicio de que el material sintetizado no posee un ordenamiento de largo alcance [47]. Además, de la misma **figura 4.1** se puede observar que la intensidad de la reflexión (100) en las muestras disminuyó significativamente con el aumento de los contenidos de Er.

Esto posiblemente está relacionado con la pérdida del orden estructural debido al metanol usado durante el proceso de impregnación del  $\text{Er}_2\text{O}_3$  en el SBA-15, ya que la elevada temperatura de calcinado y el uso de metanol pueden producir fisuras en las paredes, túneles microporosos entre ellas o incluso hasta el colapso de los poros destruyendo la estructura final del SBA-15 [48]. Otro efecto observado respecto al uso de metanol y la temperatura elevada de calcinación, es la ausencia de los planos de difracción (110) (200) y (210) localizados en aproximadamente  $1.7^\circ$ ,  $2.0^\circ$  y  $2.6^\circ$  característicos del SBA-15, ya que la ausencia de estos planos (**figura 4.1**) es un indicativo del bajo orden en la homogeneidad de los poros.

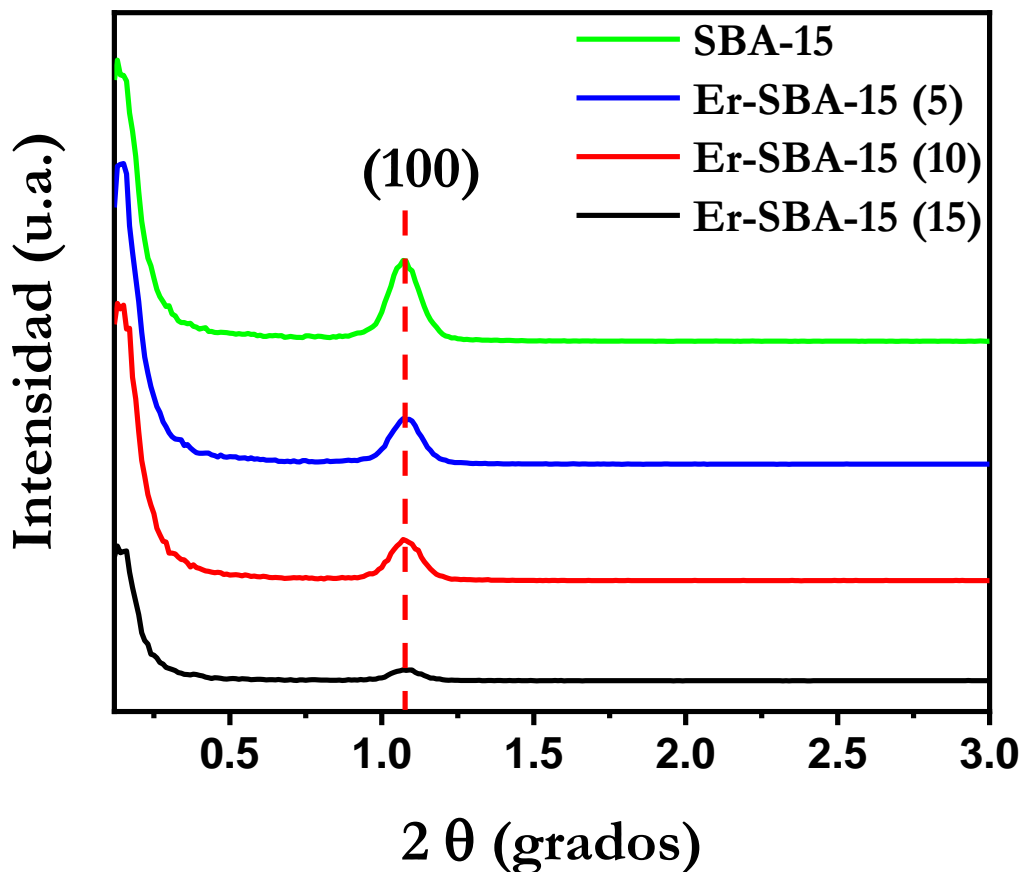


Figura 4.1 – Patrones XRD en ángulo pequeño del SBA-15 y Er-SBA-15-(X).

Los patrones de difracción de rayos X en ángulo grande de las muestras SBA-15 y Er-SBA-15-(15) se exhiben en la **figura 4.2**, se puede notar que los picos anchos del SBA-15 y Er-SBA-15-(15) están centrados aproximadamente en  $21.5^\circ$  fueron asignados a sílice amorfa (JCPDS # 01-086-1561) y no aparecen nuevos picos de difracción en el material Er-SBA-15-(15), revelándonos que las nanopartículas de óxido de erbio están dispersas en la superficie de los mesocanales del SBA-15.

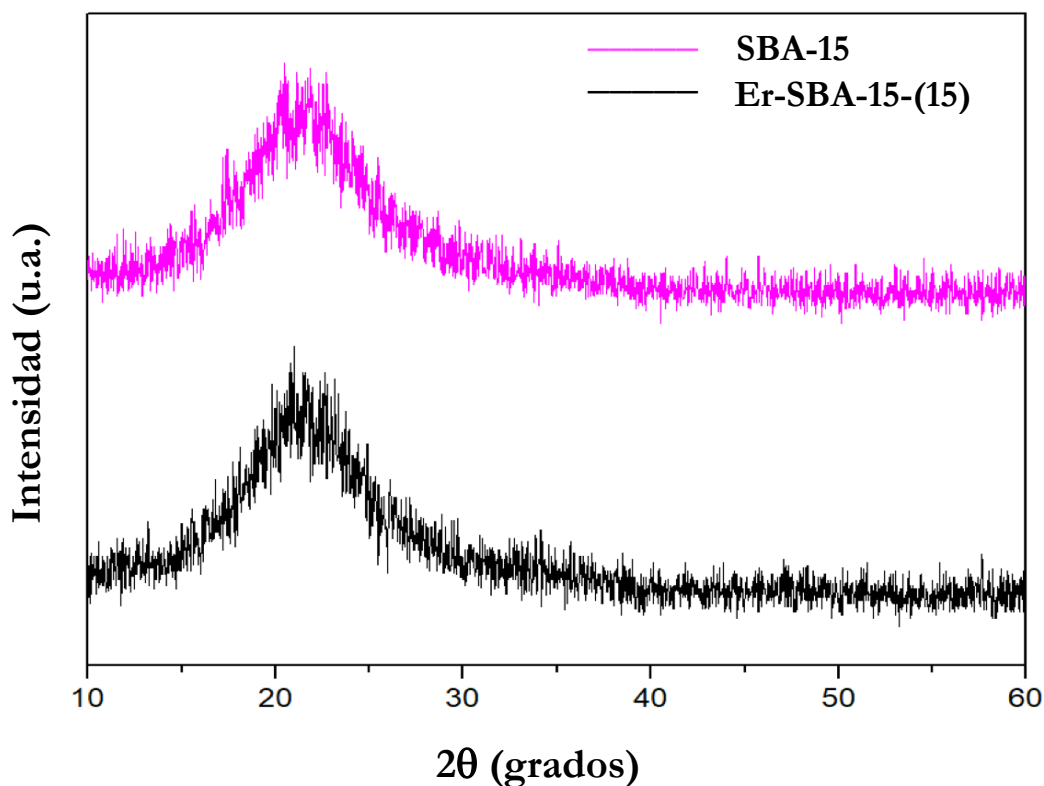


Figura 4.2 – Patrones XRD en ángulo grande del SBA-15 y Er-SBA-15-(15).

