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

Estudio de la emisión luminiscente de películas de SRO impurificadas con itrio obtenidas por HFCVD

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

Presentada por:

Lic. Miguel Arturo Rodríguez Meza

Matrícula: 224470622

Dirigida por:

Dr. Crisóforo Morales Ruíz (Director)

Dra. Reina Galeazzi Isasmendi (Codirectora interna)

Dr. Roberto Portillo y Reyes (Codirector Externo)

©BUAP, H. Puebla de Zaragoza, Octubre 2026.
Todos los derechos reservados.

Beca SECIHTI #4031799

BUAP

Oficio PDS/183/2026

Mtro. Alfredo Avendaño Arenaza
Director General de Bibliotecas
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
P R E S E N T E

A través de este medio me dirijo a usted para informarle que la tesis con título "***Estudio de la emisión luminiscente de películas de SRO impurificadas con itrio obtenidas por HFCVD***" ha sido avalada bajo los preceptos de integridad académica; por tanto, se autoriza la impresión de tesis del alumno:

Nombre de la Alumno	Miguel Arturo Rodríguez Meza
Matricula	224470622
Facultad	Instituto de Ciencias
Programa Educativo	Maestría en Dispositivos Semiconductores
Licenciatura o Posgrado	Posgrado en Dispositivos Semiconductores

Sin más por el momento, agradezco la atención al presente.

A t e n t a m e n t e
"Pensar bien, para vivir mejor"
H. Puebla de Z. a 29 de septiembre de 2026

Dr. Mauricio Pacio Castillo
Coordinador
Posgrado en Dispositivos Semiconductores

Dr. Crisóforo Morales Ruíz
Director de Tesis

Vo.Bo.

Dr. Jorge Rigoberto Juárez Posadas
Director ICUAP

Anexo copia solicitud firmada por el Jurado de Examen, Directores Tesis y alumno
C.c.p. Archivo
Dr. MPC/CMR/JRJP *jsv

Posgrado en Dispositivos Semiconductores
Instituto de Ciencias (ICUAP)

Edificio IC-5
Ciudad Universitaria
Col. San Manuel, Puebla, Pue. C.P. 72570
Tel. 222 229 55 00 Ext. 7876

RESUMEN

En este trabajo de tesis se reporta un aumento de la intensidad de emisión en la región azul del espectro visible de películas de SRO impurificadas con itrio. Las películas sin y con impurificación se depositaron sobre sustratos de silicio tipo-n (SRO/Si) con orientación (100) mediante la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (HFCVD). Para el crecimiento de las películas se utilizó una fuente sólida en forma de pastilla elaborada a partir de polvos de sílice mesoporosa ordenada (SBA-15), a la cual se le incorporó itrio, con el objetivo de suministrar átomos de silicio, oxígeno e itrio durante el proceso de depósito.

Como primera etapa, se sintetizó SBA-15 impregnada con itrio (Y/SBA-15) mediante el método de impregnación húmeda post-síntesis. El precursor utilizado fue acetato de itrio, lo que permitió emplear agua como único disolvente. Las propiedades del material obtenido se estudiaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y fotoluminiscencia (PL). Los resultados mostraron que la impregnación con itrio no altera la estructura química ni destruye el arreglo mesoporoso característico del SBA-15. Asimismo, el análisis de PL proporcionó evidencia indirecta de la incorporación de itrio en el material. Estas características aportan indicios de que el Y/SBA-15 puede utilizarse como materia prima para elaborar una fuente sólida para el depósito de películas SRO/Y, ya que permite la incorporación gradual del itrio al SRO y contribuye a evitar su pérdida debido a las condiciones de vacío del sistema.

Para distinguir las películas obtenidas a partir de las diferentes fuentes sólidas, estas se identificaron como SRO/Y(5), SRO/Y(10), SRO/Y(20) y SRO/Y(30), donde el valor entre paréntesis corresponde al porcentaje en masa de acetato de itrio anhidro empleado durante la preparación del Y/SBA-15, respecto a la masa de SBA-15 utilizada. Por lo que este valor corresponde a la composición nominal de la fuente sólida y no al contenido de itrio de la película depositada.

Se encontró que las propiedades ópticas dependen de la cantidad nominal de itrio incorporada. En especial, la película SRO/Y(30) presentó la mayor señal de PL

detectada bajo las mismas condiciones instrumentales y fue tres veces mayor que la del SRO sin impurificar en la región del azul. El incremento en la intensidad de emisión podría estar asociado a un proceso de pasivación de los enlaces sueltos de los nanocristales de silicio formados durante el depósito, sin embargo, se plantea únicamente como hipótesis.

Asimismo, los resultados apuntan a una posible influencia del itrio en la cinética de crecimiento de las películas, ya que el espesor de la zona analizada disminuyó conforme aumentó su concentración nominal, siendo el SRO sin itrio la muestra el mayor valor registrado.

Finalmente, se realizó un tratamiento térmico a las películas. Se observó que en el SRO sin itrio se presentó una mejora en la emisión, mientras que en las películas impurificadas con itrio se redujo significativamente.

Estos resultados sugieren que la incorporación de itrio permite obtener películas de SRO/Y con mayor emisión fotoluminiscente sin necesidad de tratamientos térmicos adicionales.

AGRADECIMIENTOS

A la SECIHTI:	Mi más alto reconocimiento, por el apoyo otorgado durante la elaboración de este trabajo.
Al Dr. Crisóforo Morales Ruiz:	Por permitirme trabajar bajo su asesoría, por su confianza y por su magna guía durante en el desarrollo de este trabajo de investigación.
A la Dra. Reyna Galeazzi Isasmendi:	Por darme el acceso para trabajar en su laboratorio así como por cálido apoyo, lo cual resultó invaluable para la realización de esta tesis.
Al Dr. Miguel Gracia y Jiménez:	Quien con generosidad me brindó ayuda para realizar la caracterización de FTIR así como formar parte de mi jurado de evaluación de tesis.
Al Dr. Gabriel Juárez Díaz:	Por su preciado apoyo en la caracterización de PL de todas las muestras analizadas y por ser mi sinodal.
Al IIM-UNAM:	Por su apoyo, orientación y gran disposición para la realización de las micrografías TEM de las películas.
Al Dr. William y Dr. Daniel:	Por ser mis compañeros de laboratorio, quienes siempre se mostraron gustosos de responder todas mis inquietudes, así como su enseñanza generosa en el uso del HFCVD. Aprecio de igual manera, los consejos compartidos y su conocimiento propio, que me permitieron evitar errores y avanzar con mayor seguridad en el desarrollo de esta investigación.

A la Mtra. Cirene Gtz. Blando y al Biol. Simón Morales: Por su dedicada y minuciosa colaboración en la caracterización del TEM de los polvos analizados. Reconozco con gratitud el tiempo invertido, la paciencia mostrada y la orientación imprescindible brindada.

Al Dr. Enrique Rosendo Andrés: Por su generosa disposición al permitirme utilizar el horno de recocido de su laboratorio y por su orientación al ser mi sinodal de tesis.

Al Dr. Antonio Coyopol Solís: Por la orientación brindada al enseñarme el uso adecuado del horno de recocido, apoyo fundamental para la correcta realización de los experimentos.

A la Dra. Leticia Treviño Yarce: Por ser mis sinodal y por su esmerada revisión de la presente tesis para fortalecer la calidad de este trabajo.

A la Lic. Janina Santamaría: Por su amabilidad y formidable orientación en relación con todos los trámites correspondientes al posgrado.

A la Dra. Claudia y Dr. Joaquín: Por ser mis tutores y por sus recomendaciones esenciales que enriquecieron y perfeccionaron el contenido de este trabajo.

Al Ing. Jorge Lima Poblano: Por su constante apoyo en el mantenimiento del sistema HFCVD, asegurando su correcto funcionamiento y disponibilidad para la realización de los experimentos.

DEDICATORIAS

Con todo mi cariño, les dedico este trabajo

A Lupita y Arturo, mis queridos padres:

Por su amor incondicional, consejos, apoyo constante y por todos los sacrificios que han realizaron para brindarme la oportunidad de alcanzar esta meta. Gracias por siempre impulsarme a seguir adelante y por enseñarme, con su ejemplo el valor del esfuerzo.

Sin ustedes, este logro no habría sido posible.

A Margarita y Adrián, mis tíos:

Porque siempre me han acompañado en cada paso de mi vida y porque han sido la familia que ha estado a mi lado en todo momento. Gracias por su cariño, su apoyo incondicional y por creer en mí. Gracias por estar siempre presentes, por ser una guía, un ejemplo y un apoyo constante. Este logro también lleva una parte de ustedes y del amor con el que me han acompañado a lo largo de mi vida.

A Roberto:

Por tu apoyo incondicional, tu confianza y por acompañarme en cada etapa de mi vida. Gracias, hermano, por estar siempre a mi lado y por ser parte fundamental de este logro.

A Eduardo:

Por estar presente en cada momento, por tu apoyo incondicional, por tus palabras de aliento y por impulsarme a nunca rendirme. Tu compañía hizo este camino mucho más llevadero y este logro también lleva un poco de ti.

A Blu, Blusos, Simona (†), Heather (†), Yerri (†):

Porque sin saberlo, estuvieron presentes en este camino con su cariño, su lealtad y la alegría que siempre llevaron a mis días.

A Armando Búho, Chihiro, Denisse, Maricarmen, Majo, Mariana, Marlenne y Rolando:

Gracias por su compañía, por las risas, las palabras de aliento y por hacer que incluso los días más difíciles fueran más fáciles de sobrellevar.

A Dani, Jesús, Jxel, Litzy y Martín:

A mis compañeros de maestría, gracias por las conversaciones, las risas y ocurrencias que hicieron que esta etapa fuera más llevadero.

ÍNDICE

Resumen ..... *I*

Agradecimientos ..... *III*

Dedicatorias ..... *V*

Glosario de términos *1*

Introducción *3*

Justificación *5*

Objetivo general *7*

Objetivos específicos *7*

Referencias *8*

Capítulo 1 Marco teórico *10*

1.1 Fotónica del silicio **11**

1.2 Materiales relevantes en la fotónica del silicio **12**

1.2.1 Silicio 12

1.2.2 Dióxido de silicio (SiO_2) 13

1.2.3 Óxido de silicio rico en silicio (SRO o SiOx) 14

1.3 Mecanismos de emisión del SRO **16**

1.3.1 Confinamiento cuántico (QC) 16

1.3.2 Defectos puntuales 18

1.4 Modificación de la emisión en SRO mediante impurezas **20**

1.4.1 Itrio como impureza potencial 21

1.5 Técnicas para crecer SRO **22**

1.5.1 Depósito químico en fase vapor (CVD) 22

1.5.1.1 Mecanismo de crecimiento por CVD 23

1.5.1.2 Depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (HFCVD) 25

1.6 SBA-15 como fuente sólida mesoporosa para HFCVD **27**

1.6.1 Materiales porosos 27

1.6.2 Materiales mesoporosos 28

1.6.2.1 Sílices mesoporosas 28

1.6.2.2 Síntesis de sílices mesoporosos 30

1.6.3 Santa Bárbara Amorphous-15 (SBA-15) 30

1.6.3.1 Mecanismo de síntesis del SBA-15 32

1.6.3.2 Plurónico P123 como plantilla del SBA-15 35

1.6.4 Condiciones de síntesis del SBA-15 37
1.6.4.1 Concentración y temperatura del Plurónico P123 37
1.6.4.2 Tipo de ácido 37
1.6.4.3 pH de la solución 38
1.6.4.4 Temperatura de envejecimiento 38
1.6.4.5 Tiempo de envejecimiento 39
1.6.4.6 Lavado del SBA-15 39
1.6.4.7 Temperatura y tiempo de calcinado 40
Referencias Capítulo 1 ..... **41**
Capítulo 2 Desarrollo experimental *47*
2.1 Proceso de síntesis del SBA-15 ..... **48**
2.2 Proceso de impregnación del SBA-15 con itrio **50**
2.3 Conformado de pastillas Y/SBA-15 ..... **52**
2.4 Sistema HFCVD **53**
2.4.1 Limpieza del sistema HFCVD 55
2.5 Preparación de sustratos de silicio **56**
2.6 Crecimiento de películas de SRO/Y por HFCVD **57**
2.7 Recocido de las películas de SRO/Y **59**
2.8 Técnicas de caracterización **60**
2.8.1 Fotoluminiscencia (PL) 61
2.8.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) 63
2.8.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) 66
2.8.4 Elipsometría espectroscópica 68
Referencias Capítulo 2 ..... **70**
Capítulo 3 Resultados y discusión *72*
3.1 Caracterizaciones de polvos de SBA-15 e Y/SBA-15 ..... **74**
3.1.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) 75
3.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) 78
3.1.3 Fotoluminiscencia (PL) 82
3.2 Caracterizaciones de películas de SRO y SRO/Y **85**
3.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) 87
3.2.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) 93
3.2.2.1 FTIR de muestras sin recocido 93
3.2.2.2 FTIR de muestras con recocido 94
3.2.3 Elipsometría espectroscópica 98
3.2.4 Fotoluminiscencia (PL) 99
3.2.4.1 Películas de SRO a distintos tiempos de crecimiento 99
3.2.4.2 Películas de SRO/Y sin recocido 103

3.2.4.3 Películas de SRO/Y con recocido 108

Referencias Capítulo 3 110

Capítulo 4 Conclusiones 115

Capítulo 5 Trabajo a futuro 119

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Siglas	Significado
CVD	Depósito Químico en Fase Vapor (Chemical Vapor Deposition)
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
HFCVD	Depósito Químico de Vapor Asistido por Filamento Caliente (Hot Filament Chemical Vapor Deposition)
LPCVD	Depósito Químico de Vapor a Baja Presión (Low Pressure Chemical Vapor Deposition)
NBOHC	Centro Hueco de Oxígeno no Enlazado (Non-Bridging Oxygen Hole Center)
P123	Copolímero tribloque Plurónico P123 (PEO-PPO-PEO)
PECVD	Depósito Químico de Vapor Asistido por Plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)
PEO	Poli(óxido de etileno) (Poly(ethylene oxide))
PL	Fotoluminiscencia (Photoluminescence)
PPO	Poli(óxido de propileno) (Poly(propylene oxide))
PVD	Depósito Físico de Vapor (Physical Vapor Deposition)
QC	Confinamiento Cuántico (Quantum Confinement)
SBA-15	Material mesoporoso de sílice SBA-15 (Santa Barbara Amorphous-15)
Si-NCs	Nanocristales de Silicio (Silicon Nanocrystals)
Si-NPs	Nanopartículas de Silicio (Silicon Nanoparticles)
SRO	Óxido de Silicio Rico en Silicio (Silicon-Rich Oxide)
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy)
Y	Itrio

INTRODUCCIÓN

Es indudable que el avance de la tecnología está ligada fuertemente al desarrollo de dispositivos semiconductores, lo que hace necesario el estudio de nuevos materiales cuyas propiedades permitan obtener características superiores a las actuales.

Entre los materiales semiconductores existentes, el silicio representa uno de los más estudiados debido a sus propiedades físicas, químicas y electrónicas aunado a su gran abundancia en la naturaleza**.** No obstante, el silicio en bulto presenta la incapacidad de emitir luz eficientemente, por lo cual su uso en dispositivos optoelectrónicos se encuentra limitado [1–3].

Sin embargo, se ha demostrado que las nanopartículas o nanocristales de silicio (Si-Nps o Si-Ncs) emiten luz [3–6]. Por ello, existe un gran interés en el desarrollo de materiales que permitan el crecimiento controlado de estas nanoestructuras, con el fin de contribuir al desarrollo de materiales basados en silicio capaces de emitir luz eficientemente. En este contexto, se favorecería el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos tales como emisores de luz, amplificadores ópticos, guías de onda, moduladores, memorias y detectores [5,6], permitiendo la integración de estas funciones en un mismo chip o circuito, lo cual sigue siendo un desafío con la tecnología estándar actual [6].

Los materiales que permiten el crecimiento de Si-Nps o Si-Ncs son el óxido de silicio rico en silicio (SRO o SiO_x), el nitruro de silicio (SiN_x), el oxinitruro de silicio (SiN_xO_y) y el oxicarburo de silicio (SiC_xO_y) [2–8]. Mismos que han despertado el interés científico por el potencial de desarrollar dispositivos optoelectrónicos basados en silicio como una opción de menor costo, mayor sostenibilidad, compatibilidad con la tecnología CMOS, [1,9,10] así como por la posibilidad de modificar su intensidad y longitud de onda de emisión para lograr obtener luminiscencia eficientemente en la región visible, lo cual es posible al añadir impurezas en el material [3,11–14].

Por ello se propone utilizar SRO como matriz huésped debido a su potencial para formar Si-Ncs así como por su estabilidad mecánica y química superiores a los otros materiales. Asimismo se plantea su impurificación con itrio (Y), ya que previamente se ha demostrado que es capaz de modificar la emisión al pasivar enlaces sueltos e inducir defectos radiativos [15–17].

De esta manera, esta investigación se centra en fabricar películas de SRO impurificadas con itrio (SRO/Y) mediante la técnica HFCVD y analizar sus propiedades estructurales, químicas y ópticas, con el fin de conocer el efecto de este sobre la matriz de SRO.

JUSTIFICACIÓN

La incansable búsqueda de modificar las propiedades ópticas de materiales basados en silicio, como el SRO, ha dirigido a la investigación a evaluar la incorporación de distintas impurezas, lo cual ha proporcionado resultados satisfactorios [11–14]. Debido a lo anterior en este trabajo se propuso investigar el efecto de la impurificación con Y en películas de SRO depositadas sobre silicio empleando la técnica de HFCVD, la cual brinda un crecimiento con tiempos de depósito cortos en las condiciones estudiadas.

Hasta donde se tiene conocimiento y de acuerdo con la búsqueda bibliográfica realizada no se han reportado trabajos previos sobre el crecimiento de películas de SRO impurificadas con itrio (SRO/Y) así como tampoco el uso de una fuente sólida de SBA-15 impregnado con Y como fuente de átomos de silicio, oxígeno e itrio durante el crecimiento mediante HFCVD. El SBA-15 destaca por su estructura mesoporosa ordenada y su elevada estabilidad térmica y mecánica, características que permiten su empleo como soporte para la incorporación de diversas especies químicas [18].

A diferencia de materiales convencionales, como el cuarzo o el silicio poroso, el SBA-15 como fuente sólida permite incorporar especies químicas en su interior y de esta manera ofrece un medio eficaz para introducir impurezas durante el crecimiento de las películas de SRO [13]. Gracias a los grupos silanol que contiene podría facilitarse el anclaje del itrio [19], lo cual es beneficioso durante el crecimiento de las películas ya que así el metal puede permanecer retenido y protegido por la estructura frente a las altas temperaturas de depósito así como de las condiciones de vacío. Así se evita que su evaporación ocurra antes de la formación de la película de SRO, lo que permite crecer la película e impurificarla posteriormente con Y [13].

El empleo de Y/SBA-15 como fuente sólida para el crecimiento de películas de SRO/Y podría contribuir a reducir los costos asociados a su producción. No obstante, la evaluación de su viabilidad a mayor escala requiere estudios

adicionales de reproducibilidad, uniformidad sobre el área de depósito, seguridad, vida útil de la fuente y balance energético.

OBJETIVO GENERAL

Depositar películas de SRO impurificadas con itrio mediante HFCVD empleando el material Y/SBA-15 como fuente sólida, y evaluar el efecto de la carga nominal de Y mediante caracterizaciones de las películas sin y con recocido.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar el material mesoporoso SBA-15.
2. Incorporar itrio en el SBA-15 mediante impregnación húmeda post-síntesis para obtener el material Y/SBA-15.
3. Caracterizar química, estructural y ópticamente los materiales SBA-15 e Y/SBA-15 mediante FTIR, TEM y PL.
4. Depositar las películas de SRO sin e impurificadas con Y por la técnica HFCVD utilizando SBA-15 como fuente sólida.
5. Caracterizar química, estructural, composicional y ópticamente las películas de SRO sin e impurificadas con itrio mediante FTIR, TEM, EDS y PL.
6. Tratar térmicamente a 1050°C las películas impurificadas con itrio.
7. Caracterizar química y ópticamente a las películas impurificadas con itrio recocidas mediante FTIR y PL.

REFERENCIAS

1. Morales-Sánchez A, Cardona-Castro MA, Licea-Jiménez L, Palacios-Huerta L, Coyopol A, Pérez-García SA, et al. Study of the Effect of Nitric Acid in Electrochemically Synthesized Silicon Nanocrystals: Tunability of Bright and Uniform Photoluminescence. Nanomaterials. 10 de junio de 2022;12(12):2015. doi:10.3390/nano12122015

2. Alarcón-Salazar J, López-Estopier R, Quiroga-González E, Morales-Sánchez A, Pedraza-Chávez J, Zaldívar-Huerta IE, et al. Silicon-Rich Oxide Obtained by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition to Develop Silicon Light Sources. En: Neralla S, editor. Chemical Vapor Deposition - Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices [Internet]. InTech; 2016

3. Coyopol-Solis A, Díaz-Becerril T, García-Salgado G, Cabañas-Tay SA, Palacios-Huerta L, Morales-Sánchez A. Synthesis and Luminescent Properties of Silicon Nanocrystals. En: Simonescu CM, editor. Nanocrystals and Nanostructures [Internet]. InTech; 2018

4. Rodríguez JA, Vásquez-Agustín MA, Morales-Sánchez A, Aceves-Mijares M. Emission Mechanisms of Si Nanocrystals and Defects in SiO_2 Materials. Phuruangrat A, editor. J Nanomater. enero de 2014;2014(1):409482. doi:10.1155/2014/409482

5. Aceves-Mijares M, González-Fernández AA, López-Estopier R, Luna-López A, Berman-Mendoza D, Morales A, et al. On the Origin of Light Emission in Silicon Rich Oxide Obtained by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition. Singh J, editor. J Nanomater. enero de 2012;2012(1):890701. doi:10.1155/2012/890701

6. Nikitin T, Khriachtchev L. Optical and Structural Properties of Si Nanocrystals in SiO2 Films. Nanomaterials. 22 de abril de 2015;5(2):614-55. doi:10.3390/nano5020614

7. Lee K, Hong W, Hwang J, Lee Y, No K. P-93: Silicon Nanocrystals Embedded in Silicon-rich Silicon Nitride Films for Application of Light Emitting Diodes in Flexible Display. SID Symp Dig Tech Pap. mayo de 2010;41(1):1595-8. doi:10.1889/1.3500031

8. Ribeiro M, Pereyra I, Alayo MI. Silicon rich silicon oxynitride films for photoluminescence applications. Thin Solid Films. febrero de 2003;426(1-2):200-4. doi:10.1016/S0040-6090(03)00008-7

9. Zatryb G, Podhorodecki A, Misiewicz J, Cardin J, Gourbilleau F. Correlation between matrix structural order and compressive stress exerted on silicon nanocrystals embedded in silicon-rich silicon oxide. Nanoscale Res Lett. diciembre de 2013;8(1):40. doi:10.1186/1556-276X-8-40

10. López JAL, López JC, Valerdi DEV, Salgado GG, Díaz-Becerril T, Pedraza AP, et al. Morphological, compositional, structural, and optical properties of Si-nc embedded in SiO x films. Nanoscale Res Lett. diciembre de 2012;7(1):604. doi:10.1186/1556-276X-7-604

11. Salazar-Gómez W. Preparación y caracterización óptico – estructural de SiOC impurificado con erbio por la técnica HWCVD usando SBA-15 [Tesis]. [Puebla, México]: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla; 2021.

12. Pedraza-Chan, I. Preparación y caracterización de peliculas de SiOC:Eu para su posible aplicación en dispositivos electroluminiscentes. [Tesis]. [Puebla, México]: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla; 2021.

13. Diaz Tapia D, Morales Ruiz C, Galeazzi Isasmendi R, Pérez Ladrón De Guevara H, Portillo R, Romano Trujillo R, et al. Blue-Shifting Photoluminescence in HFCVD-Deposited Tin-Doped SRO Films. Eur J Eng Technol Res. 30 de enero de 2025;10(1):26-32. doi:10.24018/ejeng.2025.10.1.3225

14. Seo SY, Cho KS, Shin JH. Intense blue–white luminescence from carbon-doped silicon-rich silicon oxide. Appl Phys Lett. 2 de febrero de 2004;84(5):717-9. doi:10.1063/1.1645989

15. Li, X. et al. Study on photoluminescence of porous silicon doped with rare earth element yttrium. J Funct Mater. 2008;39(7):1110-4.

16. Zhang , J. et al. Photoluminescence Properties of Y Doped Si Nanowires. Spectrosc Spectr Anal. 2017;37(5):1357. doi:10.3964/j.issn.1000-0593(2017)05-1357-06

17. Derbali L, El Whibi S, Zarroug A, Bertomeu J, Ezzaouia H. Yttrium oxide passivation of porous silicon nanostructures for improved photoluminescence and optoelectronic properties. J Mater Sci Mater Electron. abril de 2018;29(7):5738-45. doi:10.1007/s10854-018-8544-z

18. Basso AM, Nicola BP, Bernardo-Gusmão K, Pergher SBC. Tunable Effect of the Calcination of the Silanol Groups of KIT-6 and SBA-15 Mesoporous Materials. Appl Sci. 2 de febrero de 2020;10(3):970. doi:10.3390/app10030970

19. Ojeda-López R, Pérez-Hermosillo IJ, Marcos Esparza-Schulz J, Cervantes-Uribe A, Domínguez-Ortiz A. SBA-15 materials: calcination temperature influence on textural properties and total silanol ratio. Adsorption. noviembre de 2015;21(8):659-69. doi:10.1007/s10450-015-9716-2

20. Juárez-Serrano N, Berenguer D, Martínez-Castellanos I, Blasco I, Beltrán M, Marcilla A. Effect of Reaction Time and Hydrothermal Treatment Time on the Textural Properties of SBA-15 Synthesized Using Sodium Silicate as a Silica Source and Its Efficiency for Reducing Tobacco Smoke Toxicity. Catalysts. 30 de junio de 2021;11(7):808. doi:10.3390/catal11070808

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1 Fotónica del silicio

La fotónica del silicio se puede definir como la tecnología capaz de generar, orientar, procesar, detectar y modular la luz mediante dispositivos fabricados de materiales basados en silicio como el óxido de silicio rico en silicio (SiO_x o SRO), el nitruro de silicio (SiN_x), el oxinitruro de silicio (SiN_xO_y), el silicio-Germanio (GeSi) y el oxicarburo de silicio (SiC_xO_y)[1–4].

Dicha tecnología implica un gran reto científico debido a las deficientes propiedades ópticas del silicio, lo cual se aborda en la sección 1.2.1. Pese a ello, el desarrollo de la fotónica del silicio es de interés debido a la posible integración de diversos componentes funcionales sobre una misma plataforma, abriendo la posibilidad de reducir un sistema óptico al tamaño de un chip a escala micro y nanométrica [4,5] (Figura 1.1).

Otra bondad de la fotónica del silicio es su compatibilidad con procesos CMOS (Complementary metal–oxide–semiconductor), lo que facilita su integración optoelectrónica y producción a nivel industrial con una reducción en los costos [4–8]. Siendo evidente que el avance de la fotónica del silicio puede potenciar el desarrollo de la industria fotónica y optoelectrónica. Por lo que el desarrollo de materiales basados en silicio resulta fundamental para ampliar las capacidades de la fotónica del silicio.

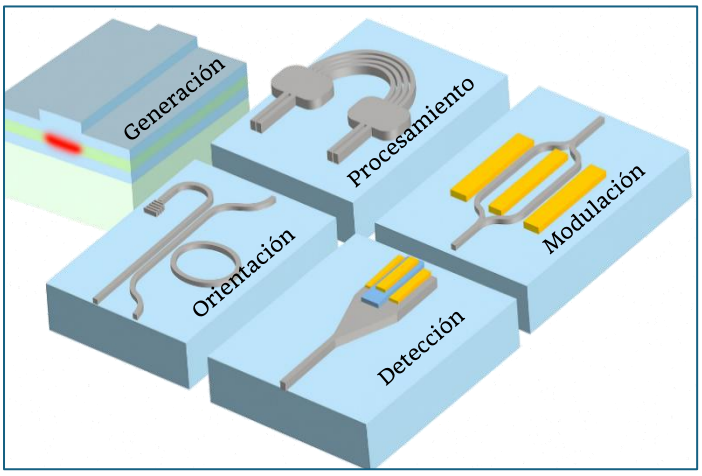


Figura 1.1. Esquema representativo de los elementos que conforman la fotónica del silicio, cuya integración en un mismo componente resulta deseable para el desarrollo de dispositivos fotónicos avanzados [1].

1.2 Materiales relevantes en la fotónica del silicio

1.2.1 Silicio

El silicio (Si) es el segundo elemento más abundante en la Tierra y el séptimo en el universo [9,10]. Sin embargo, en la naturaleza se encuentra en forma de sílice (SiO_2) o silicatos ($X_a(SiO_4)_b$) debido a su alta reactividad y afinidad con el oxígeno [10]. Para obtener silicio puro es necesario llevar a cabo procesos de separación y purificación que permitan aislarlo de dichos compuestos.

El silicio puede cristalizar en una red cúbica centrada en las caras (FCC) con una base de dos átomos en (0,0,0) y (1/4,1/4,1/4) (Figura 1.2). El enlace que presenta es covalente con un parámetro de red de 0.543 nm [11].

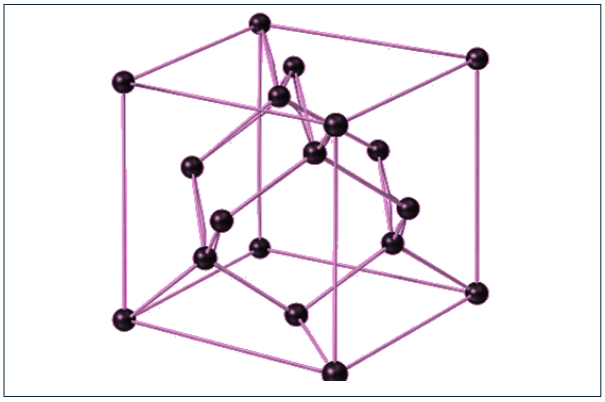


Figura 1.2. Estructura del silicio cristalino [12].

Su banda prohibida de energía es de 1.12 eV [13], siendo indirecta debido a que máximo de la banda de valencia no coincide con el mínimo de la banda de conducción, como se observa en la Figura 1.3. Por ello, las recombinaciones electrón-hueco ocurren con asistencia de fonones (vibraciones de la red cristalina), necesario para la conservación de momento cristalino. Lo anterior ocasiona que una casi nula fracción de recombinaciones puedan producir emisión en el infrarrojo [14,15].

Por lo cual, el silicio no es un material propicio para emitir luz. Por lo que su uso en dispositivos optoelectrónicos queda limitado, sin embargo, es posible obtener emisión de materiales basados en Si, como se describe en las siguientes secciones.

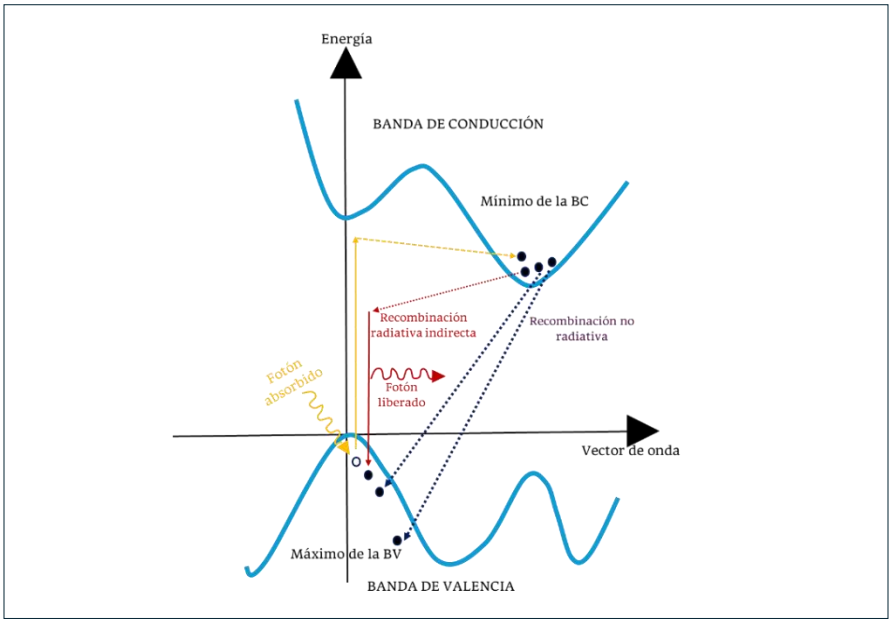


Figura 1.3. Diagrama de bandas del silicio cristalino que ilustra su banda prohibida indirecta [7].

Las propiedades eléctricas y térmicas del silicio, lo han convertido en el material semiconductor con la tecnología más avanzada, de bajo costo y sustentable, permitiéndole ser la base de la industria electrónica, microelectrónica y computacional [15].

Hoy en día diferentes dispositivos semiconductores están fabricados de silicio como las celdas solares, fotodiodos, transistores [9,14]. Además se siguen explorando alternativas para lograr su uso en dispositivos optoelectrónicos [9].

1.2.2 Dióxido de silicio (SiO_2)

El dióxido de silicio (SiO_2) es un compuesto presente en rocas, arena, cuarzo y ciertos minerales, por lo cual es evidente su abundancia en la naturaleza [16]. Este presenta una estructura tetraédrica donde cada átomo de silicio está enlazado a cuatro átomos de oxígeno, pero como los tetraedros comparten entre sí los átomos de oxígeno de sus vértices, la relación estequiométrica en si es de un átomo de silicio por cada dos átomos de oxígeno (Figura 1.4). Debido a lo anterior, su fórmula química es SiO_2 [17].

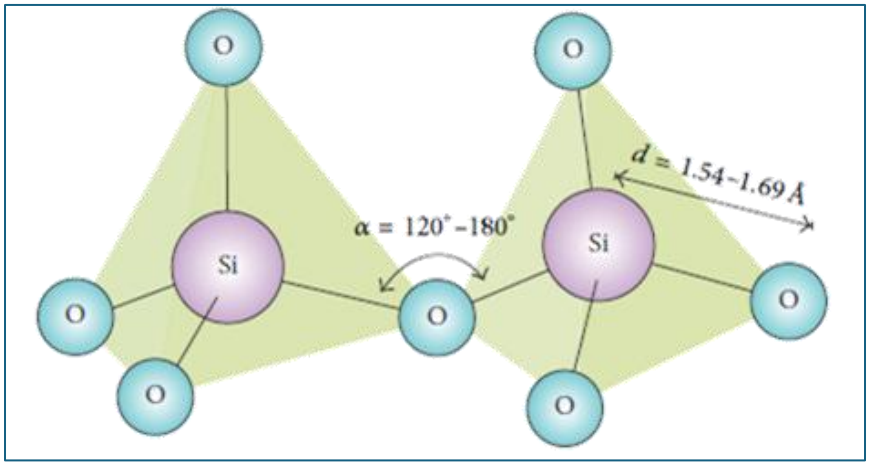


Figura 1.4. Representación ideal del SiO_2, donde se observa que el oxígeno es compartido por dos silicios [3].

El SiO_2 es conocido comúnmente como sílice y puede presentarse en forma amorfa o cristalina, denominada cuarzo[16,17].

La sílice amorfa presenta comportamiento dieléctrico, buena estabilidad mecánica y térmica. Así como también presenta elasticidad, conductividad térmica, resistencia a la corrosión, transparencia, banda prohibida ajustable, alta estabilidad química y baja contracción. Además, al formar una película sobre silicio, brinda una buena calidad en la interfaz debido a su alta adhesión [16–19].

Asimismo este material puede fungir como matriz para el crecimiento de nanopartículas de silicio (Si-Nps) o nanocristales de silicio (Si-Ncs), los cuales han mostrado una luminiscencia intensa y estable [20].

1.2.3 Óxido de silicio rico en silicio (SRO o SiOx)

El óxido de silicio rico en silicio (SRO o SiO_x) es un material basado en SiO_2 que se caracteriza por presentar un exceso de silicio en su estructura. Como consecuencia de dicho exceso, es posible la formación de óxidos fuera de estequiometria (SiO_x, x<2), Si-Nps o Si-Ncs dispersas en SiO_2 [21–24]. Debido a lo anterior, el material puede exhibir coexistencia de fases en la matriz de SiO_2 [25].

Las Si-Nps o Si-Ncs restringen a los portadores de carga en dominios nanométricos favoreciendo efectos de confinamiento cuántico y junto con los defectos radiativos son los responsables de la emisión de luz en el material [3].

Según tendencias reportadas, cuando el SRO presenta un exceso de silicio inferior al 1%, este se comporta como un óxido no estequiométrico, perdiendo así su capacidad de emisión al no presentar suficientes centros de emisión [26]. Asimismo, en películas con un exceso de silicio del 1 al 5% atómico se formaron Si-Nps mayormente amorfos con diferentes estados de oxidación (Si^0, Si^{1+}, Si^{2+}, Si^{3+}, Si^{4+}) [2,3,22]. Mientras que SRO de entre 5 y 7% atómico de exceso de silicio exhibieron la mayor emisión en comparación con cualquier otro intervalo reportado, atribuido a una combinación en conjunto de mecanismos de emisión por defectos radiativos y confinamiento cuántico [22,26]. Al exceder el 10% atómico, se reportó mayormente la formación Si-Ncs [3,22].

Es destacable que la densidad de Si-Ncs en el material puede aumentar conforme se incrementa gradualmente el exceso de silicio, sin embargo, la emisión se reduce debido a la disminución de defectos radiativos así como al hecho de que el silicio empieza a comportarse como silicio en bulto debido al aumento de diámetro de los Si-Ncs, con lo cual se pierde el efecto de confinamiento cuántico [22,27]. Como efecto contrario, la conductividad en el SRO aumenta con una mayor cantidad de Si-Ncs [2,26].

Por lo cual es evidente que el exceso de silicio es un parámetro que además de modificar propiedades ópticas, también influye directamente en las propiedades morfológicas, estructurales y composicionales del material [22,23,28]. No obstante, el contenido de oxígeno también puede modificar dichas propiedades, impactando además en el coeficiente de absorción, energía de banda prohibida , coeficiente de refracción y conductividad [29].

El SRO es compatible con la tecnología del silicio y representa una alternativa a la incapacidad del silicio en bulto de emitir luz eficientemente, razón por la cual se considera un material prometedor en el área de la optoelectrónica [22,27,30]. Además

presenta una considerable estabilidad química y mecánica, lo que potencia su aplicación en celdas solares tándem, LEDs o láseres basados en silicio [23,31,32].

Para comprender el origen de las propiedades luminiscentes del SRO, es necesario analizar los mecanismos de emisión involucrados.

1.3 Mecanismos de emisión del SRO

En 1990, mediante la técnica de electrograbado, Leigh Canham demostró que el silicio cuando es reducido a dimensiones nanométricas puede producir luminiscencia estable e intensa a temperatura ambiente. En sistemas como el SRO, donde existen Si-Nps embebidas en una matriz de SiO_2, se observan mecanismos de emisión análogos. Desde entonces se ha buscado explicar la razón de la emisión de luz, por lo que se han propuesto principalmente dos mecanismos: confinamiento cuántico (QC) y defectos radiativos [20].

No obstante aunque los mecanismos que dan lugar a la emisión no son comprendidos totalmente, hoy en día se acepta que la emisión total involucra ambos mecanismos y que uno llega a ser el mecanismo dominante [3,33].

1.3.1 Confinamiento cuántico (QC)

Es un fenómeno por el cual las propiedades electrónicas de un material se modifican cuando sus dimensiones se reducen a la escala nanométrica. Es entonces cuando los portadores (pares electrón-hueco y/o excitones) quedan confinados, es decir, su movimiento queda restringido por los bordes de la estructura nanométrica y pierden la libertad que tendrían en un material en bulto. Lo que conduce a la formación de niveles de energía discretos, tal como lo predice el modelo de una partícula confinada en un pozo de potencial finito. Esto implica que los portadores ya no pueden adoptar un continuo de energías, como sucede en los materiales en bulto donde existen bandas de energía cuasi-continuas, sino que ahora únicamente pueden tomar niveles energéticos bien definidos [3,17].

En particular, el QC se manifiesta solamente cuando el tamaño de la nanopartícula es menor que el radio excitónico de Bohr, definido como la distancia promedio entre

el electrón y el hueco que forman un excitón. En ese régimen, el movimiento de los portadores queda fuertemente restringido por los límites de la nanoestructura. Como resultado, la banda prohibida se incrementa ya que el mínimo de la banda de conducción se desplaza hacia mayores energías, mientras que el máximo de la de valencia se desplaza hacia menores. De esta manera el QC puede favorecer la recombinación radiativa, ya que el tamaño reducido de los Si-Ncs previene que los portadores se difundan hacia centros de recombinación no radiativa [33,34]. Sin embargo, la eficiencia de dicha recombinación depende también de factores adicionales como la química superficial, la presencia de defectos y el grado de pasivación de los Si-Ncs[35].

Así mismo, la reducción de tamaño de partícula incrementa el traslape entre las funciones de onda del electrón y del hueco, elevando la probabilidad de recombinación radiativa y la intensidad de la emisión[33]. Aunado a esto, debido al principio de incertidumbre, se permite que los portadores adopten un rango amplio de valores de momento, favoreciendo igualmente a la recombinación radiativa sin asistencia fonónica [3].

Este fenómeno permite la modulación de la banda de energía prohibida, con lo cual se obtiene emisión en diferentes longitudes de onda mediante la modificación del tamaño de nanopartícula. Existe una relación inversa entre la energía de banda prohibida y el tamaño de la nanopartícula, es decir la energía de banda prohibida aumenta conforme disminuye el tamaño de la nanopartícula, lo que provoca un desplazamiento de la emisión desde el infrarrojo hacia la región azul [36] (Figura 1.5). Lo anterior puede expresarse mediante la ecuación 1.1 que refleja la dependencia directa de la dimensión de la nanopartícula con la banda prohibida [3]:

$$E_g(eV) = 1.12\ eV + \frac{3.73}{d(nm)^{1.39}} \qquad \textbf{ECUACIÓN 1.1}$$

Donde E_g es la banda prohibida de energía de la nanopartícula, E_{g0} es la del silicio en bulto y d es el diámetro de la nanopartícula. Es notorio que la emisión disminuirá

a medida que los Si-Ncs aumenten de tamaño, debido a que se acercan más al comportamiento del silicio en bulto [37].

En el caso del silicio, se observa QC solamente cuando las nanopartículas presentan diámetros inferiores a su radio excitónico de Bohr (~4.3–5 nm)[20,33]. Gracias a eso la banda de energía prohibida puede incrementarse desde 1.2 eV, su valor en bulto, hasta 3 eV, permitiendo la transición de emisión infrarroja hacia la región visible [36].