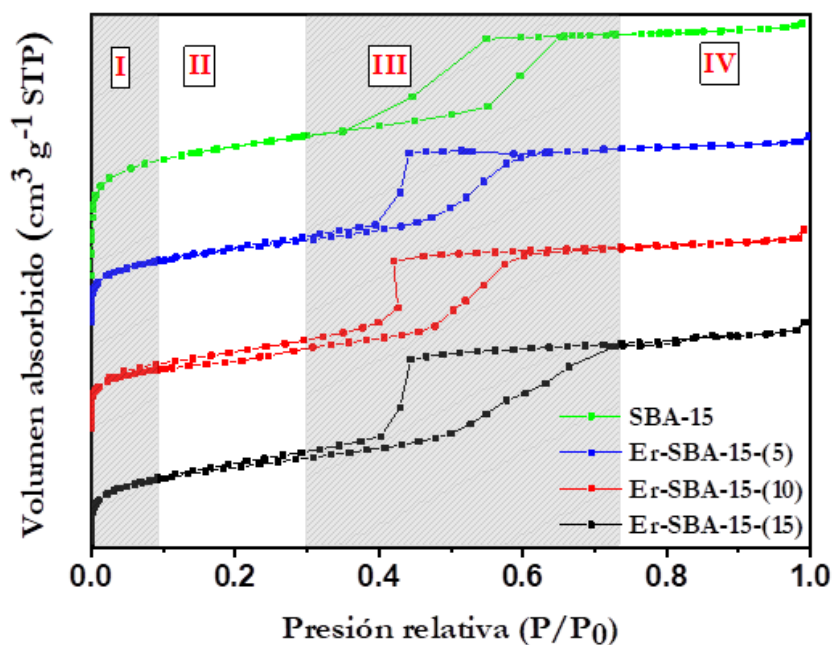
#### 4.2.2 Caracterización mediante adsorción de N<sub>2</sub> a 77K del SBA-15 y Er-SBA-15(X)

Las isothermas de adsorción de nitrógeno sobre los materiales SBA-15 se utilizan para obtener información acerca de la mesoporosidad del material. En la **figura 4.3** se presentan las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77K para las muestras de SBA-15 y Er-SBA-15-(X) sintetizadas. Todas las muestras exhibieron isothermas tipo IV, además de mostrar un lazo de histéresis H2, el cual es característico de los materiales mesoporosos con poros del tipo cuello de botella [2].

De la **figura 4.3** se puede observar que a presiones relativas inferiores a 0.1 (zona I) se lleva a cabo el llenado de microporos. Además, en la región entre 0.1 y 0.3 (zona II) ocurre la formación de mono y multicapa. Presiones relativas mayores a 0.3 (zona II) favorecen la condensación capilar en la curva de adsorción (Curva Límite Ascendente – CLA) y la evaporación capilar en la curva de desorción (Curva Límite Descendente – CLD). La condensación capilar es el proceso de pasar de

la fase vapor a la fase líquida dentro la estructura porosa, mientras que la evaporación capilar es el proceso de la fase líquida a la fase vapor. El aumento y disminución abrupta en el volumen adsorbido para la curva de adsorción y desorción, respectivamente, genera lo que se conoce como “ciclo de histéresis”. Finalmente, en la zona IV se da la saturación de los mesocanales. La diferencia en los ciclos de histéresis observados en la **figura 4.3** podría deberse a que con el aumento de la carga de erbio en el SBA-15, el orden estructural de los mesocanales fueron afectados llegando incluso a colapsar como se puede apreciar para la muestra con una razón molar nominal Si/Er de 15.

Se debe distinguir que las propiedades estructurales tales como el área superficial específica, el volumen de poro específico y el tamaño de poro (**tabla 4.1**) de los materiales aumentaron sistemáticamente con el aumento de la carga de óxido de erbio en los mesocanales. El área superficial específica disminuyó de 493 a 3271m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, el volumen de poro específico decayó de 0.43 a 0.32cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, mientras que el tamaño de poro se redujo de 4.65 a 3.89nm con el aumento de la carga de óxido de erbio, correspondiente a una disminución de ∞ a 5 en la razón molar nominal Si/Er de las muestras. También se debe notar que la reducción del área superficial, volumen de poro y tamaño de poro son atribuidas al deterioro del orden estructural que se da durante el proceso de encapsulación de las nanopartículas de óxido de erbio.



**Figura 4.3** – Isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del SBA-15 y Er-SBA-15-(X).

Muestra	Si/Er nominal	$d_{100}$ (nm)	$a_0$ (nm)	$D_p$ (nm)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_p$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
SBA-15	$\infty$	8.2	9.4	4.65	493	0.43
Er-SBA-15-5	5	8.2	9.4	4.44	330	0.37
Er-SBA-15-10	10	8.2	9.4	4.44	324	0.32
Er-SBA-15-15	15	8.2	9.4	3.89	271	0.32

**Tabla 4.1** – Parámetros estructurales y texturales de las muestras.

$d_{100}$ : espaciado interplanar obtenido por XRD en ángulo pequeño.

$a_0$ : parámetro de red calculado a partir de la fórmula  $a_0 = 2 \times d_{100} / \sqrt{3}$ .

$D_p$ : diámetro de poro medio usando el método NLDFT para poros cilíndricos en la rama de desorción.

$S_{BET}$ : área superficial específica obtenida usando el modelo BET.

$V_p$ : volumen total de poro.

### 4.2.3 Análisis de espectroscopía FTIR del SBA-15 y Er-SBA-15(X)

La caracterización mediante espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) es una técnica que nos permite conocer la naturaleza de enlace molecular presente en la muestra mediante los modos vibracionales característicos de cada especie. En la **Figura 4.4** se presentan los espectros FTIR obtenidos de los materiales sintetizados (SBA-15 y Er-SBA-15-(X)). En esta figura se puede observar una vibración de tensión simétrica Si-O-Si en 1070 cm<sup>-1</sup>, así como una vibración de tensión asimétrica Si-O-Si en 807 cm<sup>-1</sup> y una vibración de flexión Si-O-Si en 513 cm<sup>-1</sup>. También es posible observar una banda en ~963 cm<sup>-1</sup> la cual correspondería a un modo vibracional SiO<sub>4</sub> perturbado por Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vecino o a un grupo Er = O(OH). Este efecto se ve más marcado para la muestra obtenida a una razón molar nominal Si/Er de 5. La presencia de esta banda generalmente es atribuida a la formación de uniones Si-O-M en metalosilicatos. Cambor et al. propusieron que la banda localizada en 963cm<sup>-1</sup> aparece debido a la vibración de tensión simétrica Si-O de los grupos Si-OH presentes en los sitios de defectos [15]. En los espectros FTIR mostrados en la **figura 4.4** se puede observar que la intensidad en la región de los grupos hidroxilos (banda amplia en ~3458cm<sup>-1</sup>) disminuye drásticamente con la carga de Er en el SBA-15, lo que nos indica que los grupos Si-OH están siendo modificados o consumidos, esto nos muestra claramente que los grupos silanoles son los sitios para la incorporación del Er.

El pico de la vibración que se encuentra en  $1643\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de flexión de grupos OH de moléculas de agua adsorbidas físicamente [7], las cuales se mantienen en la matriz, esto incluso después del secado. Por otra parte, no se observaron bandas características de grupos orgánicos [8], indicando la eliminación eficaz del surfactante.