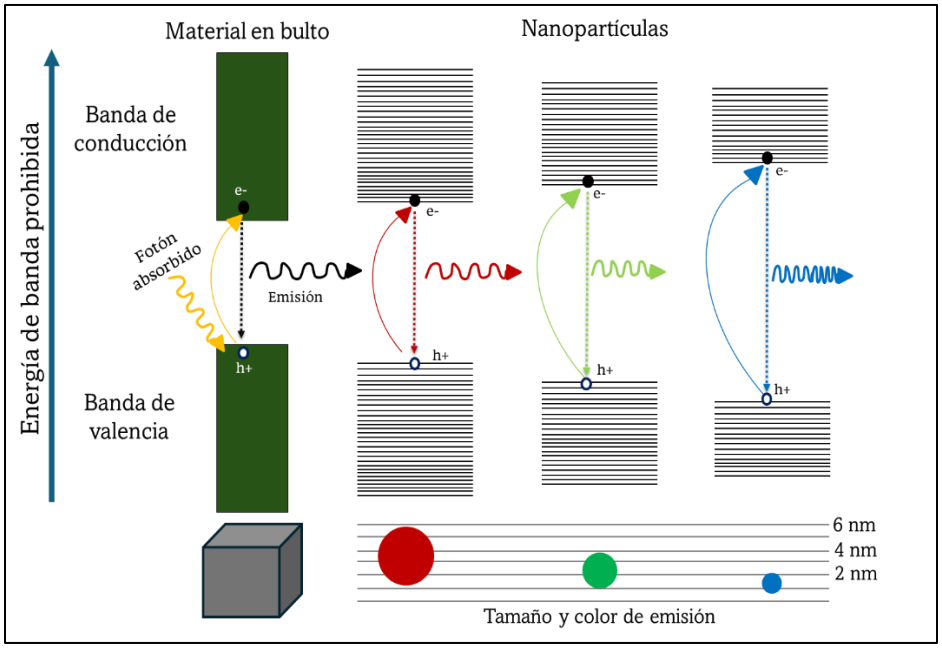


Figura 1.5. Relación inversa entre el tamaño de la nanopartícula y la energía de banda prohibida. A medida que el tamaño de la nanopartícula disminuye, el espacio entre los niveles energéticos aumenta y como resultado la emisión se desplaza hacia longitudes de onda más cortas [33].

1.3.2 Defectos puntuales

Durante el crecimiento del SRO se forman defectos en la región circundante de las Si-Nps o Si-Ncs. Dichos defectos son de especial interés ya que son considerados como los defectos radiativos del material (Figura 1.6). Estos defectos introducen niveles energéticos dentro de la banda prohibida y por lo tanto actúan como centros de recombinación radiativa, potenciando la emisión [33].

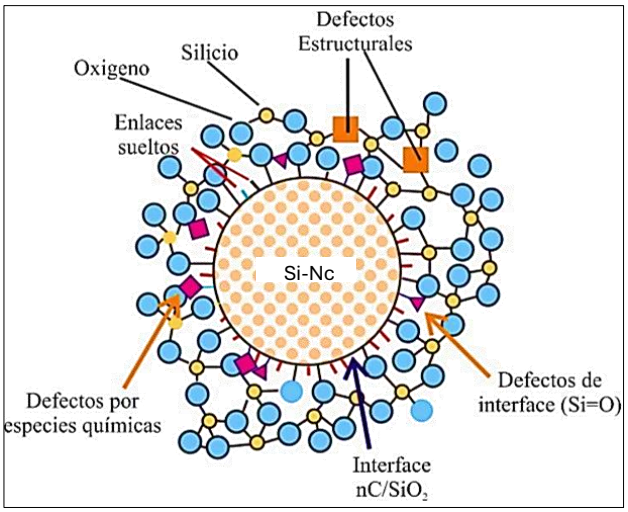


Figura 1.6. Representación de un Si-Nc en una matriz de SiO_2 con defectos asociados [33].

Los defectos puntuales conocidos por contribuir a la emisión son: Centro E', silicio con coordinación doble, vacancias de oxígeno neutras, centro hueco de oxígeno no enlazado (nonbridging oxygen hole center o NBOHC) y enlaces peroxi [3,36].

La estructura del Centro E´ es un electrón desapareado de un átomo de silicio coordinado a tres oxígenos ($\equiv Si\bullet$). En el silicio con coordinación doble existen dos electrones del átomo de silicio apareados en el mismo orbital $(O - \ddot{S}i - O)$. Por su parte, el NBOHC está formado por un oxígeno que tiene un electrón desapareado ($\equiv Si\text{-}O\bullet$). Mientras que una vacancia neutra de oxígeno se forma cuando dos átomos de silicio se unen directamente $(Si{-}Si)$ y los enlaces peroxi poseen dos oxígenos unidos directamente $(\equiv Si{-}O{-}O{-}Si\equiv)$ [3,36]. En la Figura 1.7 se muestran esquemáticamente los defectos.

Los defectos localizados en la interfaz Si/SiO_2 o en regiones ricas en silicio presentan una mayor probabilidad de participar en procesos radiativos, asociado a la presencia de portadores atrapados (electrones o excitones) en estados localizados debido al tamaño reducido de las partículas [3].

Por el contrario, los defectos localizados en la matriz de SiO_2 presentan una contribución poco probable a la emisión total debido a que su banda prohibida es de alrededor de 8 eV, lo cual dificulta su participación en procesos radiativos [33].

Adicionalmente se ha reportado que los óxidos no estequiométricos (SiO_x) circundantes a las Si-Nps o Si-Ncs pueden favorecer la emisión de luz debido a que su banda prohibida posee un valor <4 *eV* [33].

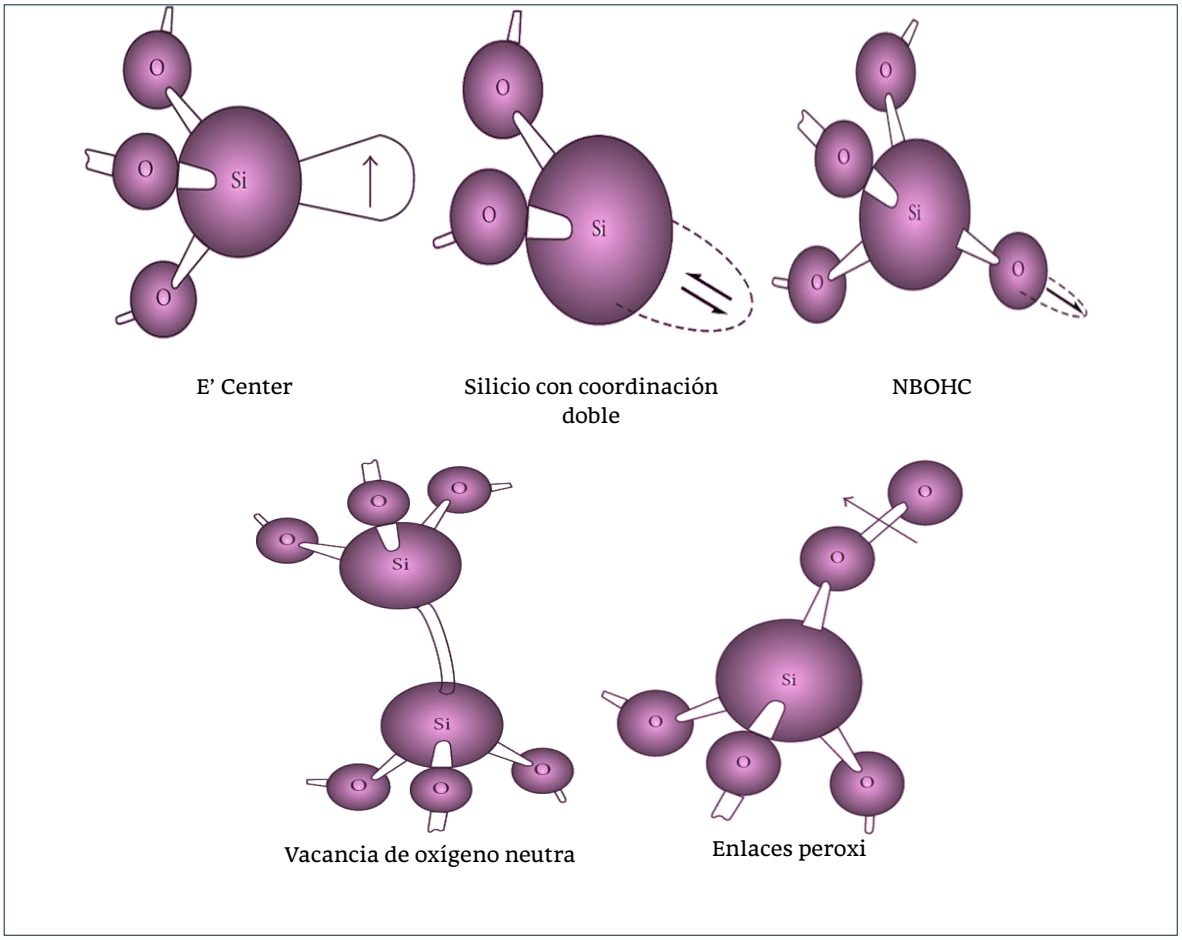


Figura 1.7. Representación esquemática de los defectos superficiales en la interfaz Si-Nc/SiO_2 [3].

1.4 Modificación de la emisión en SRO mediante impurezas

Las propiedades ópticas del SRO no solo pueden modificarse al variar el tamaño de las Si-Nps sino también mediante la incorporación de impurezas, definidas como átomos o moléculas ajenas a la composición química propia del material, las cuales pueden influir en la intensidad así como en la longitud de onda de emisión [29,38].

Se han incorporado distintas impurezas en el SRO de forma independiente con el fin de estudiar su emisión, entre ellas Carbono (C), Estaño (Sn), Aluminio (Al), Oro (Au), Níquel (Ni), Boro (B) y Fósforo (P) así como tierras raras activas ópticamente

como Neodimio (Nd), Terbio (Tb) y Europio (Eu), mostrando una modificación, en mayor o menor medida, de en las propiedades ópticas del material [32,35,38–45].

1.4.1 Itrio como impureza potencial

No existen reportes previos de impurificación de SRO con itrio. Sin embargo se ha utilizado para modificar las propiedades ópticas y estructurales en otros materiales. Es importante señalar que el Y^{3+} no presenta transiciones electrónicas 4f como otros iones de tierras raras, por lo cual no puede ser un centro luminiscente. Por ello, los efectos del itrio sobre las propiedades ópticas pueden producirse de manera indirecta, es decir, mediante posibles modificaciones en la estructura, defectos o pasivación superficial.

Por ejemplo, en materiales basados en silicio como el silicio poroso, se observó que su incorporación incrementó la intensidad de emisión debido a la pasivación de los enlaces sueltos de los Si-Ncs, gracias a que los iones de itrio (Y^{3+}) fueron capaces de enlazarse a estos. Como resultado, se redujo la recombinación no radiativa, lo que generó un aumento en la intensidad de emisión. Adicionalmente, se reportó la formación de una capa de Y_2O_3 alrededor del Si-Nc, la cual resulta ser beneficiosa al prevenir la oxidación de los Si-Ncs ya que impide que el oxígeno del ambiente reaccione con estos [46].

En el sulfuro de zinc (ZnS), se reportó que el Y^{3+} actuó como agente de recubrimiento superficial de las nanopartículas. Como resultado, la emisión en 360-370 nm se amplificó siete veces [47]. En otro estudio del ZnS, se reportó que al añadir Y se dio lugar a emisiones de nivel profundo y una intensificación de la emisión en la región ultravioleta. Esto se atribuye a que los nanocristales de ZnS absorben la energía de excitación y la transfieren a los centros luminiscentes relacionados con los iones Y^{3+} [48].

En la perovskita $SrTiO_3$ dopada con itrio, se reportó una disminución de la banda prohibida y una emisión muy intensa en 389 nm, lo cual se atribuyó a defectos de oxígeno adicionales en la estructura por la acción del Y [49].

Finalmente, en ZnO, la incorporación de itrio también demostró ser efectiva para modificar sus propiedades ópticas, además de mejorar la estabilidad de las nanopartículas[48].

Debido a lo anterior, se considera al itrio como una impureza con potencial para modificar las propiedades ópticas de los materiales mediante cambios estructurales, formación o modificación de defectos y pasivación superficial. Sin embargo al no existir reportes previos de SRO impurificado con Y, no es posible establecer a priori el mecanismo mediante el cual el itrio puede modificar la emisión luminiscente del SRO.

1.5 Técnicas para crecer SRO

Una vez descritas las propiedades y mecanismos de emisión del SRO, es necesario abordar las técnicas que permiten su obtención en forma de películas.

El crecimiento del SRO es posible mediante técnicas de Depósito Físico de Vapor (Physical Vapor Deposition o PVD) así como por técnicas de Depósito Químico en Fase Vapor (Chemical Vapor Deposition o CVD).

Mediante técnicas de PVD se ha reportado el uso de pulverización catódica (sputtering) y depósito por láser pulsado (PLD) [27]. Mientras que mediante CVD se ha reportado el uso de vapor químico a baja presión (LPCVD), depósito de vapor químico asistido por plasma (PECVD), y depósito de vapor químico asistido por filamento caliente (HFCVD) [3,23,29].

Adicionalmente también se ha reportado crecimiento de películas de SRO mediante implantación de iones de silicio en SiO_2 y sol-gel [8,25].

1.5.1 Depósito químico en fase vapor (CVD)

Es un proceso en el cual los precursores son llevados hacia el sustrato en estado gaseoso para llevar a cabo una reacción química sobre el sustrato y obtener una película sólida [50]. Las especies depositadas sobre el sustrato pueden ser átomos, moléculas o una combinación de las anteriores, las cuales se adsorben, reaccionan y se incorporan, dando lugar al crecimiento de una película con propiedades estructurales y químicas específicas [51].

La técnica de CVD no se trata de una técnica reciente ya que existen registros de su existencia desde la década de 1880 cuando Powell, Oxley y Blocher emplearon por primera vez procesos de CVD para fabricar filamentos recubiertos con carbón y metal. Posteriormente se fueron desarrollando lentamente hasta que en 1960 se introdujeron en la fabricación películas delgadas semiconductoras [51,52].

Hoy en día, CVD es ampliamente utilizado debido a su versatilidad, permitiendo producir una gran basta cantidad materiales, incluyendo metales y compuestos no metálicos tales como carbono, silicio, nitruros, óxidos y carburos [52].

A diferencia de diversos procesos PVD, en CVD el proceso no está restringido a una transferencia directa desde la fuente hacia el sustrato, lo que permite obtener configuraciones tridimensionales complejas de manera relativamente sencillas. Además, la velocidad de depósito es elevada, y es posible obtener tanto películas delgadas como gruesas, lo que en algunos casos vuelve más económico su uso frente a PVD. Otra ventaja importante es que no se requiere altas condiciones de vacío y permite introducir variaciones en el proceso según las necesidades del material o del sistema [52].

Sin embargo, presenta desventajas destacables como el hecho de que la composición y la estructura no puede ser predichas de manera exacta, además de que para su correcta operación se necesitan temperaturas por arriba de los 600 °C, lo cual puede llegar a afectar la estabilidad del sustrato. A su vez, los precursores gaseosos suelen ser peligrosos debido a su toxicidad, por lo cual se debe de tener precaución al realizar depósitos [51,52].

Es relevante destacar las técnicas como LPCVD, PECVD y HFCVD para el crecimiento de películas de SRO pueden generar defectos estructurales que favorecen la emisión de luz [8].

1.5.1.1 Mecanismo de crecimiento por CVD

El mecanismo de crecimiento por CVD conlleva diferentes etapas, que se pueden dividir en: adsorción, difusión, reacciones químicas, nucleación y crecimiento (Figura 1.8).

Se define como adsorción al proceso mediante el cual las especies reactivas provenientes de la fase gaseosa se fijan al sustrato mediante la formación de enlaces químicos. Este proceso depende de las características energéticas y térmicas de la superficie del sustrato. Tras la adsorción, las especies pueden difundirse a través de la superficie del sustrato con el fin de encontrar sitios favorables energéticamente mientras experimentan reacciones químicas.

Cuando las reacciones ocurren sobre la superficie del sustrato, se denominan reacciones heterogéneas (Figura 1.8 a) y la difusión se da de manera uniforme dando como resultado películas homogéneas . En cambio se denominan reacciones homogéneas (Figura 1.8 b), si los precursores reaccionan previo a llegar al sustrato y la nucleación de partículas se da en fase gaseosa por lo que se obtienen películas rugosas y polvos.

Posteriormente a la difusión ocurre la nucleación, proceso en el cual se forman clústeres o núcleos estables sobre el sustrato hasta alcanzar un tamaño crítico. Esta es responsable directa de la calidad de la película final debido a que la suma de todas las nucleaciones conlleva al crecimiento de la película.
Simultáneamente durante el proceso, se generan subproductos, los cuales deben ser removidos del reactor para preservar la calidad de las películas, siendo así necesario un buen sistema de arrastre.

Debido a lo anterior, se resalta la importancia de una mayor cantidad de reacciones heterogéneas y reducir las reacciones homogéneas, lo cual puede controlarse mediante un flujo adecuado de los precursores y una presión baja. Además las reacciones químicas determinan la velocidad de crecimiento, la composición y propiedades estructurales de la película [51,53].

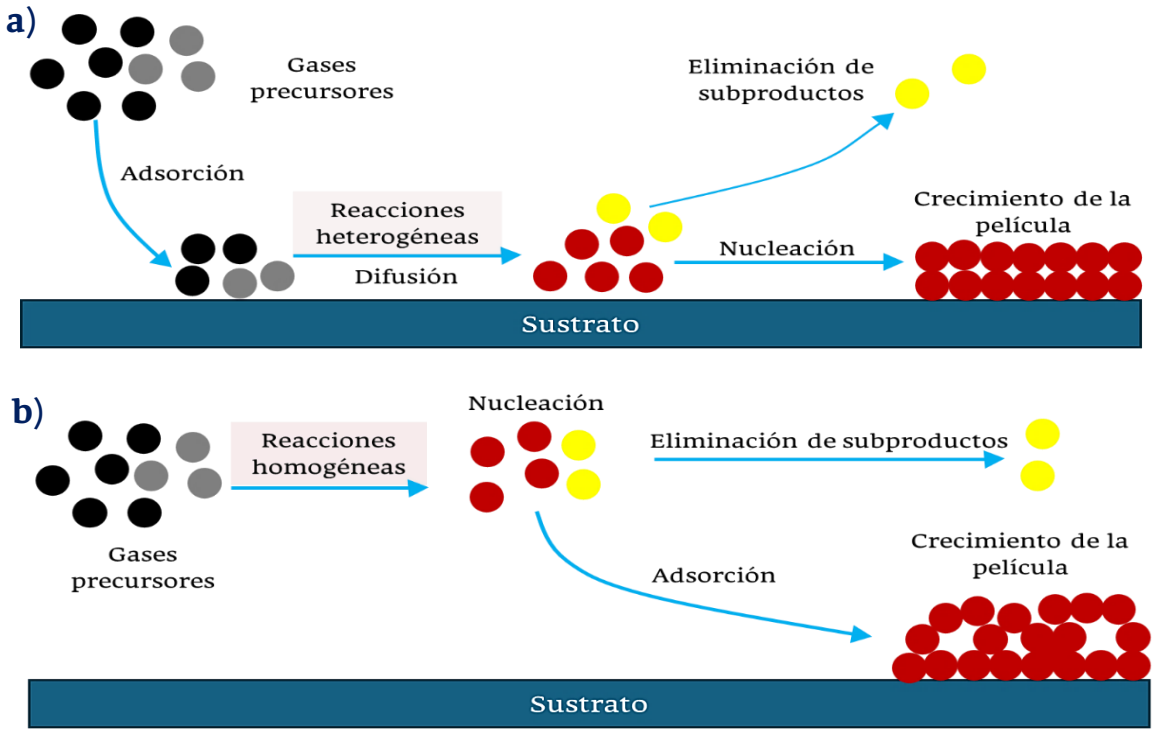


Figura 1.8. Representación del mecanismo de CVD con reacción a)homogénea o b) heterogénea.

1.5.1.2 Depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (HFCVD)

El depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (Hot Filament Chemical Vapor Deposition o HFCVD) es una técnica CVD implementada por Matsumoto en 1982. Consiste en calentar mediante el paso de corriente eléctrica a un filamento, de tungsteno o tantalio, a una temperatura de ~2000 °C con el objetivo de disociar los gases precursores en especies atómicas promoviendo así las reacciones químicas para obtener películas sobre un sustrato (Figura 1.9) [54,55]. Es importante mencionar que se puede incorporar una fuente sólida en forma de pastilla, la cual va a ser decapada por el flujo de algún gas y así generar los precursores gaseosos para crecer una película.

Los parámetros más importantes de la técnica son: composición y flujo de los gases, temperaturas del filamento y sustrato, distancias filamento-fuente y filamento-sustrato así como el tiempo de depósito. Dichos parámetros pueden modificarse y cada modificación influye directamente en la morfología y la calidad final de las películas[21,29,54].

La técnica HFCVD destaca de las otras técnicas de CVD reportadas para crecer películas de SRO, debido a que presenta ventajas como la facilidad de variar las condiciones de depósito previamente mencionadas. Además, destaca por tiempos reducidos de depósito [29,38]. Como desventaja se puede encontrar que en ocasiones los filamentos se degradan y se incorporan átomos a las películas [54].

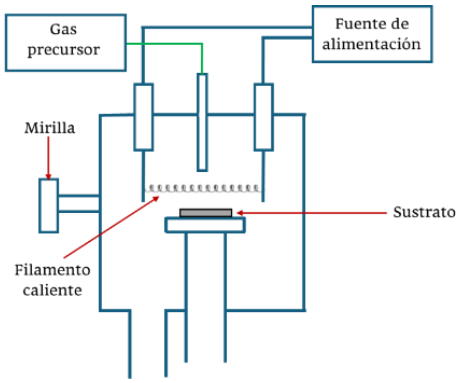


Figura 1.9. Esquema típico de un reactor HFCVD.