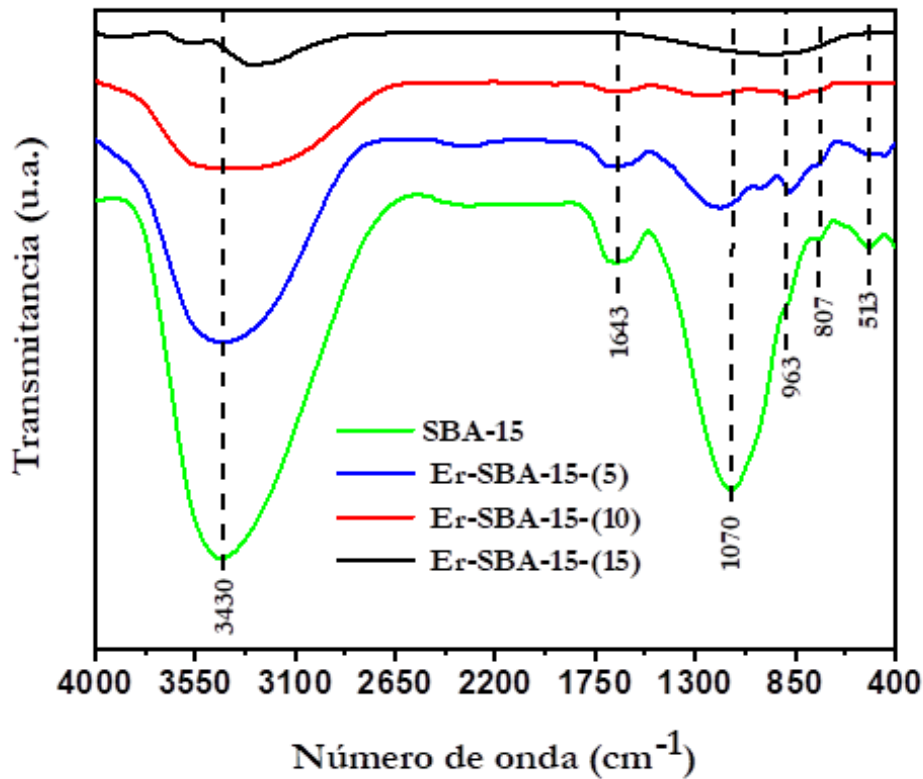


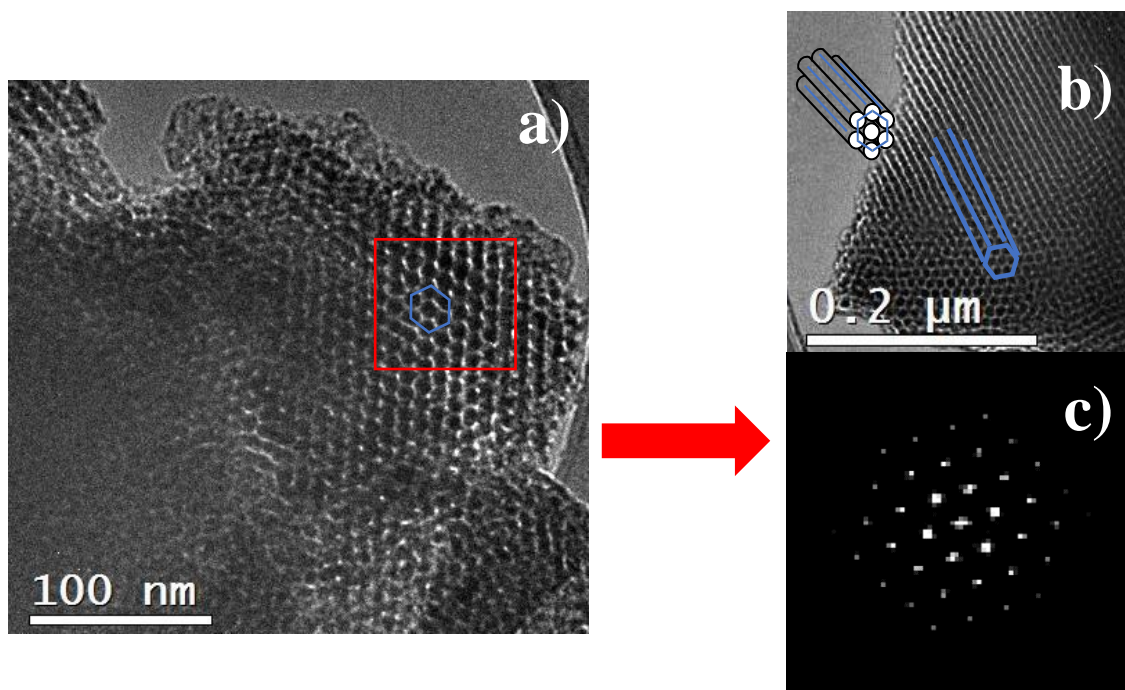
Figura 4.4 – Espectros de absorbanca FTIR del SBA-15 variando la carga de erbio.

#### 4.2.4 Estudios TEM del SBA-15 y Er-SBA-15

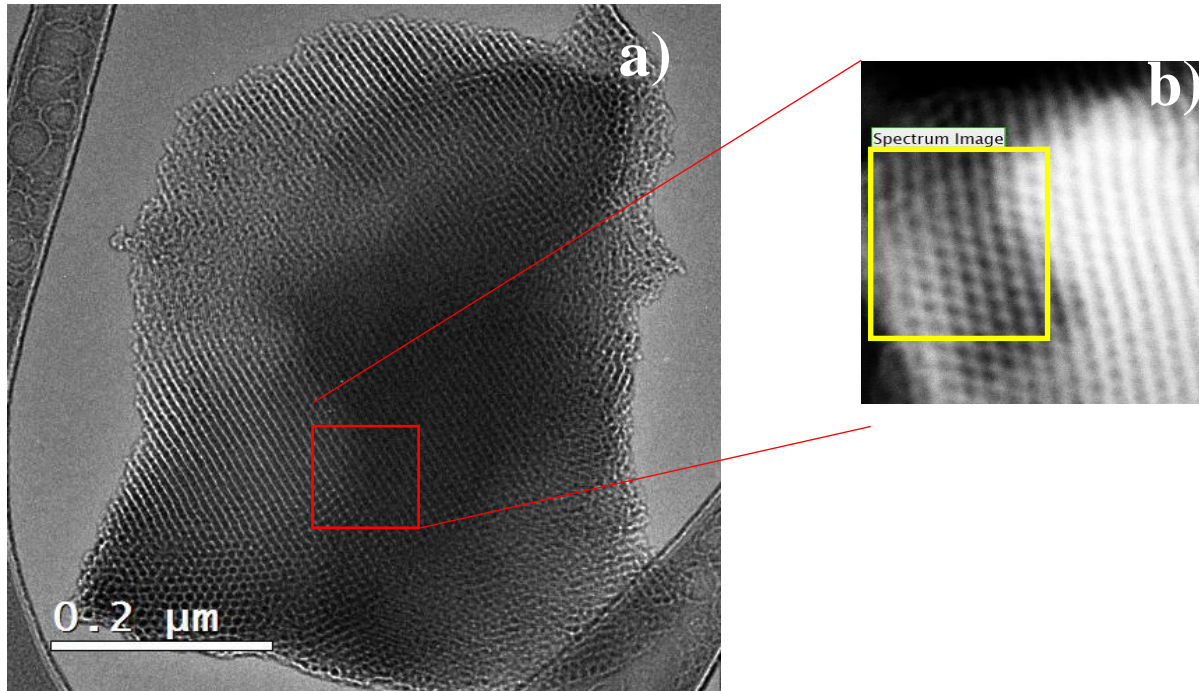
En las **figuras 4.5 a)** y **4.5 b)** se muestran las micrografías de transmisión electrónica de las muestras de SBA-15 representativas a lo largo de la dirección perpendicular al eje del poro y de la dirección del eje del poro, respectivamente. Como se puede observar de estas figuras los mesoporos del SBA-15 presentan un arreglo hexagonal bien ordenado, así como la presencia de líneas paralelas al eje del poro, lo cual nos verifica que el material presenta un patrón de canal mesoporoso hexagonal en dos dimensiones. Las imágenes en las **figuras 4.5 a)** y **b)** se

observa claramente, que los poros tienen una estructura hexagonal bien ordenada además de que los canales de poros tienen un diámetro uniforme, confirmando los resultados obtenidos por XRD en ángulo pequeño y fisisorción de N<sub>2</sub>. El difractograma FFT que se muestra en la **figura 4.5 c)** que es la zona marcada con un recuadro rojo de la **figura 4.5 a)**, nos revela nuevamente un patrón hexagonal 2D de los mesocanales del SBA-15.