Se propone que la formación de películas de SRO utilizando una fuente sólida en HFCVD puede explicarse mediante el siguiente mecanismo de reacciones propuesto [36,56]:

Inicialmente, debido a la temperatura del filamento sería posible disociar el hidrógeno diatómico:

$$1)\ 5\ H_2\ (g) \rightarrow 10\ H\ (g)$$

Posteriormente, este podría interactuar con la fuente sólida, en este caso SiO_2:

$$2)\ 2SiO_2\ (s) + 10\ H\ (g) \rightarrow SiO\ (g) + SiH_4\ (g) + 3\ H_2O\ (g)$$

Así mismo, la molécula de agua se podría disociar en:

$$3)\ H_2O\ (g)\ \rightleftharpoons H(g) + OH\ (g)$$

Y así reaccionar con:

$$4)\ SiH_4\ (g) + OH\ (g) \rightarrow SiH_3\ (g) +\ H_2O\ (g)$$

Simultáneamente se sugiere que:

$$5)\ SiO\ (g) + OH\ (g) \rightarrow SiO_2\ (g) + H\ (g)$$

Y con los gases formados previamente, se podrían llevar a cabo reacciones superficiales en el sustrato:

$$6)\ SiO_2\ (g) + H_2O\ (g) \rightarrow SiO(OH)\ (s) + OH\ (g)$$

$$7)\ SiO(OH)(s) + SiH_3\ (g) \rightarrow SiH_2\ (s) + SiO_2\ (s) + H_2\ (g)$$

$$8)\ SiH_2\ (s) + SiO(OH)(s) \rightarrow SiH(s) + SiO_2\ (s) + H_2\ (g)$$

Para así obtener una matriz de SiO_2 con Si embebido:

$$9)\ SiH\ (s) + SiO(OH)(s) \rightarrow Si(s) + SiO_2\ (s) + H_2\ (g)$$

1.6 SBA-15 como fuente sólida mesoporosa para HFCVD

Como se mencionó previamente, en la técnica de HFCVD, se puede utilizar una fuente sólida para el crecimiento de películas SRO.

La cual puede estar elaborada por un material mesoporoso que sirva como reservorio de los átomos necesarios para la formación de las películas, tal como lo es el SBA-15. En las siguientes secciones se abordarán los materiales mesoporosos.

1.6.1 Materiales porosos

Un material que contiene huecos, orificios o cavidades en su estructura es un material poroso [57,58]. Dichos huecos son llamados poros y pueden llegar a estar ocupados por gases, líquidos o sólidos [57].

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), los poros se clasifican por su diámetro en: microporos (<2 nm), mesoporosos (de 2 a 50 nm) y macroporos (>50 nm) [58–65].

Los poros son considerados el factor estructural más significativo, dado que influyen directamente en el área superficial y volumen de los mismos [66]. Además determinan la capacidad de adsorción del material y el acceso de moléculas de diferentes tamaños a sus poros, determinando así su desempeño en ciertas aplicaciones [66].

Los materiales macroporosos generalmente presentan una superficie específica de 15 a 20 m^2/g, llegando a ser un factor limitante en diferentes aplicaciones debido a su relativa baja área superficial [61]. Contrariamente, los materiales microporosos presentan una gran superficie específica, sin embargo, al tener poros muy reducidos, su uso se suele limitar debido a que no se pueden incorporar moléculas de gran tamaño. Por lo tanto, en la práctica suele ocurrir que se debe incrementar el tamaño de poro para poder ser de utilidad en ciertas aplicaciones [59,65].

En consecuencia, en esta investigación, la atención se ha centrado en un material mesoporoso debido a que ofrece propiedades intermedias de los materiales micro y macroporosos.

1.6.2 Materiales mesoporosos

Los diferentes materiales mesoporosos pueden ser compuestos por sílices, carbones, óxidos metálicos, polímeros o estructuras metalorgánicas (MOF) [58,63]. Sus poros pueden presentar diferentes formas como esferas, cilindros, fibras, plaquetas, bastones, entre otras. Asimismo dichos poros pueden tener arreglo cúbico, cilíndrico, hexagonal, laminar, entre otros [62].

La síntesis de estos materiales surgió en la década de los 90 [65,67], los cuales cautivaron debido a sus interesantes características como arreglo altamente ordenado de poros uniformes, estructura estable, variedad de forma, área superficial de 500−1450 m^2/g, estabilidad térmica, química e hidrotermal, modificación de tamaño de poro y facilidad de anclaje de diversas moléculas [58,68].

Debido a lo anterior son candidatos ideales para aplicaciones como: separación, absorción, catálisis, liberación de fármacos, sensores de gases, deionización, almacenamiento de energía y material de soporte para diversas moléculas [58–65]

1.6.2.1 Sílices mesoporosas

Las sílices mesoporosas son materiales que se pueden agrupar en diferentes familias: MCM (Mobil Crystalline Material), SBA (Santa Barbara Amorphous), MSU (Michigan State University), FSM (Folded Sheet Materials), FDU (Fudan University) y KIT (Korean Advanced Institute of Science and Technology) [59,62,65,69].

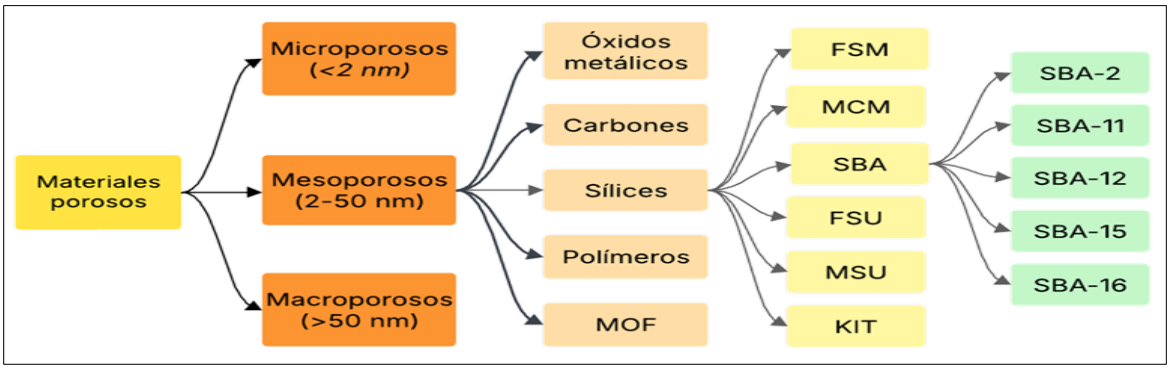


Figura 1.10. Clasificación de los materiales porosos con énfasis en las sílices mesoporosas.

Cada familia engloba distintos tipos de sílices mesoporosas (Figura 1.10), las cuales tienen diferentes propiedades debido a las distintas condiciones de síntesis empleadas para su obtención, tales como proporción y tipo de surfactante, pH y temperatura de la solución precursora, tiempo de envejecimiento y método de eliminación del surfactante [63,65] (Tabla 1). Lo cual determina el tamaño de poro, espesor de pared, estabilidad térmica e hidrotérmica.

Un claro ejemplo de las distintas propiedades según sus condiciones de síntesis se presenta en la familia MCM donde el MCM-41 presenta una forma hexagonal, el MCM-48 cúbica y el MCM-50 laminar, a pesar de ser sintetizados utilizando el mismo surfactante.

Tabla 1.1. Descripción general de las diferencias entre familias mesoroposas [59,64]

Familia	*Material*	*Ordenamiento de poro*	*Surfactante*	*pH*	*Propiedades*
MCM	MCM-41	Hexagonal	CTAB	~11-13	Inestable hidrotérmicamente, menor grosor de pared (1.1 nm)
	MCM-48	Cúbica	CTAB	~ 11-13	Inestable hidrotérmicamente, grosor de pared muy reducido.
	MCM-50	Laminar	CTAB	~ 11-13	Inestable hidrotérmicamente
SBA	SBA-15	Hexagonal	Plurónico P123	~ 1	Gran área superficial, paredes de poros gruesas, poro ajustable, gran estabilidad hidrotérmica
	SBA-16	Cúbica	Plurónico F127	~ 1	Gran área superficial, estabilidad hidrotérmica

1.6.2.2 Síntesis de sílices mesoporosos

La síntesis de sílices mesoporosos tradicionalmente se realiza mediante la técnica de sol-gel guiado por una plantilla suave. Dicha plantilla suave, generalmente un surfactante, permite direccionar la formación de la estructura mesoporosa, es decir, controla su morfología [70,71]. Este método es ampliamente utilizado ya que requiere una baja temperatura de síntesis y permite obtener una estructura ordenada, controlar el tamaño de poro y morfología del material [58].

Este proceso implica la producción de partículas coloidales (sol), las cuales mediante reacciones de hidrólisis y condensación, evolucionan para formar una red (gel) [70,71].

La formación del material mesoporoso se puede dividir en tres etapas principales: presíntesis, síntesis y postsíntesis:

a) La presíntesis implica la disolución acuosa de un surfactante para crear micelas gracias a la naturaleza hidrofílica e hidrofóbica. Una vez que su concentración alcanza un valor umbral, llamado concentración micelar crítica, las moléculas forman micelas donde los bloques hidrofóbicos conforman el núcleo mientras que los bloques hidrofílicos forman la corona (formación del sol).
b) Durante la síntesis, el precursor de sílice se condensa alrededor de las micelas, lo cual necesita cierto tiempo de envejecimiento para permitir que las micelas se alarguen y se origine la estructura mesoporosa gradualmente (formación del gel).
c) En la postsíntesis, el material se recupera mediante filtración o lavado. Posteriormente con el objetivo de eliminar las micelas constituidas por el surfactante y liberar los mesoporos se lleva a cabo un proceso de oxidación o calcinación [62,64,68].

1.6.3 Santa Bárbara Amorphous-15 (SBA-15)

El SBA-15 o Santa Bárbara Amorphous-15 fue sintetizado por primera vez en 1998 por Daiyuan Zhao y colaboradores en la Universidad de California en Santa Bárbara, Estados Unidos [62,63]. Las siglas del nombre aluden al lugar donde se llevó a cabo la

síntesis, mientras que el número hace referencia al surfactante utilizado y así como a la estructura mesoporosa que presenta [62].

El SBA-15 está constituido por partículas microscópicas de óxido de silicio (SiO_2) con mesoporos cilíndricos paralelos entre sí con un alto ordenamiento en forma hexagonal y uniformes en tamaño [62–69]. Dichos poros suelen tener un diámetro del rango de 2 a 30 nm [64,69], el cual puede modificarse con la modificación de ciertos parámetros de síntesis [58]. Así mismo el material presenta una gran área superficial (500–1000 m^2/g) [68,72] y un considerable volumen de poro (0.6–1.2 cm^3/g) [68].

Sus mesoporos cilíndricos pueden interconectarse entre sí mediante microporos perpendiculares que atraviesan las paredes del material (Figura 1.11 a) [64–69]. Estas paredes tienen un grosor de entre 3 y 6 nm, siendo más gruesas que las de la mayoría de los materiales mesoporosos, lo cual le confiere una alta estabilidad térmica, hidrotérmica, mecánica y química, excepto en ambientes ácidos [71,72].

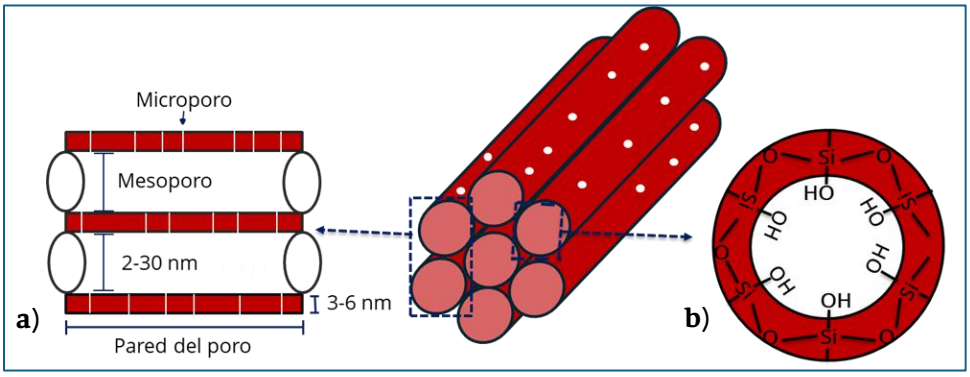


Figura 1.11. Representación del SBA-15 donde se muestra la a) Interconexión y tamaño de los mesoporos. En el interior del poro existen grupos b) silanol [64,73].

El SBA-15 presenta dos grupos funcionales: los siloxano (Si-O-Si) y silanol (Si-O-h) tal como se muestra en la Figura 1.12. En primer lugar, las paredes del poro están formadas mayormente por grupos siloxano [59,64,71], los cuales son hidrofóbicos y constituyen los grupos funcionales más abundantes del material [67]. Por otra parte, en la superficie del material así como en el interior de los poros se encuentran los grupos silanol, los cuales pueden ser geminales (dos grupos OH unidos al mismo átomo de silicio), vicinales (OH en átomos de silicio vecinos) o libres (un solo grupo

OH unido al átomo de silicio). Estos destacan por su reactividad química debido al grupo hidroxilo que presentan [64,68].

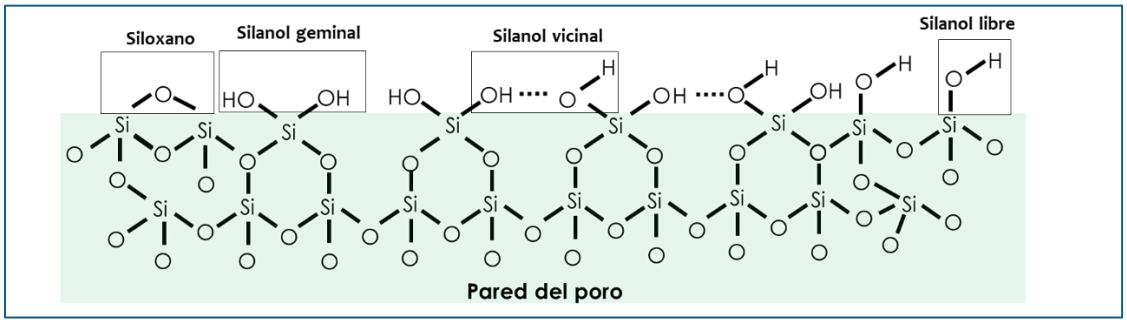


Figura 1.12. Grupos silanoles y siloxano del poro del SBA-15 [64].

Gracias a los grupos silanol es posible anclar a la superficie del SBA-15 diferentes moléculas o iones mediante diferentes métodos como dopado, co-condensación, síntesis directa, funcionalización o impregnación postsíntesis [68,74]. Este último es de interés ya que se ha reportado que posterior al método se conserva la estructura mesoporosa altamente ordenada [75].

El SBA-15 ha sido utilizado en diversas aplicaciones como catálisis, almacenamiento de energía, absorción, separación de diversos contaminantes, transporte de fármacos, dispositivos ópticos, biosensores, sensores de gases y soporte de diferentes metales [62–72]. Así mismo puede ser utilizada como fuente sólida mesoporosa para el crecimiento de SRO mediante HFCVD debido a las propiedades mencionadas previamente así como a la posible impregnación de diversas especies al interior del poro [38].

1.6.3.1 Mecanismo de síntesis del SBA-15

La síntesis del SBA-15 se realiza tradicionalmente mediante la técnica de sol-gel, la cual implica la producción de partículas coloidales de sílice (sol). Estas partículas evolucionan mediante reacciones de hidrólisis y condensación para formar una red hexagonal (gel) [70,71] utilizando al Plurónico P123 como plantilla. Este método es ampliamente utilizado ya que requiere una baja temperatura de síntesis y permite obtener una estructura altamente ordenada con control del tamaño de poro y morfología del material [58].

La formación del material mesoporoso de interés se divide en tres etapas principales, como ya se mencionó (Figura 1.13):

La primera implica la disolución acuosa del Plurónico P123 en medio ácido para formar micelas esféricas donde las cadenas hidrofóbicas de PPO conforman el núcleo mientras que las cadenas hidrofílicas de PEO forman la corona (formación del sol).

La segunda se inicia al añadir el precursor de sílice. Usualmente como precursor de sílice, se utiliza tetraetil ortosilicatoxisilano (TEOS) debido a que produce SBA-15 de alta pureza [67], sin embargo en esta investigación se utilizará silicato de sodio (Na_2SiO_3) ya que es un reactivo de menor costo, menor toxicidad y sin inflamabilidad comparado con TEOS [62].

Una vez que se añade el precursor de sílice, se inicia un autoensamblaje cooperativo donde los aniones silicato interactúan con las cadenas hidrofílicas del Plurónico P123 con carga positiva. De esa manera se inicia la transformación de las micelas esféricas a cilíndricas para formar el arreglo hexagonal y simultáneamente el precursor de sílice comienza a condensar alrededor de las micelas cilíndricas para formar las paredes del SBA-15 [76], lo cual conlleva cierto tiempo de envejecimiento para permitir que se forme un material ordenado de largo alcance (formación del gel). En esta parte se pueden generan los microporos de las paredes del material debido a las interacciones con el surfactante [62].

En la tercera etapa, el SBA-15 se recupera mediante filtración y lavado para posteriormente someterlo a calcinación, esto con el objetivo de eliminar las micelas poliméricas y así liberar los mesoporos [64,68].

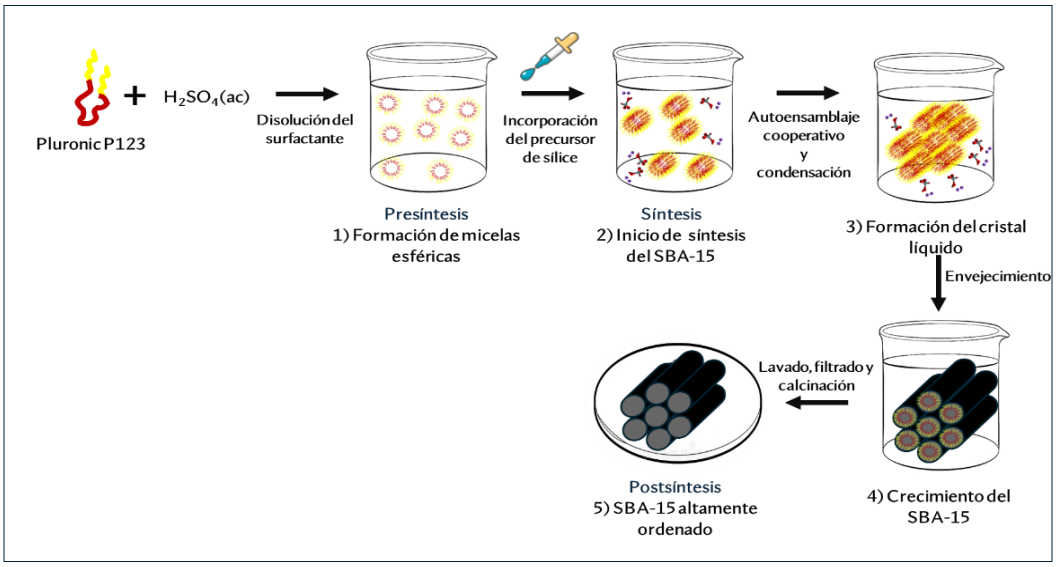


Figura 1.13. Esquema de formación del SBA-15 mediante sol-gel [76,77]

Las posibles reacciones químicas experimentadas en la solución precursora de SBA-15 pueden ser explicadas mediante las siguientes etapas. El inicio de la síntesis del SBA-15 comienza al disolver el Plurónico P123 en H_2SO_4 donde al formarse iones hidronio, se coordinan con el surfactante y se forman micelas esféricas[78]:

$$H_2O + H_2SO_4 \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$$

Después se añade el silicato de sodio a la solución para generar la siguiente reacción [79]:

$$2H_3O^+ + Na_2SiO_3 \rightarrow 2Na^+ + H_2O + H_4SiO_4$$

Posteriormente se forma el ácido silícico mediante la reacción [64,80] :

$$H_4SiO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_3SiO_4^-$$

Gracias a las especies anteriores es posible iniciar la condensación para la formación de la red del SBA-15 [81] (Figura 1.14)

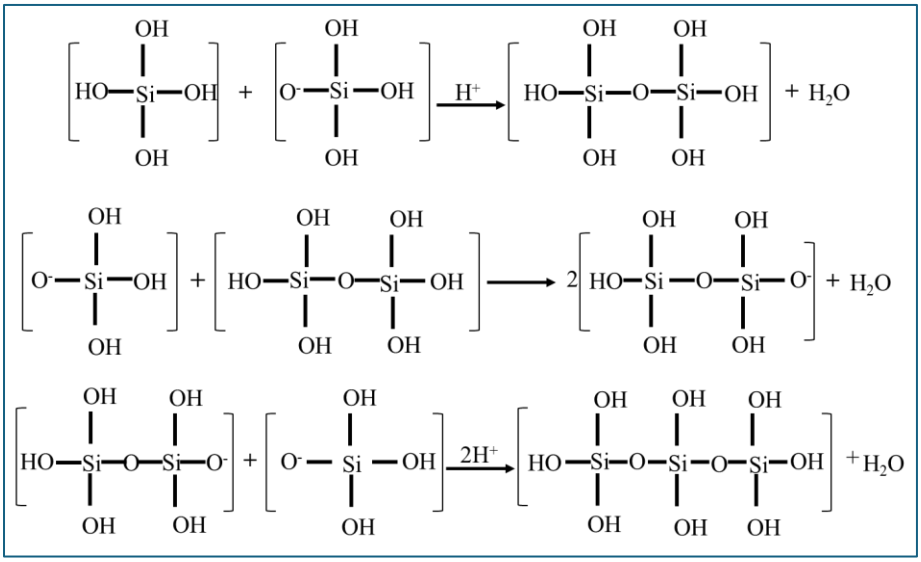


Figura 1.14. Formación de la red de SBA-15.

A continuación en la

Figura *1.15*. se ilustra la interacción entre el Plurónico P123 con el precursor de sílice.

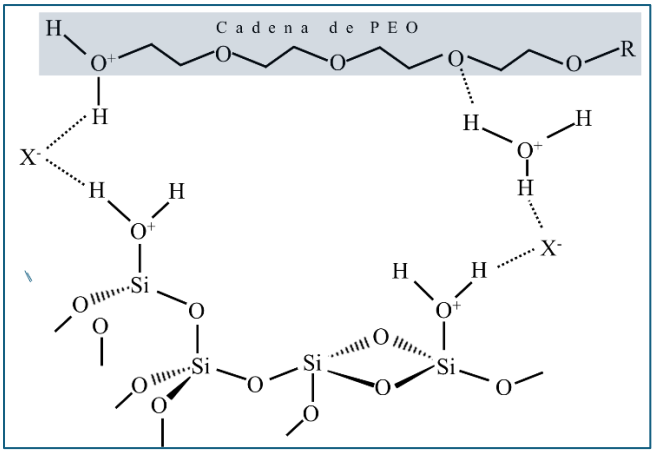


Figura 1.15. Interacciones entre la cadena hidrofílica del Plurónico P123 y el precursor de sílice.

1.6.3.2 Plurónico P123 como plantilla del SBA-15

El Plurónico P123 es un surfactante orgánico perteneciente a la familia de los poloxámeros. Es un compuesto de bajo costo, no tóxico y biodegradable formado por un copolímero tribloque anfifílico no iónico con estructura molecular $(PEO)_{20}$-$(PPO)_{69}$-$(PEO)_{20}$, donde la cadena central de polióxido de propileno (PPO) es

hidrofóbica mientras que las cadenas laterales de polióxido de etileno (PEO) son hidrofílicas [67,82,83]. En la Figura 1.16. se muestra su estructura molecular.

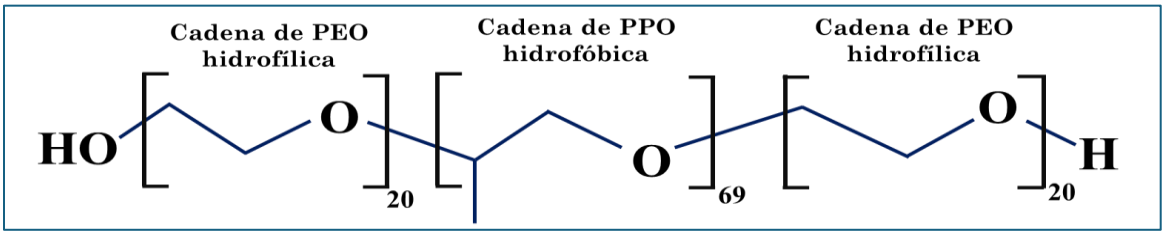


Figura 1.16. Estructura molecular del Plurónico P123 [82,84]

Este surfactante tiene diversas aplicaciones ya que puede utilizarse como humectante, solubilizador, emulsionante, agente estabilizador, transportador de fármacos e ingrediente en cosméticos [84].

Una aplicación de especial interés es en la síntesis del SBA-15 como plantilla debido a su capacidad de formación de micelas estables, útil para crear nanoestructuras en medios acuosos una vez que se supera la concentración micelar crítica (CMC) que es la concentración mínima para formarlas [83].

El proceso de formación de micelas es impulsado por interacciones electrostáticas y sucede una vez que el Plurónico P123 en un medio acuoso supera su CMC y así las cadenas hidrofóbicas de PPO se agrupan para formar el núcleo de la micela, mientras al mismo tiempo las cadenas hidrofílicas de PEO se orientan para formar el contorno de estas uniéndose mediante puentes de hidrógeno al agua debido a su afinidad (Figura 1.17) [83].

La longitud de las cadenas poliméricas del Plurónico P123 es una de las razones de su uso en la síntesis del SBA-15, ya que presentan un bajo radio EO/PO[67]. Si se utilizara otro surfactante con diferentes longitudes de cadena, se formarían micelas de diferentes tamaños y formas, dando lugar a un material diferente al SBA-15 [83].

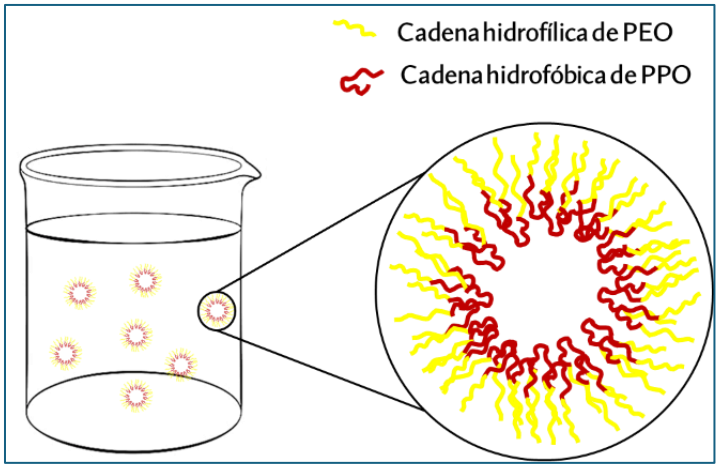


Figura 1.17. Formación de las micelas del Plurónico P123 debido a las interacciones electrostáticas del surfactante con el medio acuoso [82].

1.6.4 Condiciones de síntesis del SBA-15

Las condiciones de síntesis tienen un fuerte impacto en las propiedades morfológicas y estructurales del SBA-15 debido a que pueden modificar características importantes como la morfología, ancho de pared, volumen y tamaño de poro, la velocidad de condensación y cantidad de grupos silanoles en la superficie [71,85].

1.6.4.1 Concentración y temperatura del Plurónico P123

La concentración del surfactante es una variable que afecta la morfología del SBA-15. Se reporta que el valor de concentración micelar crítico (CMC) del Plurónico P123 es de 0.0698% p/v en agua a 30°C, por lo que no se debe exceder abruptamente ya que por arriba del CMC las micelas se aglomeran y se puede formar gel de sílice. Contrariamente si la concentración es muy baja, el Plurónico P123 se disolverá en unímeros y las micelas no se formarán, ocasionando sílice amorfo [82].

En ambos casos, se demuestra que si la concentración de Plurónico P123 no es la CMC, las micelas con forma cilíndrica no existirán, lo cual daría lugar a estructuras no deseadas.

1.6.4.2 Tipo de ácido

El tipo de ácido repercute en el comportamiento del autoensamblaje y por ende en la morfología del material. Aunque el ácido más utilizado es el clorhídrico (HCl)

también se ha sintetizado con nítrico (HNO_3), fosfórico (H_3PO_4) y sulfúrico (H_2SO_4). Por su parte, el H_2SO_4 posee el anión SO_4^{2-}, el cual es el menos nucleofílico de todos los anteriores y por lo tanto no compromete la condensación del silicato al no interaccionar con los grupos funcionales del P123, favoreciendo un autoensamblaje más eficiente [85]. Por lo cual es ideal utilizar en la síntesis del SBA-15 un ácido menos nucleofílico para promover un mayor ordenamiento de la estructura mesoporosa.

1.6.4.3 pH de la solución

El pH influye directamente en la morfología, tamaño de poro y velocidad de formación del SBA-15 [65]. Para la síntesis se requiere un pH de entre 1 y 2 para lograr la protonación del precursor de sílice y lograr una correcta interacción con las cadenas hidrofílicas de PEO de las micelas crecientes. De esa manera se promueve correctamente el autoensamblaje mediante la condensación del precursor alrededor de las micelas a un ritmo controlado, lo cual le otorga el tiempo suficiente a las micelas para que se organicen en red hexagonal. Dicho proceso es lento y como resultado se obtiene un SBA-15 altamente ordenado [59].

Si el valor de pH está en un rango de 2 a 6, se produce una estructura mesoporosa con bajo ordenamiento y a un pH neutro se obtiene sílice completamente amorfa [59].

Mientras que un pH por debajo de 1, no resulta beneficioso ya que el precursor de sílice se condensa a un ritmo excesivamente acelerado y no permite que las micelas se logren organizar en una red hexagonal bien definida, dando como resultado una estructura con bajo ordenamiento [85].

1.6.4.4 Temperatura de envejecimiento

La temperatura de envejecimiento influye en la morfología, velocidad de condensación, ancho de pared, volumen y tamaño de poro [84].

Se ha reportado que la temperatura de envejecimiento idónea es de 25 a 35°C porque proporciona un equilibrio adecuado entre la velocidad de condensación de la sílice y la organización de la micelas para formar la red hexagonal [58,71]. Adicionalmente, solo en este rango de temperaturas, es posible modular el volumen y tamaño de poro, ya que se ha reportado que las micelas aumentan su tamaño al

incrementar la temperatura como consecuencia de que las cadenas de PEO disminuyen su hidrofilicidad [62,82,85].

Sin embargo, temperaturas de envejecimiento superiores a 40°C [71] ocasionan que la condensación del precursor de sílice se acelere y como resultado no brinde el tiempo suficiente para que las micelas se organicen por completo en una red hexagonal bien definida, alterando la morfología característica del SBA-15 o llevando al material a transformarse en SBA-16 [86], reduciendo el área específica, el ancho de pared, el tamaño y el volumen de poro [84,86].

1.6.4.5 Tiempo de envejecimiento

El tiempo de envejecimiento tiene un impacto directo en el ordenamiento y morfología de los mesoporos. Se ha observado que mayores tiempos de envejecimiento promueven una estructura hexagonal mesoporosa de alto ordenamiento, atribuido a que se logra a una mayor condensación del precursor de sílice sobre las paredes del material así como la transformación de las micelas esféricas a micelas cilíndricas [76].

Por lo cual tiempos cortos de envejecimiento no son óptimos [58]. Además como la temperatura de envejecimiento debe estar entre 25 a 35°C, la velocidad de condensación es lenta [76], por lo cual el tiempo de envejecimiento óptimo oscila entre 2 a 5 días [58,86].

1.6.4.6 Lavado del SBA-15

Para el lavado del SBA-15 generalmente se utiliza agua destilada, sin embargo, algunos autores han reportado el uso de etanol debido a la solubilidad del Plurónico P123 y por lo tanto, se logra la liberación parcial de los mesoporos [64,65]. No obstante, es desfavorable ya que durante el calcinado el material puede experimentar reacciones de hidrólisis debido a la humedad del medio ambiente y como consecuencia presentar fisuras en las paredes, estrechamiento o ensanchamiento de los poros o incluso hasta el colapso [86]. Por lo cual es ideal utilizar exclusivamente agua para el lavado.

1.6.4.7 Temperatura y tiempo de calcinado

La temperatura y tiempo de calcinado son parámetros que determinan directamente la concentración de grupos silanol (Si-OH) en la superficie del SBA-15 [62,71] que permiten el anclaje de diversas especies químicas [64].

La temperatura y tiempo ideales deben ser tal que consigan eliminar eficazmente el Plurónico P123 para liberar los poros del material pero sin remover los grupos silanol. Se ha reportado que a 300°C por 10 horas existe una degradación parcial del copolímero, lo que demuestra que la temperatura debe ser más elevada.

A partir de 400°C, los grupos silanol comienzan a deshidroxilarse y se transforman en grupos siloxano, sin embargo, se debe buscar la eliminación del Plurónico P123 para optimizar el área superficial y volumen de poro. Se ha reportado que a 500°C por 5 horas se logra eliminar el copolímero al 99.97% mientras que un mayor tiempo a la misma temperatura resulta perjudicial puesto que deshidroxila los grupos silanol, dejando el material inservible para anclaje de moléculas o iones [71].

REFERENCIAS

1. Siew SY, Li B, Gao F, Zheng HY, Zhang W, Guo P, et al. Review of Silicon Photonics Technology and Platform Development. J Light Technol. julio de 2021;39(13):4374-89. doi:10.1109/JLT.2021.3066203

2. Alarcón-Salazar J, López-Estopier R, Quiroga-González E, Morales-Sánchez A, Pedraza-Chávez J, Zaldívar-Huerta IE, et al. Silicon-Rich Oxide Obtained by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition to Develop Silicon Light Sources. En: Neralla S, editor. Chemical Vapor Deposition - Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices [Internet]. InTech; 2016. doi:10.5772/63012

3. Rodríguez JA, Vásquez-Agustín MA, Morales-Sánchez A, Aceves-Mijares M. Emission Mechanisms of Si Nanocrystals and Defects in SiO_2 Materials. Phuruangrat A, editor. J Nanomater. enero de 2014;2014(1):409482. doi:10.1155/2014/409482

4. Wang J, Long Y. On-chip silicon photonic signaling and processing: a review. Sci Bull. octubre de 2018;63(19):1267-310. doi:10.1016/j.scib.2018.05.038

5. Hsu CY, Yiu GZ, Chang YC. Free-Space Applications of Silicon Photonics: A Review. Micromachines. 24 de junio de 2022;13(7):990. doi:10.3390/mi13070990

6. Inniss D, Rubenstein R. Silicon Photonics. En: Silicon Photonics [Internet]. Elsevier; 2017 doi:10.1016/B978-0-12-802975-6.00001-6

7. Pavesi L. Thirty Years in Silicon Photonics: A Personal View. Front Phys. 6 de diciembre de 2021;9:786028. doi:10.3389/fphy.2021.786028

8. López JAL, López JC, Valerdi DEV, Salgado GG, Díaz-Becerril T, Pedraza AP, et al. Morphological, compositional, structural, and optical properties of Si-nc embedded in SiO x films. Nanoscale Res Lett. diciembre de 2012;7(1):604. doi:10.1186/1556-276X-7-604

9. Raya, J.C. El Papel del Silicio en los Organismos y Ecosistemas. Conciencia Tecnológica. 2012;(43):42-6.

10. Chinchole AU, Ghulghule JR. REVIEW ARTICLE ON PROPERTIES, GROWTH & APPLICATIONS OF SILICON SEMICONDUCTOR. Vol. 6. 2019;6(1).

11. Hom, T. Accurate lattice constants from multiple reflection measurement. Vol. 8. 1975;8(4):459. doi:10.1107/S0021889875010965

12. Gutiérrez-Rodríguez, A. Propiedades ópticas y electrónicas de nanoestructuras de silicio y germanio [Tesis]. [México]: Universidad Nacional Autónoma de México; 2014.

13. Nikitin T, Khriachtchev L. Optical and Structural Properties of Si Nanocrystals in SiO2 Films. Nanomaterials. 22 de abril de 2015;5(2):614-55. doi:10.3390/nano5020614

14. Aquino-Nolasco, M. Estudio óptico y morfológico de polvos nanoestructurados fotoluminiscentes basados en silicio [Tesis]. [Puebla, México]: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla; 2023.

15. Priolo F, Gregorkiewicz T, Galli M, Krauss TF. Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics. Nat Nanotechnol. enero de 2014;9(1):19-32. doi:10.1038/nnano.2013.271

16. Guerreiro AN, Costa IB, Vale AB, Braga MH. Distinctive Electric Properties of Group 14 Oxides: SiO2, SiO, and SnO2. Int J Mol Sci. 5 de noviembre de 2023;24(21):15985. doi:10.3390/ijms242115985

17. Díaz-Tapia, D. Síntesis y caracterización de películas de óxido de silicio rico en silicio impurificado con estaño [Tesis]. [Puebla, México]: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla; 2021.

18. Wang G, Yang H, Liang J, Chen Q. Preparation Methods and Application of Silicon Oxide Films: En. Shenyang, China; 2014. doi:10.2991/meic-14.2014.108

19. Weber W, Brox M. Physical Properties of Si02 and Its Interface to Silicon in Microelectronic Applications. Vol. 18. 1993;18(12):36-42. doi:10.1557/S0883769400039063

20. Morales-Sánchez, A. Correlation between optical and electrical properties of material containing nanoparticles [Tesis]. [Barcelona, España]: Universitat Autonoma de Barcelona; 2008.

21. Castillo-Tépox N, Luna-López JA, Hernández-De La Luz JÁD, Monfil-Leyva K. Propiedades ópticas y estructurales de las películas de óxido de silicio rico en silicio obtenidas por la técnica HFCVD. Rev Simul Lab. 30 de septiembre de 2019;9-14. doi:10.35429/JSL.2019.20.6.9.14

22. Aceves-Mijares M, González-Fernández AA, López-Estopier R, Luna-López A, Berman-Mendoza D, Morales A, et al. On the Origin of Light Emission in Silicon Rich Oxide Obtained by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition. Singh J, editor. J Nanomater. enero de 2012;2012(1):890701. doi:10.1155/2012/890701

23. Luna-López JA, Aceves-Mijares M, Carrillo-López J, Morales-Sánchez A. Photoconduction in silicon rich oxide films obtained by low pressure chemical vapor deposition. J Vac Sci Technol Vac Surf Films. 1 de marzo de 2010;28(2):170-4. doi:10.1116/1.3276781

24. Morales-Sánchez A, Barreto J, Domínguez-Horna C, Aceves-Mijares M, Luna-López JA. Optical characterization of silicon rich oxide films. Sens Actuators Phys. marzo de 2008;142(1):12-8. doi:10.1016/j.sna.2007.03.008

25. Martínez HP, Luna JA, Morales R, Casco JF, Hernández JAD, Luna A, et al. Blue Electroluminescence in SRO-HFCVD Films. Nanomaterials. 8 de abril de 2021;11(4):943. doi:10.3390/nano11040943

26. Martínez Hernández H, Luna López J, Hernández De La Luz J, Luna Flores A, Monfil Leyva K, García Salgado G, et al. Spectroscopic and Microscopic Correlation of SRO-HFCVD Films on Quartz and Silicon. Crystals. 20 de febrero de 2020;10(2):127. doi:10.3390/cryst10020127

27. Aceves M, López JAL. Spectroscopical analysis of luminescent silicon rich oxide films. 2007.

28. Yu Z, Aceves-Mijares M. Study of the conduction properties of silicon-rich oxide under illumination. Thin Solid Films. febrero de 2005;473(1):145-50. doi:10.1016/j.tsf.2004.08.012

29. Mendoza Conde GO, Luna López JA, Hernández Simón ZJ, Hernández De La Luz JÁD, García Salgado G, Gastellou Hernández E, et al. MIS-Like Structures with Silicon-Rich Oxide Films Obtained by HFCVD: Their Response as Photodetectors. Sensors. 21 de mayo de 2022;22(10):3904. doi:10.3390/s22103904

30. Quiroga E, Bensch W, Yu Z, Aceves M, De Souza RA, Martin M, et al. Structural characteristics of a multilayer of silicon rich oxide (SRO) with high Si content prepared by LPCVD. Phys Status Solidi A. febrero de 2009;206(2):263-9. doi:10.1002/pssa.200824365

31. Zatryb G, Podhorodecki A, Misiewicz J, Cardin J, Gourbilleau F. Correlation between matrix structural order and compressive stress exerted on silicon nanocrystals embedded in silicon-rich silicon oxide. Nanoscale Res Lett. diciembre de 2013;8(1):40. doi:10.1186/1556-276X-8-40

32. Seo SY, Cho KS, Shin JH. Intense blue–white luminescence from carbon-doped silicon-rich silicon oxide. Appl Phys Lett. 2 de febrero de 2004;84(5):717-9. doi:10.1063/1.1645989

33. Cortázar, O. Caracterización de nanocristales de silicio obtenidos a temperatura ambiente [Tesis]. [Puebla, México]: Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica; 2015.

34. Chukwuocha EO, Onyeaju MC, Harry TST. Theoretical Studies on the Effect of Confinement on Quantum Dots Using the Brus Equation. World J Condens Matter Phys. 2012;02(02):96-100. doi:10.4236/wjcmp.2012.22017

35. Klak MM, Zatryb G, Wojcik J, Misiewicz J, Mascher P, Podhorodecki A. Mechanism of enhanced photoluminescence of Tb ions in hydrogenated silicon-rich silicon oxide films. Thin Solid Films. julio de 2016;611:62-7. doi:10.1016/j.tsf.2016.04.050

36. Trinidad, C. EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y ESTRUCTURALES DE PELÍCULAS DE OXICARBURO DE SILICIO (SiCxOy) OBTENIDAS POR LA TÉNICA HFCVD [Tesis]. [Puebla, México]: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla; 2024.