Las imágenes de las **figuras 4.6 a)** y **b)** muestran visiblemente que los poros tienen una estructura hexagonal bien ordenada y que los canales de poros tienen diámetros uniformes, después de la carga de metal, algunos poros se encuentran llenos de partículas de óxido metálico como se muestra en la imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión-barrido (STEM) de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF, High-Angle Annular Dark-Field) esto se dio sólo para la muestra de Er-SBA-15-(15).



**Figura 4.5** – Imágenes TEM del SBA-15 en a) dirección perpendicular al eje del poro, b) paralelo al eje del poro y (c) difractograma FFT de la zona marcada con un recuadro en color rojo en (a).



**Figura 4.6** – Imágenes TEM del Er-SBA-15 en a) dirección paralela al eje del poro y b) imagen de HAADF-STEM de la muestra Er-SBA-15-(15) de la zona seleccionada con un recuadro en rojo en (a).

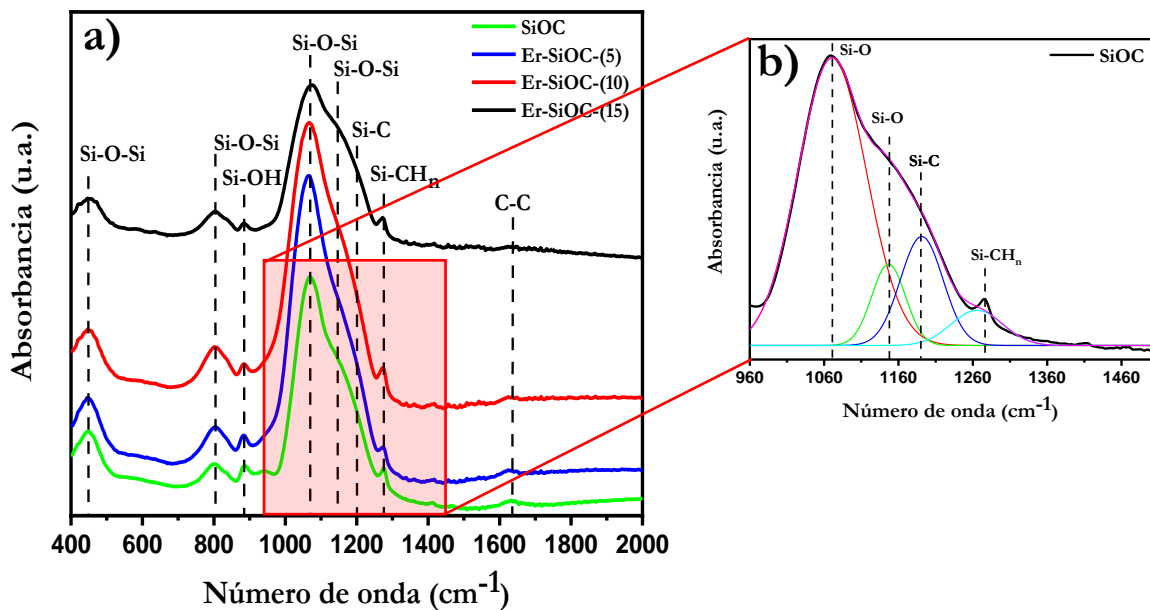
## 4.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, COMPOSICIONAL Y ÓPTICA DE LAS PELÍCULAS DE SiOC SIN IMPURIFICAR E IMPURIFICADAS CON ERBIO

### 4.3.1 Composición química

En las **figuras 4.7 a)** y **b)** se muestran los espectros de absorción obtenidos mediante la técnica FTIR para las películas de SiOC impurificadas con erbio y sin impurificar. Todas las muestras fueron obtenidas a una temperatura de filamento de aproximadamente 2000°C y a una temperatura de sustrato de ~300°C.

De la **figura 4.7 a)**, se puede observar que todas las muestras presentan el espectro típico del oxycarburo de silicio, las bandas más importantes en este material son: la tensión asimétrica del enlace Si-O-Si ( $1068\text{cm}^{-1}$ ), la banda ancha del Si-O-C situada en la región de  $750\text{-}850\text{cm}^{-1}$  debido a la combinación de los enlaces Si-C, CO y Si-O con energía de enlace de  $406\text{kJ/mol}$  para el Si-O

y  $358\text{kJ/mol}$  para C-O lo que es un indicador de la tridimensionalidad del SiOC y por lo tanto de la estabilidad química y mecánica del material, además de que incrementa la adherencia de la película obtenida sobre el substrato. [11, 12, 13, 14]. Por otro lado, la marcada intensidad, así como la anchura y posición de la banda situada en  $1068\text{cm}^{-1}$  (**figura 4.7 b**) de la especie Si-O-Si está directamente relacionada con la estequiometría del  $\text{SiO}_x$ , de tal manera que para un valor más bajo que  $1080\text{cm}^{-1}$  correspondería a una especie de óxido de silicio rico en silicio, por lo que podemos deducir que todas nuestras películas están compuestas de óxido de silicio rico en silicio con un alto contenido de silicio. De la misma **figura 4.7 a) y b)**, también se puede observar la contribución del enlace O-Si-O situada en  $460\text{cm}^{-1}$ . La banda situada en  $1278\text{cm}^{-1}$  observada en todas las muestras, es asignada a la especie  $\text{SiMe}_2$ , la cual es producto de las reacciones de redistribución de los enlaces Si-O/Si-C.

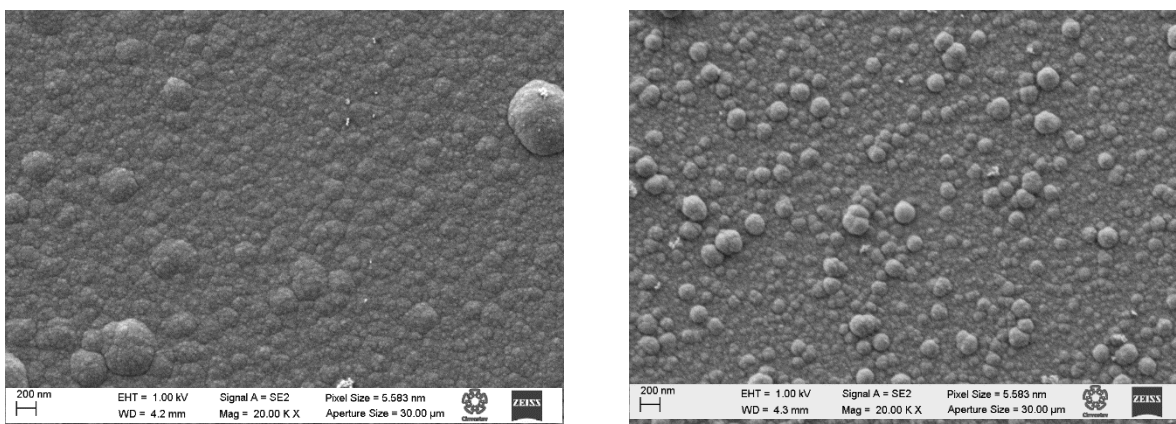


**Figura 4.7** – a) Espectros de absorbancia IR para películas de Er-SiOC y SiOC, b) deconvolución del espectro de absorbancia IR en la región entre  $960$  a  $1500\text{cm}^{-1}$  para la película de SiOC depositada usando únicamente TEOS.

### 4.3.2 Caracterización morfológica y composicional de películas de SiOC y Er-SiOC

El análisis de la morfología superficial de las muestras se realizó en un equipo FESEM-Carl Zeiss AURIGA ubicado en el LANE de Cinvestav, el cual permite hacer de manera simultánea un análisis composicional mediante EDS.

En la **figura 4.8 a)** y **b)** se muestra la imagen SEM de la película de SiOC sin impurificar e impurificada con erbio a una razón molar nominal Si/Er de 10. En la **figura 4.8 a)** se puede observar que la película es compacta y está compuesta por granos cuasi-esféricos, los cuales están aglomerados y distribuidos de forma uniforme sobre la superficie del sustrato. Por otro lado, como se puede observar de la **figura 4.8 b)** la muestra presenta una morfología bastante irregular la cual está conformada por clústeres de forma cuasi-esférica de menor tamaño respecto a la muestra de SiOC sin impurificar (**figura 4.8 b)**).

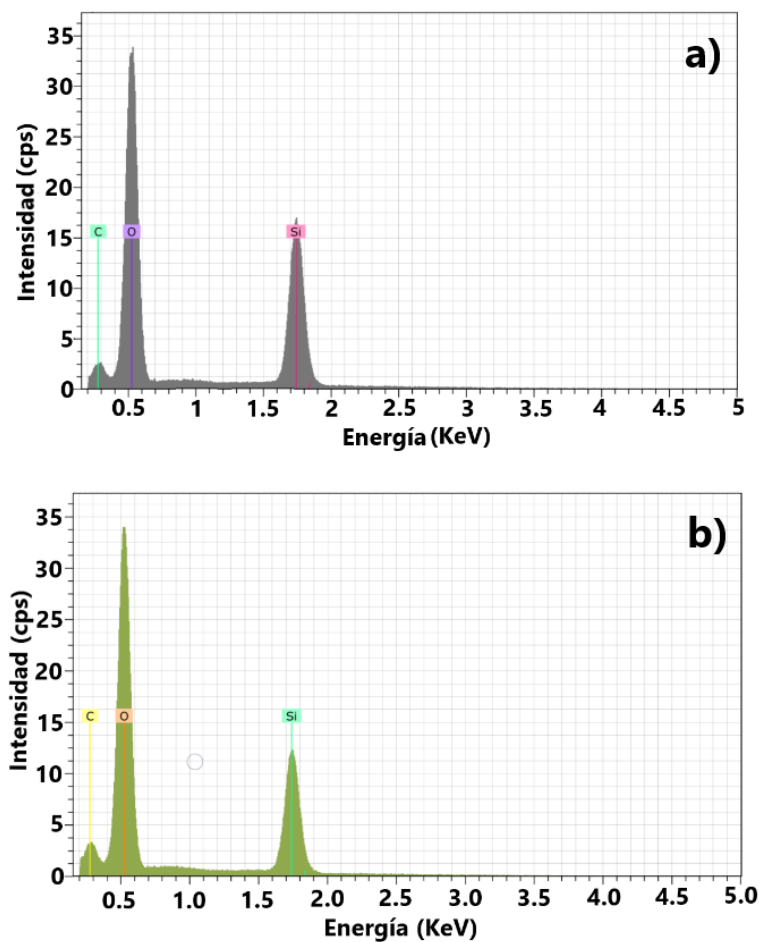


**Figura 4.8** – Imágenes SEM de películas de SiOC depositadas a) usando únicamente SBA-15 y TEOS y b) impurificada con erbio a una razón molar nominal Si/Er de 10.

La composición de estos aglomerados cuasi-esféricos de acuerdo a las mediciones EDS (**figura 4.9 a)** y **b)**) es de SiOC. De estas figuras, se puede observar que existe una señal predominante en aproximadamente 0.5KeV, la cual es debido a átomos de oxígeno y una señal de menor intensidad en aproximadamente 1.75KeV asignada a átomos de silicio. A energías menores

hay una señal muy pequeña, la cual concuerda con átomos de carbono. La baja intensidad de la señal de carbono mostrada en la **figura 4.9 a) y b)**, puede ser debido a la enorme contribución de los átomos de oxígeno y silicio en la película, sin embargo, no se descarta la contribución del sustrato ya que el espesor para estas muestras fue de  $\sim 420\text{nm}$  y la energía del haz de electrones para su análisis fue de  $5\text{keV}$ , energía suficiente para atravesar la muestra y llegar al sustrato. No se detectó la contribución de los átomos de erbio en la película de SiOC (**figura 4.9 b)**).

En la **tabla 4.1** se muestra el porcentaje en peso y porcentaje atómico de los diferentes elementos que componen la película de SiOC y Er-SiOC-(10)



**Figura 4.9** – Espectro EDS de películas de SiOC depositadas a) usando únicamente SBA-15 y TEOS y b) impurificada con erbio a una razón molar nominal Si/Er de 10.

SiOC						Er-SiOC-(10)					
% en peso			% atómico			% en peso			% atómico		
Si	O	C	Si	O	C	Si	O	C	Si	O	C
28	45	7.45	25	69	5.2	32	52	8.25	31	57	10.47

**Tabla 4.1** – Análisis composicional para las películas de SiOC y Er-SiOC-(10).

### 4.3.3 Fotoluminiscencia de película de Er-SiOC y SiOC.

En la **figura 4.10** se presentan los espectros de fotoluminiscencia (PL) de las películas de Er-SiOC y SiOC. Un extenso espectro de PL se observa en todas las películas. Los picos máximos fueron observados en 380 nm para las películas de SiOC, 407nm para las películas de Er-SiOC-(5) y en 425 nm para las películas de Er-SiOC-(10) y Er-SiOC-(15), siendo la muestra con una razón molar nominal Si/Er de 15 la que presenta una mayor emisión. De esta figura, se puede observar una predisposición en los espectros de PL conforme se aumenta la dosis de erbio en las películas. A una baja concentración de Er, la PL tiene la intensidad más débil y presenta un ligero corrimiento hacia longitudes de onda más pequeñas, posiblemente debido a la presencia de nanocristales de silicio en las películas o a defectos que están asociados con Oxígeno tales como: vacancias de oxígeno neutras (NOV) (enlaces Si-Si), centros de huecos de oxígeno no enlazados (NBOHC), vacancias de oxígeno cargadas positivamente (centros  $E'_\delta$ ) y enlaces de oxígeno débiles (WOB) [19, 20, 21]. Por otra parte, con forme se incrementa la cantidad de Er en la película, la intensidad de emisión de PL presenta un aumento mucho más marcado. El cambio de la intensidad de PL parece ser que está relacionado con el incremento de la concentración de Er y con la presencia y tamaño de nanocristales de silicio que pudieran estar presentes en las películas, donde la distancia entre los nanocristales de silicio y los iones de Erblio juega un rol importante mejorando el acople entre ambos cuando se tiene una distancia pequeña (imagen insertada en la **figura 4.10**). Es decir, hay una mayor transferencia de energía de los excitones confinados en los nanocristales de silicio hacia los iones de erbio más cercanos.