37. Ledoux G, Guillois O, Porterat D, Reynaud C, Huisken F, Kohn B, et al. Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size. Phys Rev B. 15 de diciembre de 2000;62(23):15942-51. doi:10.1103/PhysRevB.62.15942

38. Diaz Tapia D, Morales Ruiz C, Galeazzi Isasmendi R, Pérez Ladrón De Guevara H, Portillo R, Romano Trujillo R, et al. Blue-Shifting Photoluminescence in HFCVD-Deposited Tin-Doped SRO Films. Eur J Eng Technol Res. 30 de enero de 2025;10(1):26-32. doi:10.24018/ejeng.2025.10.1.3225

39. Uchida N, Okami T, Tagami H, Fukata N, Mitome M, Bando Y, et al. Synthesis of silicon nanocrystals in aluminum-doped SiO2 film by laser ablation method. Phys E Low-Dimens Syst Nanostructures. abril de 2007;38(1-2):31-5. doi:10.1016/j.physe.2006.12.027

40. Luo H, Wang R, Chen Y, Fox D, O'Connell R, Wang JJ, et al. Enhanced photoluminescence from SiOx–Au nanostructures. CrystEngComm. 2013;15(46):10116. doi:10.1039/c3ce41455h

41. Yoon JH. Enhanced formation of Si nanocrystals in silicon-rich oxide implanted with Ni. Mater Lett. diciembre de 2014;136:237-40. doi:10.1016/j.matlet.2014.07.178

42. Hiller D, López-Vidrier J, Nomoto K, Wahl M, Bock W, Chlouba T, et al. Absence of free carriers in silicon nanocrystals grown from phosphorus- and boron-doped silicon-rich oxide and oxynitride. Beilstein J Nanotechnol. 18 de mayo de 2018;9:1501-11. doi:10.3762/bjnano.9.141

43. Debieu O, Cardin J, Portier X, Gourbilleau F. Effect of the Nd content on the structural and photoluminescence properties of silicon-rich silicon dioxide thin films. Nanoscale Res Lett. 21 de febrero de 2011;6(1):161. doi:10.1186/1556-276X-6-161

44. Steveler E, Rinnert H, Vergnat M. Photoluminescence properties of Nd-doped silicon oxide thin films containing silicon nanoparticles. J Lumin. junio de 2014;150:35-9. doi:10.1016/j.jlumin.2014.01.061

45. Jin L, Li D, Xiang L, Wang F, Yang D, Que D. Energy transfer from luminescent centers to Er3+ in erbium-doped silicon-rich oxide films. Nanoscale Res Lett. diciembre de 2013;8(1):366. doi:10.1186/1556-276X-8-366

46. Derbali L. Yttrium oxide passivation of porous silicon for improved photoluminescence and optoelectronic properties.

47. Gayou VL, Salazar-Hernández B, Rojas-López M, Zúñiga Islas C, Ascencio JA. Study of Fluorescence of Yttrium Doped Zinc Sulfide Nanoparticles. J Nano Res. 15 de febrero de 2010;9:139-43. doi:10.4028/www.scientific.net/JNanoR.9.139

48. Viswanath R, Naik HSB, Somalanaik YKG, Neelanjeneallu PKP, Harish KN, Prabhakara MC. Studies on Characterization, Optical Absorption, and Photoluminescence of Yttrium Doped ZnS Nanoparticles. J Nanotechnol. 2014;2014:1-8. doi:10.1155/2014/924797

49. Ramachandran K, Anand MrD, Silambarsan DrM. Evaluation of White and Green Emissions of Yttrium-Doped Srtio3 Perovskite Compounds Prepared by Solid State Method [Internet]. SSRN;

doi:10.2139/ssrn.4409419

50. Cameron D. Optical and electronic properties of carbon nitride. En: Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials. San Diego, CA: Academic Press; 2001. p. 585-90. doi:10.1016/B978-012513904-5/50009-0

51. Tian Y, Yan Z, Jiang L, Liu R, Liu B, Shao Y, et al. Multiscale Models of CVD Process: Review and Prospective. Materials. 21 de octubre de 2024;17(20):5131. doi:10.3390/ma17205131

52. Pearson, H. Handbook of chemical vapor deposition. Noyes, Park Ridge, NJ. 2da ed. EUA: Noyes Publications; 1992. 505 p.

53. Salazar-Gómez W. Preparación y caracterización óptico – estructural de SiOC impurificado con erbio por la técnica HWCVD usando SBA-15 [Tesis]. [Puebla, México]: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla; 2021.

54. Amaral M. Biotribology and biological behaviour of nanocrystalline diamond (NCD) coatings for medical applications. En: Diamond-Based Materials for Biomedical Applications [Internet]. Elsevier; 2013. doi:10.1533/9780857093516.1.48

55. Supramolecular photosensitive and electroactive materials. San Diego, CA: Academic Press; 2001. doi:10.1016/B978-012513904-5/50009-0

56. Morán-Martínez, X. Construcción de un reactor HFCVD y simulación del mecanismo de reacción para el depósito de películas SRO [Tesis]. [Puebla, México]: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla; 2022.

57. Ganji DD, Kachapi SHH. Nanofluid Flow in Porous Medium. En: Application of Nonlinear Systems in Nanomechanics and Nanofluids [Internet]. Elsevier; 2015 doi:10.1016/B978-0-323-35237-6.00007-8

58. Koh MH, Haji Azaman SA, Hameed BH, Mohd Din AT. Surface morphology and physicochemical properties of ordered mesoporous silica SBA-15 synthesized at low temperature. IOP Conf Ser Mater Sci Eng. junio de 2017;206:012056. doi:10.1088/1757-899X/206/1/012056

59. Chaudhary V, Sharma S. An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions. J Porous Mater. junio de 2017;24(3):741-9. doi:10.1007/s10934-016-0311-z

60. Björk EM. Synthesizing and Characterizing Mesoporous Silica SBA-15: A Hands-On Laboratory Experiment for Undergraduates Using Various Instrumental Techniques. J Chem Educ. 10 de enero de 2017;94(1):91-4. doi:10.1021/acs.jchemed.5b01033

61. Galarneau A, Calin N, Iapichella J, Barrande M, Denoyel R, Coasne B, et al. Optimization of the Properties of Macroporous Chromatography Silica Supports through Surface Roughness Control. Chem Mater. 12 de mayo de 2009;21(9):1884-92. doi:10.1021/cm803456t

62. Juárez-Serrano N, Berenguer D, Martínez-Castellanos I, Blasco I, Beltrán M, Marcilla A. Effect of Reaction Time and Hydrothermal Treatment Time on the Textural Properties of SBA-15 Synthesized Using Sodium Silicate as a Silica Source and Its Efficiency for Reducing Tobacco Smoke Toxicity. Catalysts. 30 de junio de 2021;11(7):808. doi:10.3390/catal11070808

63. Kausar S, Yousaf M, Mir S, Awwad NS, Alturaifi HA, Riaz F. Mesoporous Materials: Synthesis and electrochemical applications. Electrochem Commun. diciembre de 2024;169:107836. doi:10.1016/j.elecom.2024.107836

64. Ojeda-López R, Pérez-Hermosillo IJ, Marcos Esparza-Schulz J, Cervantes-Uribe A, Domínguez-Ortiz A. SBA-15 materials: calcination temperature influence on textural properties and total silanol ratio. Adsorption. noviembre de 2015;21(8):659-69. doi:10.1007/s10450-015-9716-2

65. Jarmolińska S, Feliczak-Guzik A, Nowak I. Synthesis, Characterization and Use of Mesoporous Silicas of the Following Types SBA-1, SBA-2, HMM-1 and HMM-2. Materials. 1 de octubre de 2020;13(19):4385. doi:10.3390/ma13194385

66. Liu T, Liu G. Porous organic materials offer vast future opportunities. Nat Commun. 2 de octubre de 2020;11(1):4984. doi:10.1038/s41467-020-15911-8

67. Da Silva FDCM, Costa MJDS, Da Silva LKR, Batista AM, Da Luz GE. Functionalization methods of SBA-15 mesoporous molecular sieve: a brief overview. SN Appl Sci. junio de 2019;1(6):654. doi:10.1007/s42452-019-0677-z

68. Liang B, Zhu P, Gu J, Yuan W, Xiao B, Hu H, et al. Advancing Adsorption and Separation with Modified SBA-15: A Comprehensive Review and Future Perspectives. Molecules. 27 de julio de 2024;29(15):3543. doi:10.3390/molecules29153543

69. Lázaro AL, Rodríguez-Valadez FJ, López JJM, Espejel-Ayala F. SBA-15 synthesis from sodium silicate prepared with sand and sodium hydroxide. Mater Res Express. 1 de abril de 2020;7(4):045503. doi:10.1088/2053-1591/ab83a5

70. Castro-León J. Síntesis y caracterización de sílice mesoporoso cargado con dodecilamina utilizando Pluronic P123 como surfactante [licenciatura]. [Puebla, México]: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla; 2018.

71. Basso AM, Nicola BP, Bernardo-Gusmão K, Pergher SBC. Tunable Effect of the Calcination of the Silanol Groups of KIT-6 and SBA-15 Mesoporous Materials. Appl Sci. 2 de febrero de 2020;10(3):970. doi:10.3390/app10030970

72. Talha Z, Bachir C, Ziri S, Bellahouel S, Bengueddach A, Villières F, et al. Al-Rich Ordered Mesoporous Silica SBA-15 Materials: Synthesis, Surface Characterization and Acid Properties. Catal Lett. agosto de 2017;147(8):2116-26. doi:10.1007/s10562-017-2103-8

73. Trendafilova I, Popova M. Porous Silica Nanomaterials as Carriers of Biologically Active Natural Polyphenols: Effect of Structure and Surface Modification. Pharmaceutics. 29 de julio de 2024;16(8):1004. doi:10.3390/pharmaceutics16081004

74. Khanh Nguyen QN, Yen NT, Hau ND, Tran HL. Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica SBA-15 and ZnO/SBA-15 Photocatalytic Materials from the Ash of Brickyards. J Chem. 19 de marzo de 2020;2020:1-8. doi:10.1155/2020/8456194

75. Abdullah N, Ainirazali N, Chong CC, Razak HA, Setiabudi HD, Jalil AA, et al. Influence of impregnation assisted methods of Ni/SBA-15 for production of hydrogen via dry reforming of methane. Int J Hydrog Energy. julio de 2020;45(36):18426-39. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.09.089

76. Hiraide S, Yamada M, Kataoka S, Inagi Y, Endo A. Time evolution of the framework structure of SBA-15 during the aging process. Colloids Surf Physicochem Eng Asp. diciembre de 2019;583:123807. doi:10.1016/j.colsurfa.2019.123807

77. Khodakov AY, Zholobenko VL, Impéror-Clerc M, Durand D. Characterization of the Initial Stages of SBA-15 Synthesis by in Situ Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering. J Phys Chem B. 1 de diciembre de 2005;109(48):22780-90. doi:10.1021/jp052786z

78. Bleam WF. Acid-Base Chemistry. En: Soil and Environmental Chemistry [Internet]. Elsevier; 2012 doi:10.1016/B978-0-12-415797-2.00007-8

79. Katoueizadeh E, Rasouli M, Zebarjad SM. A comprehensive study on the gelation process of silica gels from sodium silicate. J Mater Res Technol. septiembre de 2020;9(5):10157-65. doi:10.1016/j.jmrt.2020.07.020

80. Walther, J. Essentials of Geochemistry. 2da ed. EUA: Jones & Bartlett Learning; 2008.

81. Du J, Shi C, Wu W, Bian X, Chen P, Cui Q, et al. Synthesis of core–shell structured FAU/SBA-15 composite molecular sieves and their performance in catalytic cracking of polystyrene. Sci Technol Adv Mater. 31 de diciembre de 2017;18(1):939-49. doi:10.1080/14686996.2017.1396561

82. Behera SK, Mohanty ME, Mohapatra M. A Fluorescence Study of the Interaction of Anticancer Drug Molecule Doxorubicin Hydrochloride in Pluronic P123 and F127 Micelles. J Fluoresc. enero de 2021;31(1):17-27. doi:10.1007/s10895-020-02630-y

83. He Z, Alexandridis P. Micellization Thermodynamics of Pluronic P123 (EO20PO70EO20) Amphiphilic Block Copolymer in Aqueous Ethylammonium Nitrate (EAN) Solutions. Polymers. 28 de diciembre de 2017;10(1):32. doi:10.3390/polym10010032

84. Semenova MN, Melik-Nubarov NS, Semenov VV. Application of Pluronics for Enhancing Aqueous Solubility of Lipophilic Microtubule Destabilizing Compounds on the Sea Urchin Embryo Model. Int J Mol Sci. 28 de septiembre de 2023;24(19):14695. doi:10.3390/ijms241914695

85. Xian Q, He X, Chen L, Wang E, Dan H, Ding Y. Controllable synthesis of mesoporous SBA-15 using H_2 SO_4. Philos Mag Lett. 4 de mayo de 2021;101(5):203-10. doi:10.1080/09500839.2021.1903605

86. Zambrano-Serrano, M. Síntesis de sílice mesoporosa (SBA-15) y su aplicación como fuente de silicio en el depósito de películas de SRO [maestría]. [Puebla, México]: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla; 2016.

87. Zhao D, Huo Q, Feng J, Chmelka BF, Stucky GD. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. J Am Chem Soc. 1 de junio de 1998;120(24):6024-36. doi:10.1021/ja974025i

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2. Desarrollo experimental

A lo largo de este capítulo se describe de manera secuencial el desarrollo experimental para obtener las películas de SRO impurificadas con itrio.

Inicialmente se detalla el proceso de síntesis del SBA-15 y su impregnación con itrio mediante el método de impregnación húmeda con soluciones de acetato de itrio a diferentes concentraciones. Una vez obtenidos los polvos, se elaboraron pastillas compactas con el fin de utilizarse como fuente sólida para el suministro de átomos de silicio, oxígeno e itrio para el crecimiento de las películas sobre sustratos de silicio mediante el uso del sistema HFCVD.

Finalmente, se presentan las técnicas de caracterización empleadas para analizar características morfológicas, estructurales, ópticas y químicas de los polvos así como de las películas obtenidas.

2.1 Proceso de síntesis del SBA-15

Para la síntesis del SBA-15 se utilizaron los siguientes reactivos: Ácido sulfúrico (H_2SO_4 de la marca J.T. Baker con grado reactivo de 95-98%), Plurónico P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, Sigma Aldrich con grado reactivo >98%), solución de silicato de sodio (Na_2SiO_3, Sigma Aldrich con grado reactivo 30-60%) y agua desionizada. Y para las mediciones de pH de todas las soluciones se midió a la temperatura de la solución utilizando un potenciómetro Conductronic modelo pH120, con una resolución de 0.01 unidades de pH y una precisión de ±0.01 unidades de pH. El equipo fue calibrado previamente utilizando soluciones buffer estándar de pH 7.00 y 10.00.

Como primera etapa, se prepararon 500 ml de solución acuosa de H_2SO_4 0.5 M y se transfirieron 320 mL a un vaso de precipitados. Posteriormente, se agregaron 17.5 g de Plurónico P123 a la solución del vaso de precipitados (Figura 2.1a) y se dejó en agitación constante por 24 horas a 30° C (Figura 2.1b), periodo necesario para la formación de micelas. Al término de este periodo, la solución tuvo un pH de 1.98.

Como segunda etapa se preparó la solución precursora de silicio utilizando 44 ml de Na_2SiO_3 y 606 ml de agua desionizada. Posteriormente, esta solución fue agregada gota a gota mediante un embudo de separación a la solución preparada previamente. La mezcla resultante presentó un pH final de aproximadamente 1.88 (Figura 2.1c), medido a la temperatura de la solución. La solución final se mantuvo en agitación constante durante 5 días a 30 °C (Figura 2.1d y 2.1e). Durante dicho lapso, el pH osciló entre 1.6- 1.88.

Transcurridos los 5 días, se recuperó el precipitado mediante filtración por succión (Figura 2.1f) durante la cual se realizaron cuatro lavados consecutivos con agua desionizada para eliminar subproductos (Figura 2.1g). Seguidamente, el producto obtenido se transfirió a un crisol de alta alúmina (Figura 2.1h) para su secado en un horno a 60 °C por 12 horas (Figura 2.1i).

Finalmente, se incrementó la temperatura a razón de 10 °C/min hasta llegar a 550 °C y se mantuvo por 5 horas con la finalidad de eliminar el Plurónico P123 y posibles residuos derivados de la síntesis. El material obtenido fue un polvo blanco que se almacenó para su futura impregnación con itrio (Figura 2.1j).

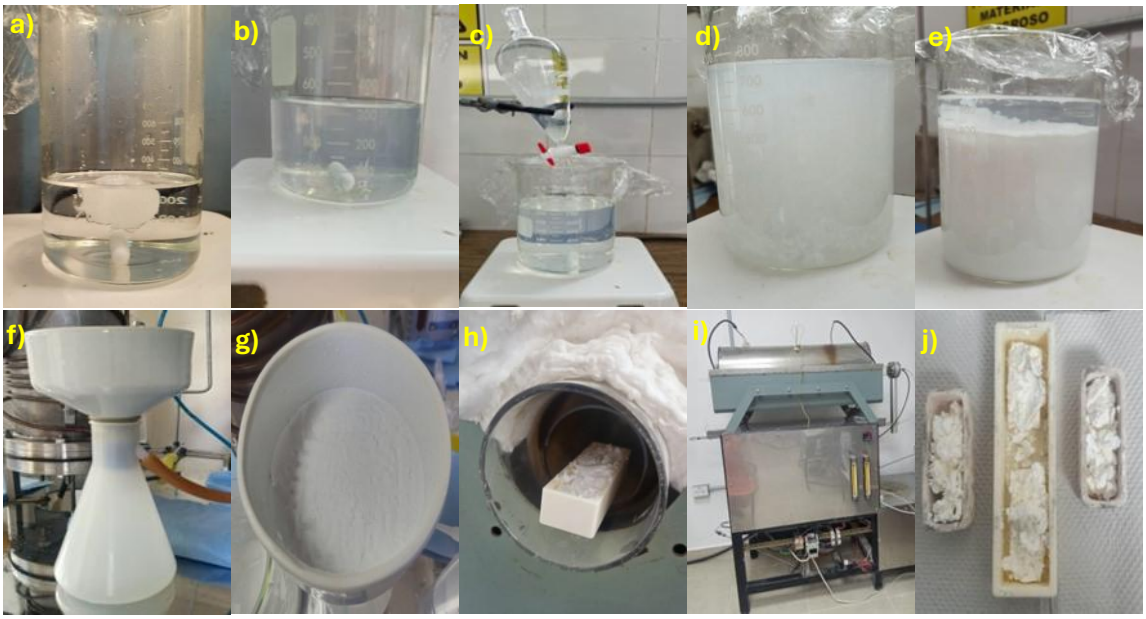


Figura 2.1. Síntesis completa del SBA-15. En a) y b) Disolución de Plurónico P123 en H_2SO_4 0.5 M. En c) Incorporación del Na_2SiO_3. En d) y e) envejecimiento del SBA-15. En f) y g) lavado y filtrado por succión. En h) polvos en el horno y en i) calcinación. En j) SBA-15.

En la Figura 2.2 se muestra un diagrama donde se ilustra el proceso de síntesis del SBA-15.

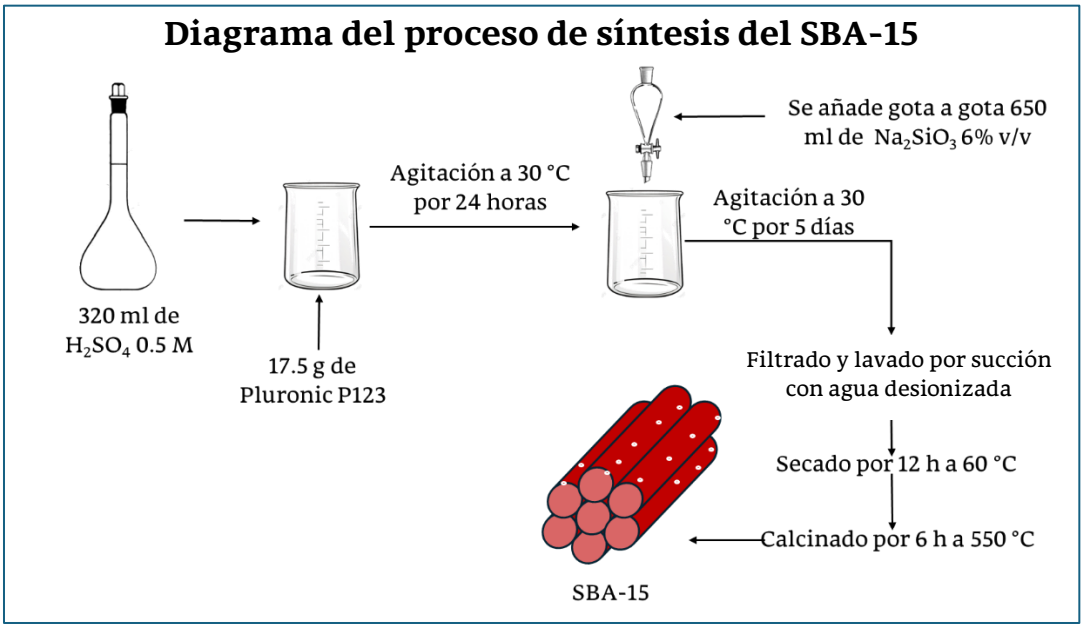


Figura 2.2. Diagrama general del proceso de síntesis del SBA-15.

2.2 Proceso de impregnación del SBA-15 con itrio

Para la impregnación del SBA-15 con itrio se utilizó acetato de itrio tetrahidratado ($Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$) de la marca Santa Cruz, con grado reactivo del 99.99 %). El proceso de impurificación se llevó a cabo mediante el método de impregnación húmeda postsíntesis que consiste en disolver la fase activa (acetato de itrio) y posteriormente mezclarla con el soporte (SBA-15) en solución, para que al eliminar el solvente se retenga la fase activa (itrio) dentro del soporte (Figura 2.3)

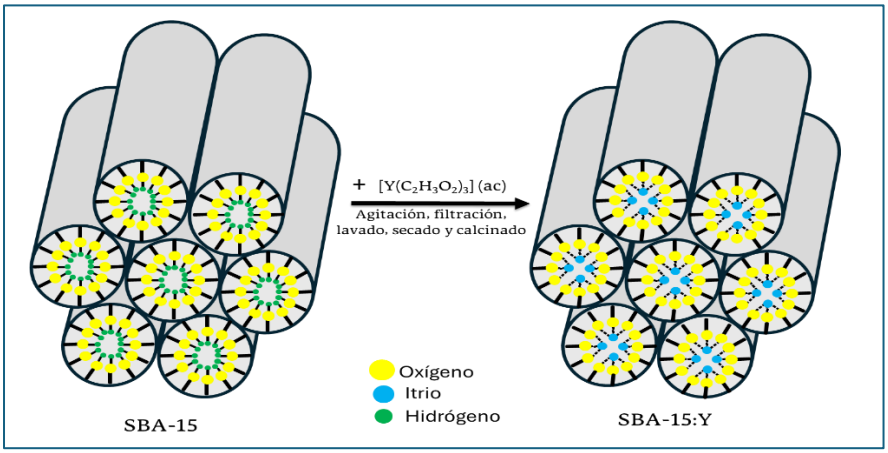


Figura 2.3. Representación esquemática de la interacción del itrio con grupos silanol del interior del SBA-15 posterior a la calcinación [1].