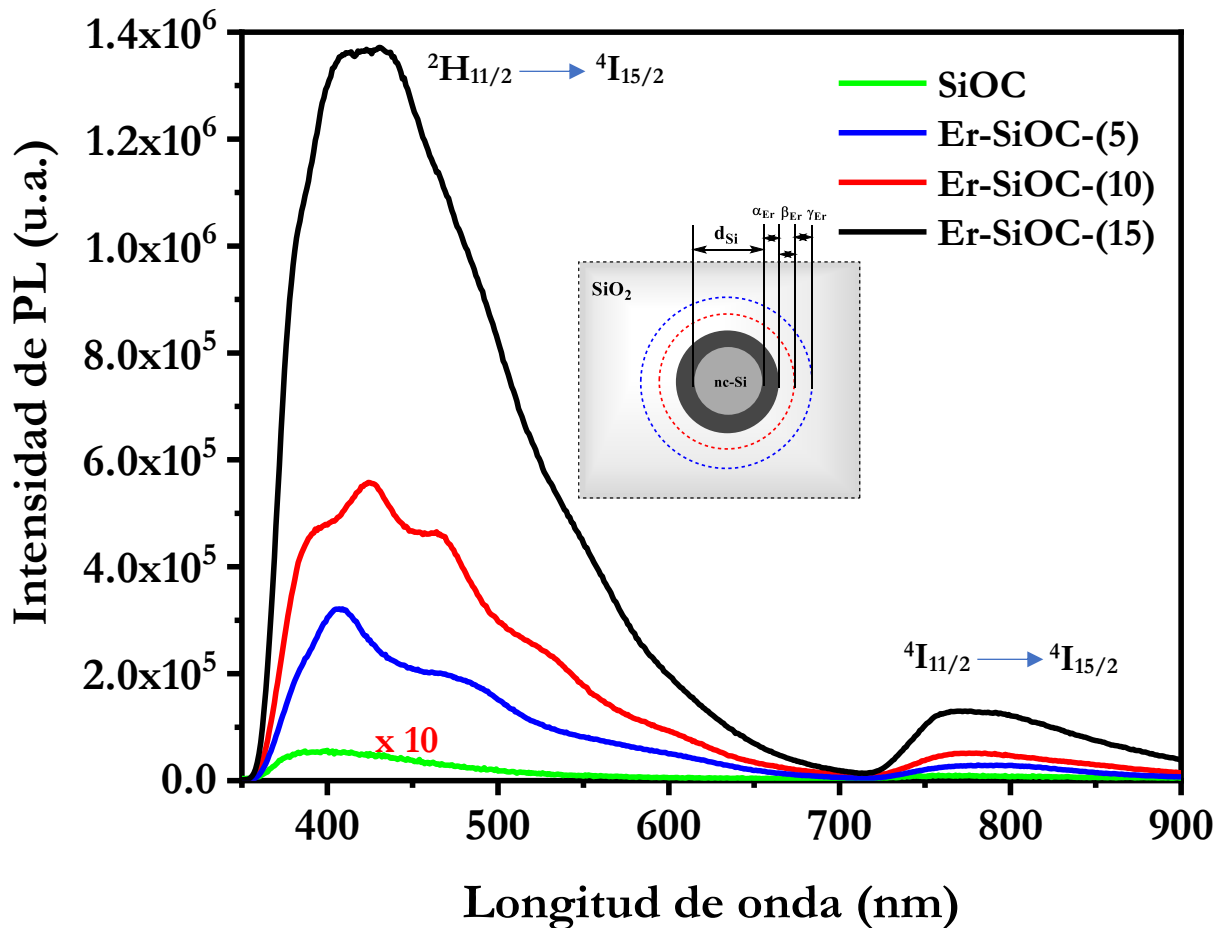
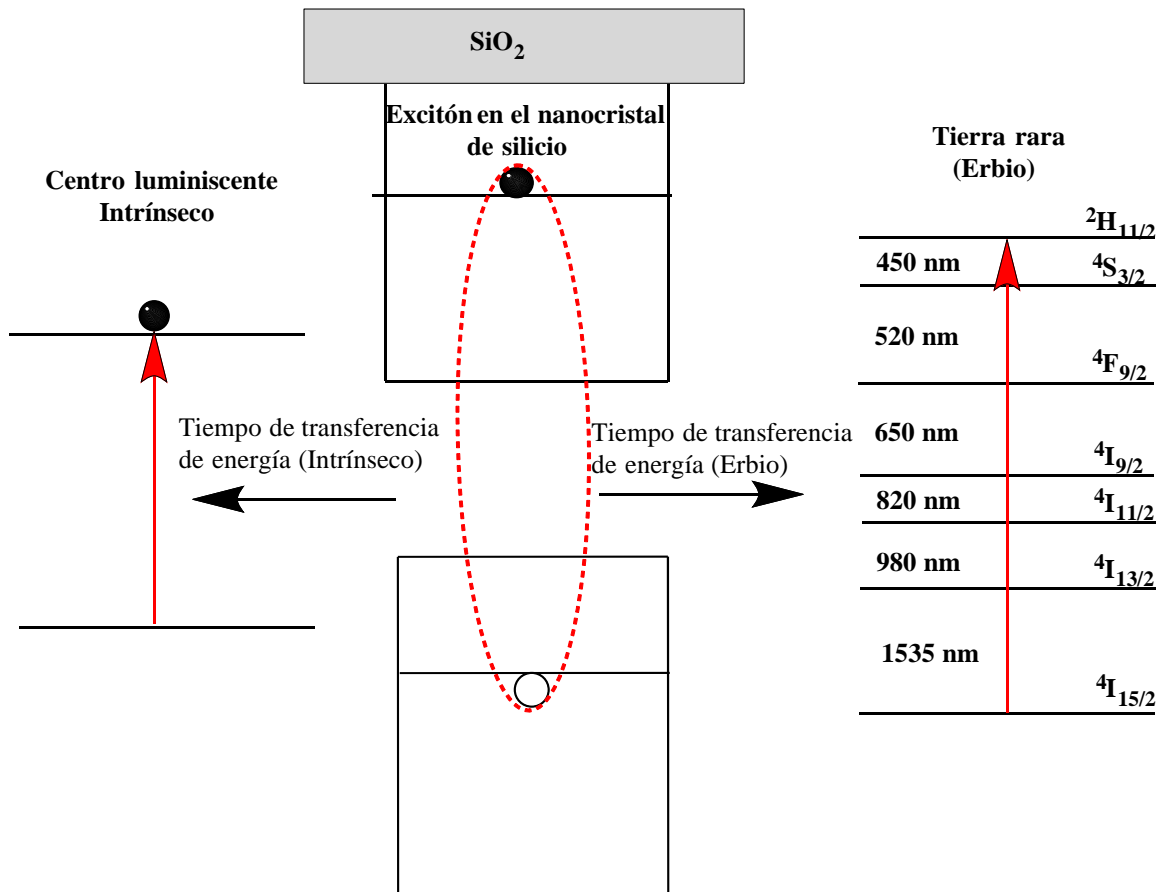


Figura 4.10 – Espectros de PL de las películas de Er-SiOC y SiOC.

En la **figura 4.11** se presenta un mecanismo propuesto para el proceso de transferencia de energía en donde un excitón dentro de un nanocrystal de silicio puede transferir su energía a un centro luminiscente intrínseco o a un ion de erbio, ambos procesos compiten por la energía del excitón. De esta figura se puede observar que los excitones confinados dentro del cristal de silicio y que son excitados por los fotones de una fuente externa, pueden transferir su energía a centros luminiscentes intrínsecos dentro del material. La presencia del erbio en las proximidades del nanocrystal de silicio proporciona una ruta alternativa para la transferencia de energía y conforme se incrementa la concentración de erbio en las proximidades del nanocrystal llega a ser la ruta principal para la transferencia. La pequeña emisión observada en la región de ~ 800nm es debido a las transiciones del nivel  $^4I_{11/2}$  al nivel de energía base  $^4I_{15/2}$  las cuales son transiciones

características del  $\text{Er}^{+3}$ . Es importante mencionar que hasta ahora no se han encontrado reportes bibliográficos para la fuerte emisión en  $\sim 450 \text{ nm}$  ( $2.75 \text{ eV}$ ) reportada en esta tesis, la gran mayoría muestra una emisión en  $\sim 800 \text{ nm}$  ( $1.5 \text{ eV}$ ) correspondientes a las transiciones del nivel  $4\text{I}_{11/2}$  al nivel de energía base  $4\text{I}_{15/2}$ .



**Figura 4.11** – Mecanismo propuesto para el proceso de transferencia de energía del excitón a un centro luminescente intrínseco o hacia el erbio.