Para la investigación, se prepararon cinco muestras de SBA-15 con relaciones de masa de 0, 5, 10, 20 y 30 % de acetato de itrio anhidro con respecto a la masa de SBA-15 utilizada y las cantidades pesadas del precursor de itrio se calcularon considerando su equivalente en masa anhidro. En la Tabla 2.1. se presenta a detalle las cantidades utilizadas para obtener las muestras.

Las muestras fueron llamadas Y(x)/SBA-15, donde "x" se refiere únicamente a la relación de masa de precursor de itrio anhidro respecto del SBA-15 y no al contenido real de itrio incorporado en los polvos.

Tabla 2.1.Cantidades de acetato de itrio utilizado para sintetizar las muestras Y/SBA-15.

Muestra	Cantidad de SBA-15 (g)	Cantidad de agua (ml)	Porcentaje en peso de acetato de itrio anhidro respecto a SBA-15	Masa de acetato de itrio tetrahidratado (g)
SBA-15	1	30	0	0
Y(5)/SBA-15	1	30	5	0.063
Y(10)/SBA-15	1	30	10	0.127
Y(20)/SBA-15	1	30	20	0.254
Y(30)/SBA-15	1	30	30	0.381

Para la obtención de los polvos impurificados, como primera etapa se disolvió el acetato de itrio tetrahidratado conforme a la Tabla 2.1 en 30 ml de agua desionizada a 30° C por 30 minutos en agitación constante. Como segunda etapa, se agregó 1 g de SBA-15 a la solución anterior y se mantuvo en agitación constante por 24 horas a 30° C.

Transcurridas las 24 horas, se recuperó el precipitado mediante filtración por succión. Seguidamente, el producto se transfirió a un crisol de alta alúmina para su secado en un horno a 60 °C por 12 horas. Finalmente, se incrementó la temperatura a una tasa de 10 °C/min hasta alcanzar los 550 °C, manteniéndose a esta temperatura durante 5 horas.

A continuación se muestra en la Figura 2.4 un diagrama esquemático general del proceso de síntesis del SBA-15 impregnado con itrio.

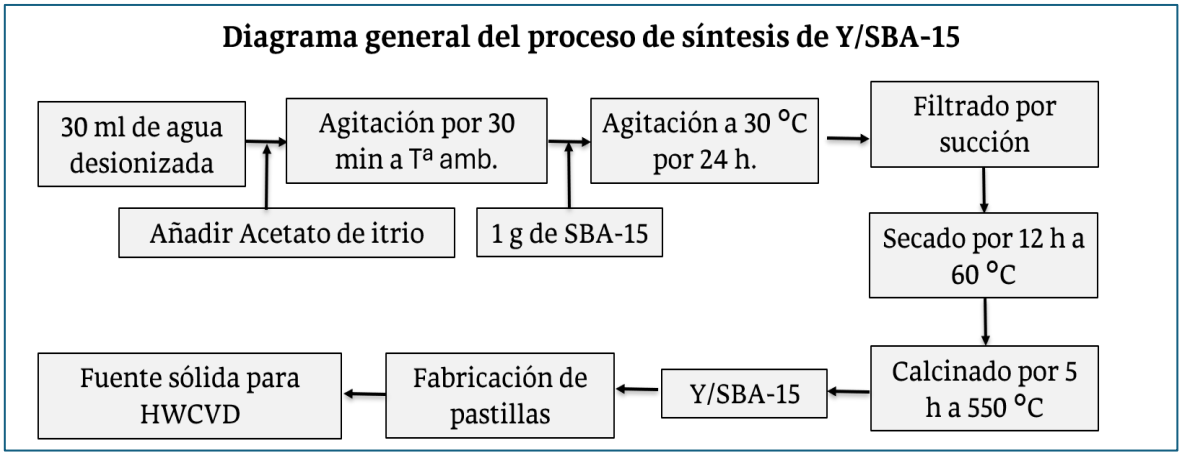


Figura 2.4. Diagrama general del proceso de síntesis del Y/SBA-15 para uso como fuente sólida para el crecimiento de SRO/Y mediante HFCVD.

2.3. Conformado de pastillas Y/SBA-15

Con los polvos de obtenidos en la sección anterior se procedió al conformado de pastillas mediante prensado. Para cada pastilla se pesaron 200 mg de polvo y se colocó en un dado cilíndrico de acero inoxidable. De esta manera, se procedió al prensado utilizando una prensa hidráulica digital marca CrushIR (Figura 2.5 a).

La presión aplicada fue de 90 MPa, mantenida durante un tiempo de 3 minutos para asegurar la compactación homogénea. Las pastillas resultantes presentaron un diámetro de 0.9 cm y un espesor de 3 mm, con tolerancias dimensionales de aproximadamente ±0.2 mm. La densidad aparente calculada a partir de la masa y el volumen geométrico fue de aproximadamente 1.05 g/cm³.

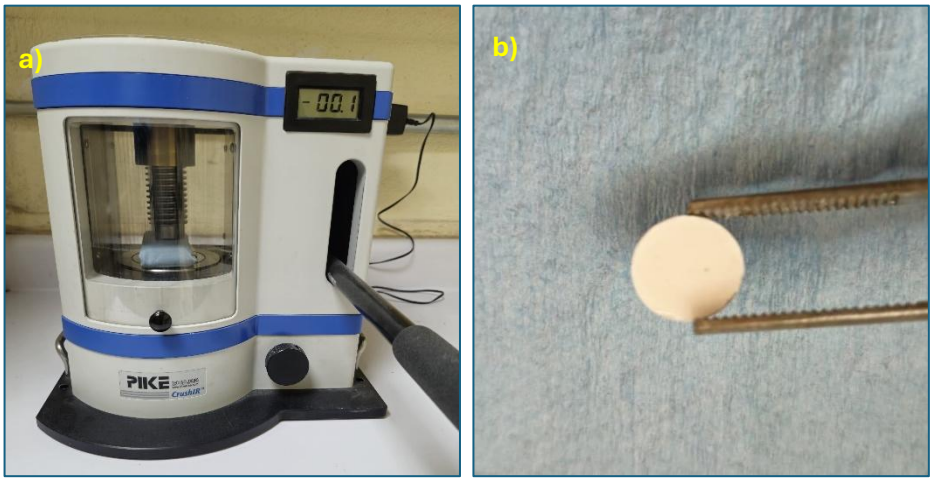


Figura 2.5. a) Prensa hidráulica digital CrushIR utilizada para realizar b) las pastillas que servirán con fuente sólida para crecimiento de Y/SRO.

2.4 Sistema HFCVD

Para el crecimiento de las películas de SRO y SRO/Y se empleó un sistema de HFCVD desarrollado en el laboratorio IC6 del Centro de Investigación de Dispositivos Semiconductores (CIDS) de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (Figura 2.6).

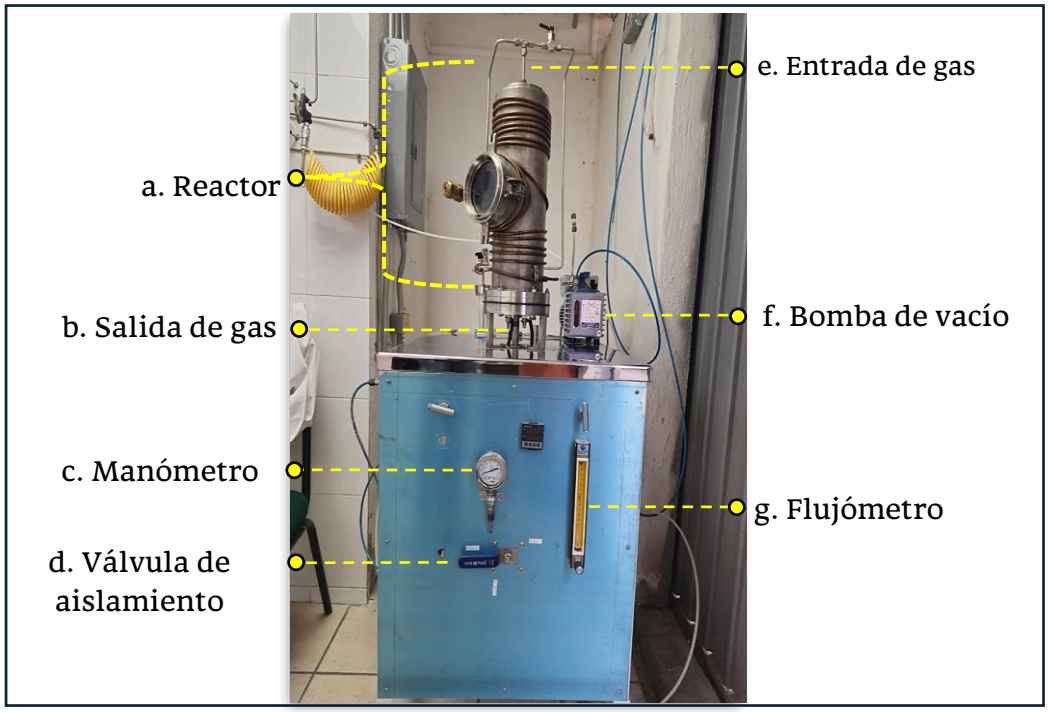


Figura 2.6. Sistema HFCVD del CIDS con todos sus componentes exteriores.

El sistema está integrado por un reactor que consiste en un tubo de acero inoxidable de 45 cm de longitud y 14 cm de diámetro (Figura 2.6 a). El interior del reactor contiene un soporte circular para fuentes sólidas (pastillas) así como uno para sustratos.

Para llevar a cabo el crecimiento se utiliza un filamento de tungsteno cónico de 8 vueltas con 9 mm de diámetro en la base y 14 mm de altura, el cual es alimentado mediante un autotransformador variable o variac Powerstat modelo 3PN116B. En la Figura 2.7 se muestra un diagrama del interior del reactor.

El reactor cuenta con entrada y salida de gases en la parte superior e inferior (Figura 2.6 b y e), respectivamente. El flujo de hidrógeno entra al reactor por una regadera y para medir el flujo entrante se utiliza un flujómetro Matheson modelo 602 conectado a la parte superior (Figura 2.6 g). Para medir la presión en el reactor el sistema cuenta con un manómetro De Wit modelo 2000SS (Figura 2.6 c) que presenta una escala de vacío de 0 a −76 cmHg y una escala de presión de 0 a 28 psi, con una exactitud de ±1 % del total del rango. Finalmente, para evacuar el aire del reactor se utiliza una bomba de vacío Vaccubrand modelo RZ 2.5 (Figura 2.6 f) capaz de reducir la presión absoluta hasta 0.21 atm.

El sistema cuenta con una válvula de aislamiento conectada a la parte inferior del reactor, la cual comunica directamente con la bomba de vacío. Al abrirla, se permite la extracción de los gases residuales y la reducción de presión, mientras que al cerrarla, se conserva una presión reducida en el interior del reactor (Figura 2.6 d). En la Figura 2.7 se muestra un esquema de las partes internas del reactor.

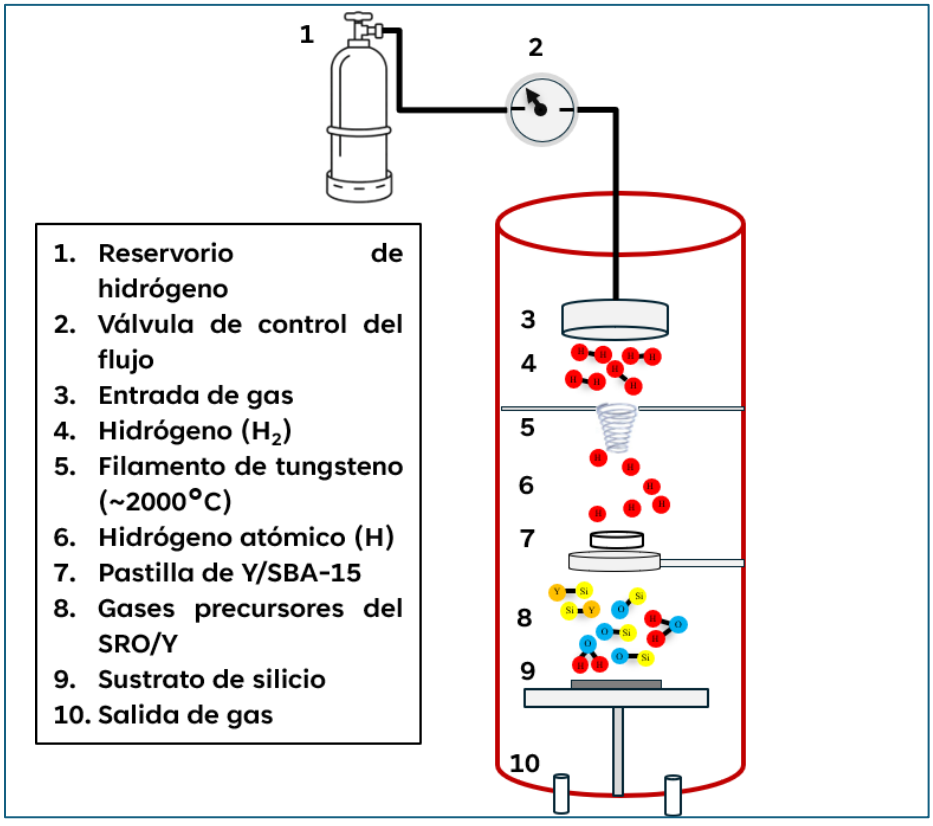


Figura 2.7.Sistema HFCVD de manera interna.

2.4.1 Limpieza del sistema HFCVD

Antes de realizar el crecimiento de las películas fue necesaria una limpieza profunda del sistema HFCVD con el objetivo de eliminar posibles contaminantes que pudieran haber quedado adheridos a las paredes del reactor así como a los demás componentes del sistema como resultado de depósitos previos, lo cual podría contaminar a las futuras películas de SRO/Y (Figura 2.8).

Por lo cual, como primera etapa, se desmontó el tubo de acero así como también se retiró el portapastillas, el portarresistencia y la regadera. La limpieza de los componentes mencionados consistió en introducirlos en xileno durante 15 minutos en agitación ultrasónica. Transcurridos los 15 minutos, los componentes fueron retirados de la solución de xileno y posteriormente se repitió el mismo proceso anterior pero ahora con acetona. Finalmente se realizó una tercera limpieza con metanol bajo las mismas condiciones mencionadas.

Como segunda etapa, se limpió el interior del tubo de acero minuciosamente con metanol. Posteriormente se colocaron nuevamente los componentes limpiados y se fijó el tubo de acero a la base del reactor mediante atornillado. Inmediatamente se cerró herméticamente el reactor y se efectuó un proceso de purga, mediante la bomba de vacío, para disminuir oxígeno y otros posibles contaminantes gaseosos existentes dentro del sistema.

El proceso de purga se inició extrayendo el aire contenido dentro del reactor hasta alcanzar una lectura de −60 cmHg en el manómetro, correspondiente aproximadamente a una presión absoluta de 0.21 atm.

Seguidamente se introdujo un flujo de hidrógeno ultrapuro (99.999 %) hasta alcanzar una presión absoluta de 1 atm, tras lo cual se procedió a cerrar la válvula. Posteriormente se repitió el proceso anterior por dos veces más, dejando el sistema con una presión absoluta de 0.21 atm. Finalmente para verificar la hermeticidad del sistema, se cerró la válvula aislamiento y se tomó como criterio la estabilidad de la lectura del manómetro la estabilidad de la

lectura del manómetro durante 5 min, considerándose como indicativo de la ausencia de fugas apreciables.



Figura 2.8. Desmontaje del tubo de acero del reactor para limpieza total de los componentes del sistema.

2.5 Preparación de sustratos de silicio

Para el crecimiento de las películas de SRO/Y, se utilizaron sustratos de silicio tipo n, con un espesor de 279 ± 20 µm, orientación (100) y resistividad de 1-10 Ωcm. Todos los sustratos de silicio se sometieron a un proceso de limpieza previo al crecimiento con el propósito de remover óxido nativo, grasas y otros contaminantes superficiales.

Como primera etapa para decapar el óxido nativo, los sustratos se sumergieron en una solución de HF diluido (1:10) durante 1 minuto y se enjuagaron con agua desionizada. Posteriormente para la eliminación de grasas, los sustratos se sumergieron en xileno durante 15 minutos en agitación ultrasónica. Así mismo se repitió este proceso para acetona y después metanol.

Seguidamente, para eliminar contaminantes orgánicos superficiales, así como metales pesados, los sustratos fueron sumergidos en una solución RCA I preparada previamente con una proporción 5:1:1 (agua desionizada a 75°C: peróxido de hidrógeno (H_2O_2): hidróxido de amonio (NH_4OH)) y se mantuvo en agitación ultrasónica durante 15 minutos.

Luego para remover iones alcalinos así como cationes, se retiraron de la solución RCA I e introdujeron a una solución RCA II preparada previamente con proporción 6:1:1 (agua desionizada a 75°C: HCl: H_2O_2). La solución con los sustratos se mantuvo en agitación ultrasónica durante 15 minutos y finalizado ese tiempo, se enjuagaron cinco veces con agua desionizada para eliminar residuos de la solución anterior. Finalmente se introdujeron los sustratos en un vaso de precipitados con metanol para conservarlos para el crecimiento (Figura 2.9).

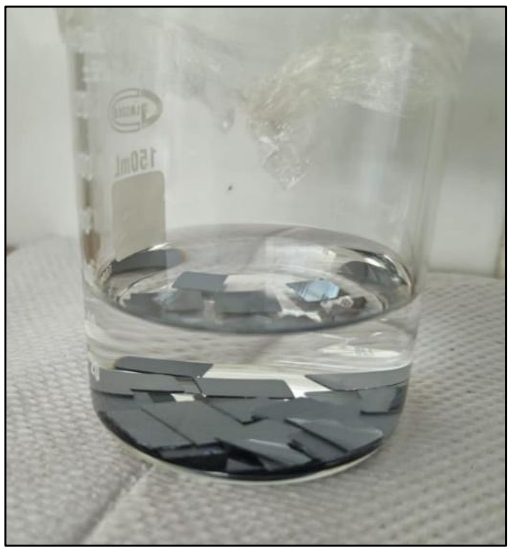


Figura 2.9. Conservación de sustratos de silicio en metanol.

2.6 Crecimiento de películas de SRO/Y por HFCVD

Debido al proceso de purga previamente realizado, el sistema permaneció bajo presión reducida. Para introducir la pastilla de SBA-15 así como el sustrato de silicio se introdujo hidrógeno hasta alcanzar una presión absoluta de 1.3 atm.

Primero, la fuente sólida se colocó debajo del filamento de tungsteno, la cual va a ser decapada por el hidrógeno atómico durante el tiempo que dure el crecimiento y así obtener los precursores que se depositarán sobre el sustrato para formar la película. Inmediatamente se introdujo el sustrato de silicio y se repitió el proceso de purga descrito en la sección 2.4.1 **Limpieza del sistema HFCVD**.



Figura 2.10. Detalle del interior del reactor HFCVD mostrando la disposición de la pastilla, el sustrato y la resistencia antes del inicio del crecimiento.

Seguidamente, cuando se alcanzó la presión absoluta interna de 0.21 atm, se abrió el flujo de hidrógeno ultrapuro (99.999 %) a 100 sccm y simultáneamente la válvula de aislamiento, de manera que se mantuviera un flujo continuo de hidrógeno mientras se extraían los gases del sistema, sin que se modificara la presión anterior.

Posteriormente, el filamento de tungsteno se calentó mediante un variador de voltaje (variac) al aplicar una corriente de 42 A y un voltaje aproximado de 76 V. La temperatura del filamento, estimada en aproximadamente 2000 °C a partir de las condiciones eléctricas de operación. El sustrato se mantuvo a temperatura ambiente y no se realizó un control de temperatura independiente durante el depósito. El tiempo de crecimiento de las películas fue de 2, 2.5 y 3 minutos. El variac se apaga gradualmente hasta llegar a 0 V, se cierra el flujo de hidrógeno y se deja la bomba de vacío por 2 minutos.

Finalmente se cierra la válvula aislamiento y se introduce H_2 hasta que la presión interna alcance condiciones cercanas a la presión atmosférica, permitiendo posteriormente la apertura del reactor y el retiro de la película de SRO/Y.

En cada ciclo de depósito se colocaron simultáneamente tres sustratos de silicio, los cuales fueron sometidos a las mismas condiciones de crecimiento. Los depósitos

se realizaron de manera secuencial, comenzando con la película de SRO sin incorporación nominal de itrio, seguida de las películas SRO/Y(5), SRO/Y(10), SRO/Y(20) y SRO/Y(30). El depósito inicial de SRO se realizó con el propósito de evitar una posible incorporación residual de itrio.



Figura 2.11. Vista del proceso de crecimiento de SRO mediante HFCVD.

Igualmente al finalizar cada depósito se debe realizar el proceso de purga descrito en la sección 2.4.1 Limpieza **del sistema HFCVD** para dejar a una presión reducida y así evitar que la resistencia se oxide. En la *Tabla 2.2* se muestran las condiciones utilizadas para el crecimiento de las películas de SRO/Y.

Tabla 2.2. Condiciones de crecimiento de películas de SRO/Y.

Condición de depósito	Magnitud
Distancia Filamento Fuente	1 cm
Distancia Filamento-Sustrato	2 cm
Temperatura del filamento	≈ 2000°c
Flujo de H_2	100 sccm
Voltaje del variac	76 V
Corriente del variac	42 A
Tiempo de depósito	2, 2.5 y 3 min

2.7 Recocido de las películas de SRO/Y

El recocido es un tratamiento térmico que consiste en calentar el material hasta una temperatura determinada y conservarla durante un tiempo específico. En este caso,

su finalidad es promover la formación de Si-Ncs en las películas con el objetivo de mejorar las propiedades ópticas.