## Referencias

- [1] Valerdi V., *Superficies y Vacío*, **24**(2), 54 (2011).
- [2] Shimizu T., Nakao S. and Saitoh K., *Applied Physics Letters*, **65**, 1815 (1994).
- [3] Morales A., *Sensors and Actuators A*, **12**, 14 (2008).
- [4] Martín J. M., *Espagracic*, **50**, 1 (1990).
- [5] Lu Q., Wang Z., Li J., Wang P. and Ye X., *Nanoscale Res lett.*, **4**, 646 (2009).
- [6] Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A. y Thommes M., *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, 2006.
- [7] Sietsma J.R.A., Meeldijk J.D., Versluijs-Helder M., Broersma A., Jos Van Dillen A., De Jongh P.E. y De Jong K.P., *Chemistry of Materials*, **20**, 2921 (2008).
- [8] Cheralathan K.K., Hayashi T. y Ogura M., *Microporous and Mesoporous Materials*, **116**, 406 (2008).
- [9] Rostamnia Sadegh, Nouruzi Nasrin, Xin Hongchuan y Luque Rafael, *Catalysis Science & Technology*, **5**, 199 (2015).
- [10] Kang B.K, Mang S.R., Lim H.D., Song K.M., Song Y.H., Go D.H., Jung M.K., Senthil K. y Yoon D.H., *Materials Chemistry and Physics*, **147**, 178 (2014).
- [11] Charan P.H.K. y Ranga Rao G., *Journal of Chemical Sciences*, **127**, 909 (2015).
- [12] Zhong J., Liang S., Xu C., Wang H. y Cheng Y., *Microporous and Mesoporous Materials*, **150**, 25 (2012).
- [13] Gunde M.K., *Physical B: Condensed Matter*, **292**, 286 (2000).
- [14] Bertoluzza A., Fagnano C., Morelli M.A., Gottardi V. y Guglielmi M., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **48**, 117 (1982).
- [15] Hino M. y Sato T., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **44**, 33 (1971).
- [16] Rahman I.A., Vejayakumaran P., Sipaut C.S., Ismail J. y Chee C.K., *Materials Chemistry and Physics*, **114**, 328 (2009).

- [17] Nishikawa H., Watanabe E., Ito D., and Ohki Y., *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2101 (1994).
- [18] Salh R., *Cryst. Silicon Prop. Use's* 135 (2011).
- [19] Itoh C., Tanimura K., and Itoh N., *J. Phys. C Solid State Phys.* **21**, 4693 (1988).
- [20] Griscom D.L., *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **1**, 481 (1984).
- [21] Franzo G., Vinciguerra V. and Priolo F., *Applied Physics A*, 69, 3 (1999).
- [22] Gourbilleau F., Madelon R., Dufour C. and Rizk R., *Optical Materials*, **27**, 868 (2005).
- [23] Kik P. G., Brongersma M. L. and Polman A., *Applied Physics Letters*, **76**, 2325 (2000).
- [24] Naresh V. and Buddhudu S., *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, **56 (6)**, 255 (2015).

# CONCLUSIONES

En este trabajo, obtuvimos películas de SiOC por la técnica HWCVD utilizando SBA-15. Además, se incorporó Er como ion dopante para comprender como este afecta las propiedades estructurales y ópticas en las películas de SiOC. De esta investigación se desprenden las siguientes conclusiones:

Es posible obtener películas de SiOC utilizando SBA-15 y TEOS como fuentes de átomos de Silicio, Oxígeno y Carbono mediante la técnica HWCVD. Además, con la incorporación de erbio en la fuente sólida SBA-15 permite depositar películas de SiOC impurificadas.

A partir de los resultados obtenidos en los isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, de la caracterización óptica mediante la técnica FTIR y de los difractogramas XRD, es posible corroborar que el Er se encuentra presente en el material SBA-15.

Las imágenes TEM revelaron claramente que los poros tuvieron una estructura hexagonal bien ordenada y que los canales de poros tuvieron diámetros uniformes, incluso después de la carga de metal, al parecer algunos de estos poros se encuentran llenos de partículas de óxido metálico como se mostró en la imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión-barrido (STEM) de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF).

La intensidad de PL en las películas de SiOC y Er-SiOC incremento cuando la concentración de erbio en las películas fue mayor. La intensidad más débil observada fue para la película de SiOC, además esta muestra presentó un ligero corrimiento hacia longitudes de onda más peñas, posiblemente debido a la presencia de nanocristales de silicio en las películas o a defectos asociados con oxígeno tales como vacancias de oxígeno neutras (NOV) (enlaces Si-Si),

centros de huecos de oxígeno no enlazados (NBOHC), vacancias de oxígeno cargadas positivamente (centros  $E'_\delta$ ) y/o enlaces de oxígeno débiles (WOB).

El cambio de la intensidad de PL parece ser que está relacionado con el incremento de la concentración de Er y con la presencia y tamaño de nanocristales de silicio que pudieran estar presentes en las películas, donde la distancia entre los nanocristales de silicio y los iones de Erblio juega un rol importante, mejorando la transferencia de energía de los excitones confinados en los nanocristales de silicio hacia los iones de erbio más cercanos.

# TRABAJO A FUTURO

Con los resultados obtenidos se plantea el siguiente trabajo a futuro:

- Realizar mediciones de TEM para corroborar la existencia de nanocristales de silicio, distribución y tamaño en las películas de Er-SiOC.
- Proponemos llevar a cabo mediciones de XPS de perfil para conocer la distribución del agente dopante cuando se incrementa la cantidad de Erblio en las películas de Er-SiOC, así como las especies químicas que la conforman.
- Proponemos aumentar la concentración del ion Erblio en la fuente sólida de SBA-15 para incorporar una mayor cantidad de este ion en las películas de Er-SiOC e incrementar la emisión de fotoluminiscencia.
- Finalmente se propone realizar fotoluminiscencia resuelta en tiempo para conocer los tiempos de vida de los excitones en 2.75 eV y poder explicar con mayor claridad el mecanismo de transferencia de energía de los excitones confinados en los nanocristales de silicio hacia los iones de erblio más cercanos.

# APÉNDICE

## i. Sistema HWCVD

El sistema principal del reactor consta de un tubo de acero inoxidable de longitud de 42 cm y diámetro de 13 cm. En la tapa superior del reactor se localizan los orificios de entrada de gases de reacción y en la tapa inferior del reactor se encuentran los orificios para salida de subproductos. Además, sobre la tapa inferior se localizan los principales elementos que componen la cámara de reacción: un alambre de tungsteno con una configuración en espiral para aumentar la resistencia y disminuir el suministro de corriente, electrodos de soporte y suministro de corriente del alambre de tungsteno, un termopar tipo K que soporta temperaturas cercanas a los 1100°C, un porta-sustratos en cuyo interior se localiza una lámpara de halógeno cuya función es calentar el sustrato (calentador de porta-sustratos) y los electrodos para alimentar al calentador del porta-sustratos y el soporte de las fuentes sólidas.

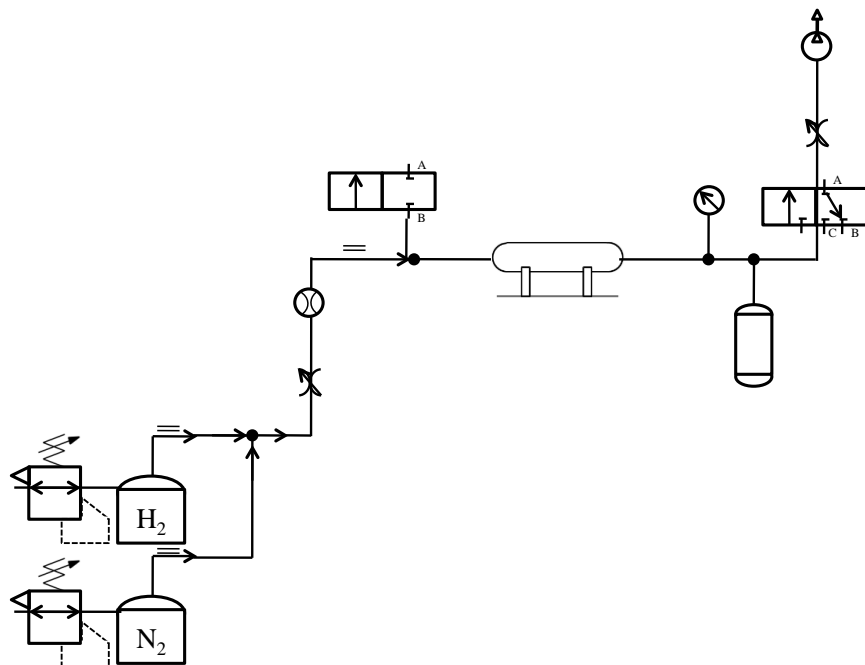


**Figura i** – Bomba utilizada en el proceso de depósito de las películas.








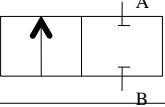

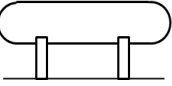

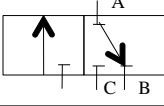

El sistema también tiene instalado un par de flujómetros para fijar la cantidad de  $H_2$  durante todo el proceso. En la **Figura i** se muestra la imagen de la bomba utilizada durante el proceso de depósito de las películas.

## ii. Diagrama esquemático de las líneas de flujo del sistema HWCVD

El sistema HWCVD usado en la presente tesis consta de un sistema de tuberías por las que fluye  $H_2$ , también cuenta con válvulas manuales que están conectadas a cada flujómetro con el fin de controlar la entrada y salida de estos gases. La presión necesaria para lograr la presión de trabajo (60 Torr) se mide mediante un manómetro, el cual está conectado a una válvula de tres vías que se usa para controlar el vacío y para controlar la eliminación de los gases hacia el ambiente. En la **Figura ii** se muestra un esquema de las líneas de flujo del sistema HWCVD, y en la **Tabla i** se muestra un listado de los componentes que conforman dicho diagrama.



**Figura ii** – Diagrama esquemático de las líneas de flujo del sistema HWCVD utilizado.

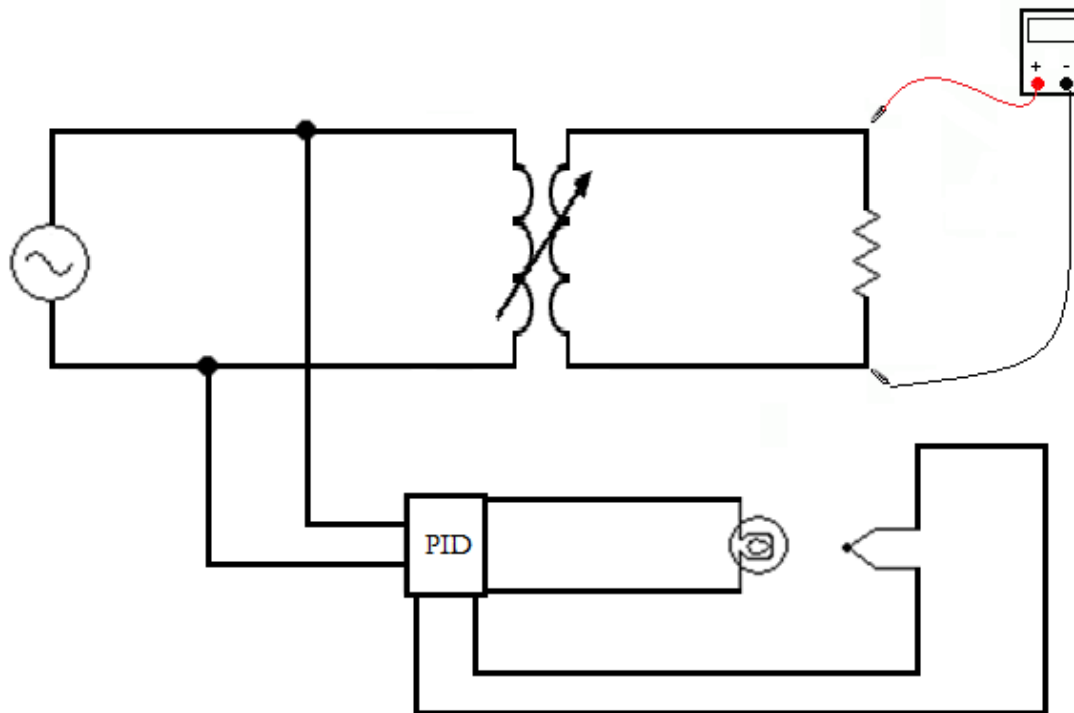
Denominación	Simbología
Fuente de hidrógeno	
Fuente de nitrógeno	
Recorrido del gas	
Regulador de presión	
Cruce de recorridos conexiónados	
Válvula reguladora de caudal	
Flujómetro	
Válvula 2/2	
Manómetro	
Cámara de reactor	
Burbujeador	
Válvula 3/2	
Bomba de vacío	

**Tabla i** – Simbología empleada en el diagrama de flujo mostrado en la **Figura ii**.

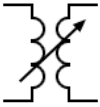




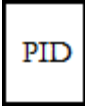

### iii. Componentes eléctricos del HWCVD

El sistema tiene un transformador variable (Variac) que nos permite regular el voltaje en el filamento utilizando voltaje en corriente alterna (CA) entre valores de 0 a 120 V con una corriente máxima de 10A; se regula de manera manual debido a que el sistema no cuenta con un controlador para ello. Por otro lado, el registro de temperatura del sustrato se realiza con un termopar tipo K, que está conectado a un controlador proporcional integral derivativo (PID) de temperatura.

En la **Figura iii** se muestra el diagrama eléctrico usado en el sistema HWCVD y en la **Tabla ii** se presenta una lista de los componentes que forman este diagrama.



**Figura iii** – Diagrama eléctrico del sistema HWCVD utilizado.

Componente	Simbología
Variac	
Voltaje de alimentacion (120 Vac)	
Filamento	
Multimetro	
Termopar tipo K	
Control de temperatura PID	
Lámpara de halógeno	

**Tabla ii** – Simbología de los componentes eléctricos del sistema HWCVD mostrado en la **Figura iii**.

## iv. Características del filamento de tungsteno

Para poder generar H atómico a partir de la disociación de H<sub>2</sub> es preciso elevar la temperatura del filamento de tungsteno a 2000 °C. Debido a los conflictos que se tiene para tener una medición de la temperatura de forma directa, ésta se obtiene a través de la relación que existe entre resistividad y temperatura, la cual está dada por la ecuación (a1).

$$\rho = \rho_0[1 + \alpha(T - T_0)] \quad (a1)$$

Donde:

$\rho$  es el valor de la resistividad a una temperatura dada.

$\rho_0$  es la resistividad a una temperatura de referencia, usualmente a 20 °C ( $5.6 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$  para el tungsteno).

$\alpha$  es un coeficiente de temperatura para cada material ( $4.5 \times 10^{-3} (\text{°C})^{-1}$  para el tungsteno).

$T - T_0$  es la diferencia entre la temperatura final y la de referencia.

A partir de la ecuación (a1) se puede observar que para que el filamento de tungsteno alcance una temperatura de 2000 °C, es necesario tener una resistividad de  $5.55 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}$ . El alambre de tungsteno utilizado tiene un diámetro de 1mm y una potencia de 650W a 120V en CA. Para obtener el valor del voltaje en el que la resistividad del filamento corresponde a 2000 °C, se parte de la siguiente ecuación:

$$\frac{L}{A} = \frac{R}{\rho} \quad (a2)$$

donde:

$L$  es la longitud del filamento.

$A$  es el área de la sección transversal del filamento.

$R$  es la resistencia a temperatura ambiente del filamento.

$\rho$  es la resistividad a temperatura ambiente del filamento.

Tomando en cuenta la resistividad del tungsteno a temperatura ambiente y sabiendo que la resistencia del alambre de tungsteno usado es de  $0.95 \Omega$  tenemos la siguiente relación:

$$\frac{L}{A} = 1.7 \times 10^7 m^{-1} \quad (a3)$$

Ya que el coeficiente de dilatación del tungsteno es muy bajo, es necesario considerar esta relación constante para otras temperaturas. Además, con el valor de la relación que se muestra en la ecuación anterior es posible obtener la resistividad del alambre de tungsteno para diferentes voltajes aplicados. En nuestra experimentación se utilizó un voltaje de 84V, lo que nos asegura que el alambre de tungsteno alcanzó la temperatura de  $2000^{\circ}\text{C}$ .