El proceso se llevó a cabo utilizando un horno tubular marca MTI Corporation modelo OTF-1200X (Figura 2.12). Las muestras se colocaron en un barco de cuarzo colocado en la parte central del tubo del horno, la cual corresponde a la zona donde está ubicada la resistencia. Se estableció un flujo continuo de nitrógeno de alta pureza (99.999 %) a un caudal de 20 sccm para minimizar procesos de oxidación no deseados en las películas de SRO. Dicho flujo se introdujo por un extremo del horno y se expulsó por el otro extremo, de modo que el gas circuló y salió continuamente del sistema.

Las películas de SRO y SRO/Y se calentaron desde temperatura ambiente hasta 1050°C durante 90 minutos mediante una rampa de calentamiento de 10°C/min, alcanzando la temperatura objetivo después de aproximadamente 105 minutos. Al concluir este tiempo, el horno se apagó y se cerró la salida del gas, de modo que las muestras se dejaron enfriar dentro del tubo hasta alcanzar temperatura ambiente. Finalmente, las muestras fueron retiradas del horno después de 24 horas



Figura 2.12. Horno utilizado para el recocido de las películas de SRO/Y.

2.8 Técnicas de caracterización

Se llevaron a cabo diferentes técnicas de caracterización con la finalidad de conocer el efecto de la incorporación de itrio en las propiedades del SBA-15 así como en las

películas de SRO. En conjunto, las técnicas proporcionaron las propiedades morfológicas, químicas y ópticas de los materiales.

En las siguientes secciones se describen los fundamentos de cada técnica de caracterización y las condiciones de operación de los equipos empleados para el análisis de los materiales sintetizados en este trabajo.

2.8.1 Fotoluminiscencia (PL)

La Espectroscopía de Fotoluminiscencia (Photoluminiscence Spectroscopy o PL) es una técnica de caracterización óptica no destructiva que permite conocer los procesos de excitación electrónica y de recombinación radiativa así como dilucidar defectos estructurales que dan lugar a la emisión de luz de un material [2,3].

La técnica de PL se basa en el fenómeno de fotoluminiscencia, el cual ocurre cuando a) un electrón absorbe un fotón con energía mayor o igual a la energía de la brecha prohibida del material. Lo cual da lugar a que b) el electrón pase a un estado excitado en la banda de conducción y simultáneamente, genere un hueco en la banda de valencia. Posteriormente, c) el electrón regresa a su estado fundamental y se recombina con el hueco, lo cual es conocido como proceso de recombinación banda-banda. Dicho proceso da lugar a d) la emisión de un fotón como resultado de liberar el exceso de energía. La energía del fotón emitido podría ser menor que la del fotón absorbido debido a interacciones internas previas a la emisión [4–7].

Como se muestra en la Figura 2.13, el proceso de fotoluminiscencia puede desglosarse en cuatro etapas: a) absorción del fotón, b) excitación electrónica, c) recombinación del par electrón-hueco y d) emisión de luz.

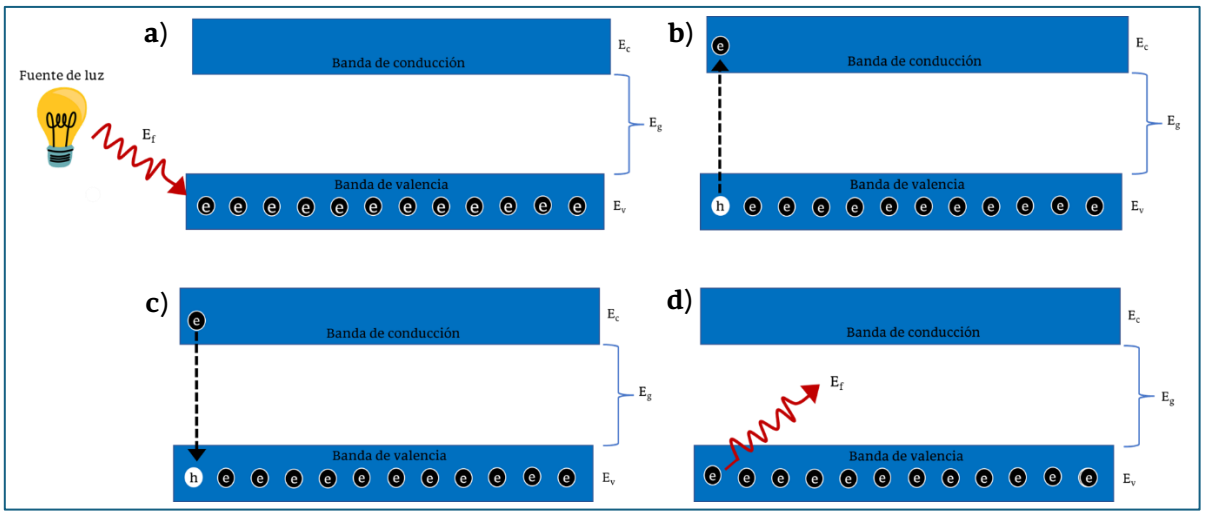


Figura 2.13. Proceso general de la fotoluminiscencia.

Además de la recombinación banda-banda, se pueden presentar distintos procesos como consecuencia de defectos estructurales o dopantes presentes en el material, los cuales introducen niveles de energía permitidos (donadores o aceptores) dentro de la brecha prohibida[8] (Ver Figura 2.14).

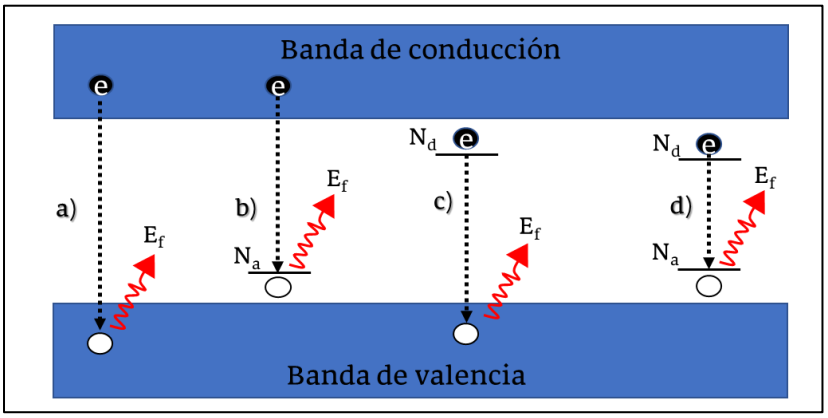


Figura 2.14. Procesos de recombinación a) Banda a banda, b) Banda de conducción a nivel aceptor, c) Nivel donador a banda de valencia y d) Nivel donador a nivel aceptor.

Mediante el uso de la técnica de PL se generan espectros de emisión característicos, donde las bandas observadas a distintas longitudes de onda pueden atribuirse a transiciones específicas, defectos cristalinos o efectos de confinamiento cuántico. Diversas investigaciones que han utilizado esta técnica, han demostrado que la presencia de impurezas puede modificar la intensidad y la energía de las emisiones en comparación con el material puro [9,10].

El sistema de fotoluminiscencia empleado en esta investigación fue ensamblado en laboratorio a partir de componentes ópticos y electrónicos de distintos fabricantes, el cual se muestra en la Figura 2.15. Los elementos principales consistieron en un láser de vanadato de itrio dopado con neodimio (Nd:YVO_4) de radiación ultravioleta a 353 nm y 10 mW de potencia, un monocromador Sciencetech modelo 9040 de medio metro y una resolución espectral de hasta 0.03 nm. El detector es de tipo tubo fotomultiplicador Hamamatsu modelo RG653, integrado en gabinete Sciencetech PMH-02.

En esta investigación, todos los espectros fueron obtenidos utilizando parámetros de medición idénticos.

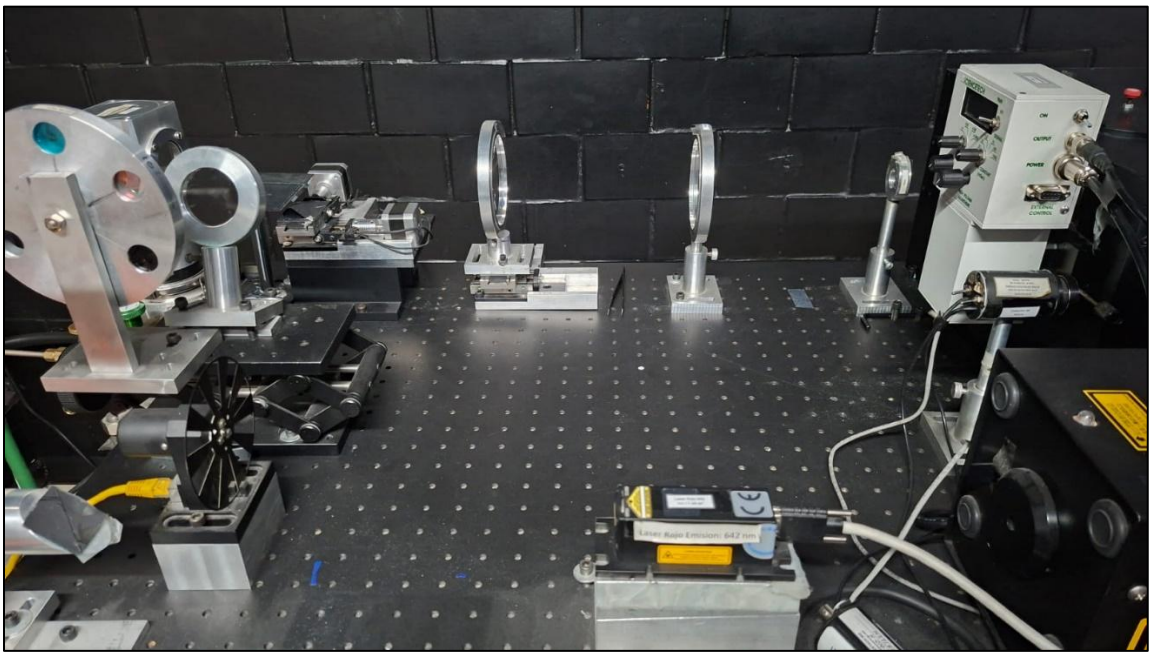


Figura 2.15. Sistema de fotoluminiscencia: láser UV (353 nm, 10 mW), monocromador Sciencetech 9040 (0.5 m) y detector PMT Hamamatsu RG653 en gabinete Sciencetech PMH-02

2.8.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrarred o FTIR por sus siglas) es una técnica de caracterización química que identifica los grupos funcionales presentes en una muestra mediante la medición de la absorción de radiación infrarroja en distintas longitudes de onda. Esto se debe a que, al ser un proceso cuantizado, los distintos enlaces químicos absorberán

únicamente energía en rangos específicos, lo cual permite obtener un espectro que permite identificar la muestra. Estas pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas, lo que hace que la técnica sea versátil y aplicable en diversos campos científicos e industriales.

En la materia, los átomos están unidos mediante enlaces que no son rígidos, lo que les permite vibrar continuamente. Este comportamiento es análogo al de un resorte donde cada enlace tiene una frecuencia de oscilación en función de la fuerza del enlace y la masa de cada átomo involucrado.

Estas vibraciones inducen cambios en el momento dipolar de la molécula, lo cual permite que esta pueda interactuar con el campo eléctrico de la radiación infrarroja incidente. Si la frecuencia del dipolo cambiante coincide con la frecuencia de la onda electromagnética infrarroja, se absorberá su energía y se obtendrá un espectro.

Por lo cual, la condición imprescindible es que la molécula tenga momento dipolar y mientras más grande sea, más intensa será la banda de absorción. Si la molécula no presenta momento dipolar, no es identificable.

La radiación infrarroja se divide en 3 regiones: cercana (12800-4000 cm^{-1}), media (4000 a 400 cm^{-1}) y lejana (400–33 cm^{-1}) [11]. Sin embargo, la región infrarroja media es la más utilizada en FTIR debido a que en este rango la mayor parte de los grupos funcionales existentes tienen energías de vibración en esta.

Una misma molécula puede presentar diferentes modos vibracionales, los cuales pueden clasificarse en estiramiento de enlace (cambio en su longitud) o flexión de enlace (cambio en su ángulo).

Así mismo, el modo de vibración de estiramiento se subdivide en: simétrico (ambos enlaces se alargan o estiran) y asimétrico (un enlace se alarga y el otro se encoge). Por otro lado, el modo de vibración de flexión se subdivide en: balanceo (ambos átomos se mecen en la misma dirección y mismo ángulo sobre el plano), tijereteo (ambos átomos se alejan y acercan entre ellos sobre el plano), aleteo (ambos átomos se mueven al mismo lado fuera del plano) y torsión (los átomos se mueven en sentido contrario fuera del plano)[12]. Ver Figura 2.16.

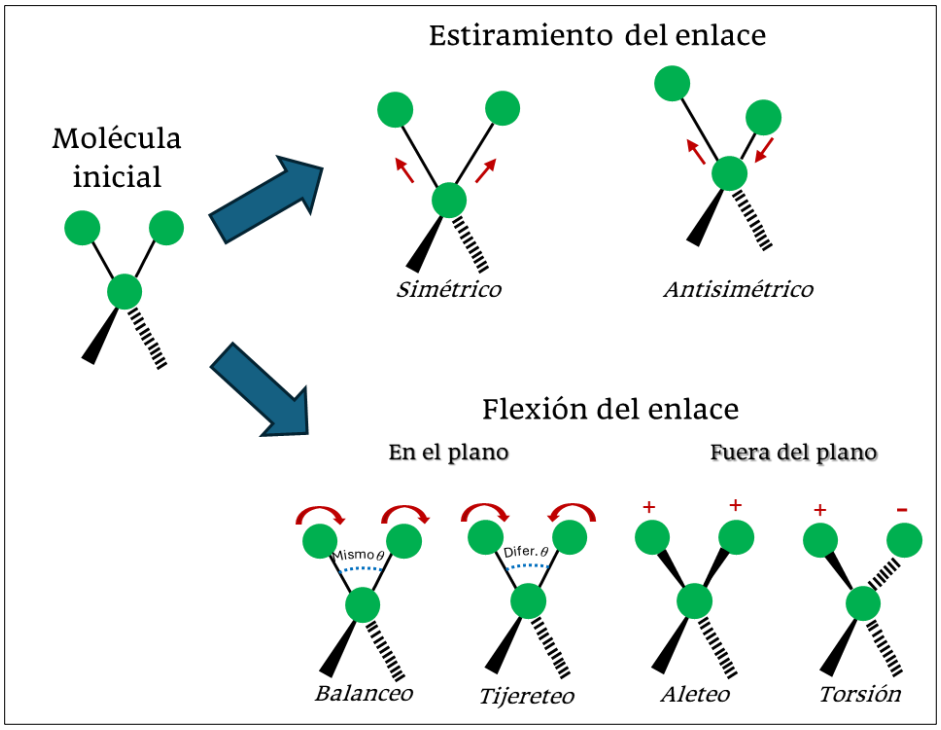


Figura 2.16. Los modos vibracionales que puede presentar una misma molécula. Los símbolos "+" y "–" indican movimiento hacia delante y hacia atrás del plano, respectivamente[12].

El proceso para la obtención del espectro de IR inicia una vez que la energía infrarroja ha sido absorbida selectivamente por una muestra, lo cual genera fluctuaciones en la intensidad de la energía trasmitida. Esta energía se mide comparando la radiación incidente con la transmitida a través de la muestra en función de la frecuencia, lo que permite obtener información sobre las vibraciones moleculares presentes.

El detector registra dicha información como un interferograma, el cual es convertido a frecuencia mediante la transformada de Fourier. Este proceso se lleva a cabo para convertir la información a un espectro con datos interpretables donde cada banda corresponde a la frecuencia vibracional específica de los grupos funcionales presentes. La intensidad de cada banda depende de la cantidad y proporción de moléculas que vibran en ese modo.[13,14]

En esta investigación se realizaron las mediciones de FTIR utilizando un equipo Equinox 55 de la marca Bruker (Figura 2.17) con un divisor de haz de Ge/KBr y rango de número de onda de 4000 a 360 cm^{-1}.

Las mediciones de FTIR se realizaron en modo de reflectancia difusa para las muestras en polvo de SBA-15 y en modo de transmitancia para las películas.

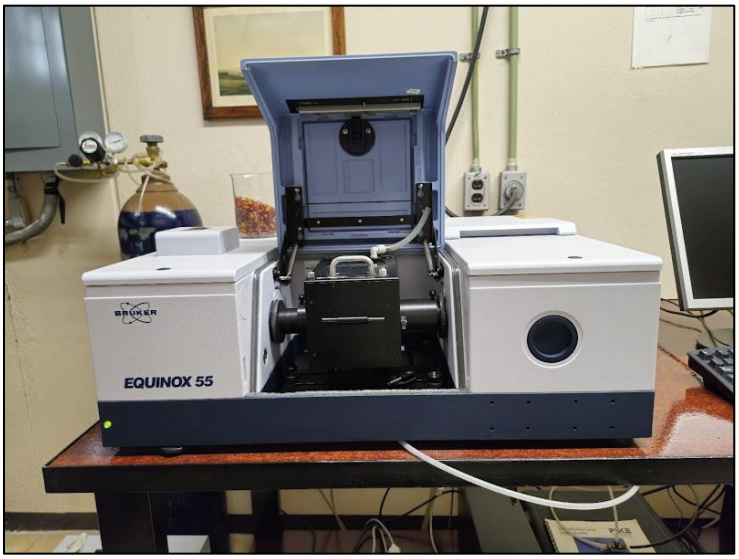


Figura 2.17. Equipo FTIR Bruker Equinox 55.

2.8.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy o TEM) es una técnica capaz de generar una imagen con una resolución espacial incluso por debajo de 1 nm, gracias al uso de un haz de electrones de alta energía como fuente de radiación. Permitiendo así estudiar la estructura interna de la muestra con una precisión cercana al nivel atómico [15].

El fundamento físico de la TEM surge gracias a Louis de Broglie, que postuló que las partículas tienen un carácter ondulatorio y por lo tanto una longitud de onda asociada. Lo cual resulta interesante debido a que esta longitud de onda es mucho menor en comparación con la de la luz visible, por lo cual es posible alcanzar resoluciones superiores y observar detalles más pequeños (Figura 2.18). Por lo que, en 1933, Ernst Ruska y Max Knoll consideraron el fundamento físico y propusieron la idea de la creación del TEM, con el objetivo de superar las limitaciones del microscopio óptico. Además contemplaron que la longitud de onda de los electrones está relacionada con la energía que adquieren al ser acelerados por un voltaje: cuanto mayor es el voltaje, menor es la longitud de onda. Esta relación permite, teóricamente, alcanzar detalles más pequeños en la muestra [16].

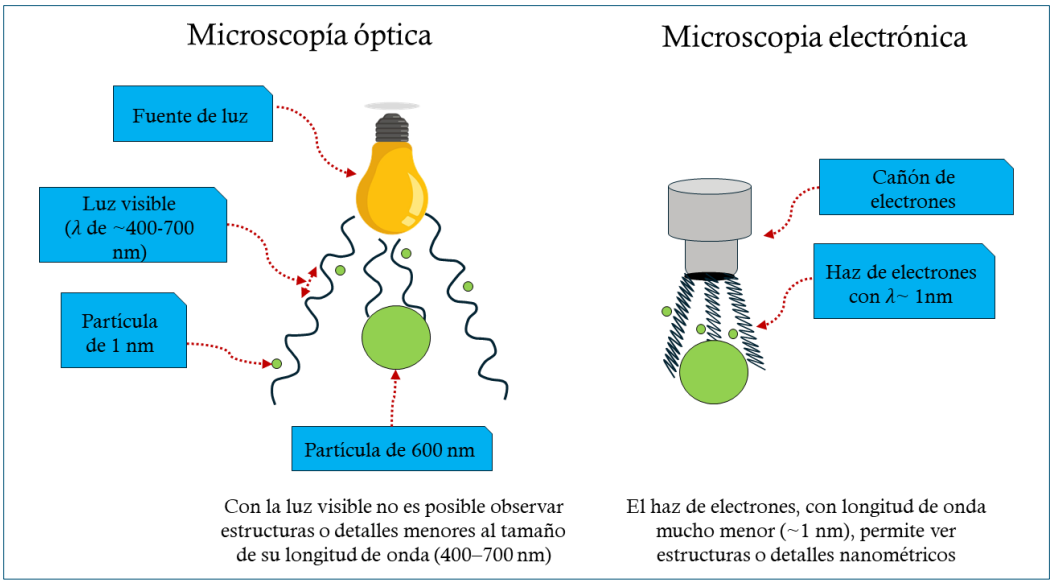


Figura 2.18. Comparativa entre microscopía óptica y electrónica, evidenciando que cuando la longitud de onda es menor o comparable al tamaño del objeto, este puede observarse.

Para que se logre la formación de las micrografías, la técnica TEM exige ciertas condiciones. En primer lugar, se requiere un alto vacío con el objetivo de evitar la dispersión del haz de electrones. En segundo lugar, la muestra debe ser electrotransparente, es decir, debe permitir el paso de los electrones. Esto último se logra haciendo muestras ultradelgadas con un espesor de unas cuantas decenas de nanómetros [15].

La micrografía se forma con el registro del flujo de electrones que logra atravesar la muestra. Este flujo corresponde a los electrones transmitidos, cuya intensidad varía localmente según la interacción con la estructura interna del material. Al incidir sobre un detector, esta señal es transformada a intensidad luminosa, permitiendo obtener la micrografía [17].

Además, el haz de electrones al ser radiación ionizante produce señales secundarias resultantes de la interacción con la muestra. Estas señales pueden aprovecharse mediante subtécnicas analíticas para conocer la información química adicional. Por lo cual, en el microscopio TEM puede contener aditamentos para realizar técnicas como la Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), Espectroscopía Electrónica de Pérdidas de Energía (EEL), Microscopía Electrónica de Transmisión con Filtrado de Energía (EFTEM) [16].

Las micrografías de los polvos de Y/SBA-15 fueron obtenidas utilizando un TEM modelo Tecnai G2 Spirit TWIN (Figura 2.19 a) operando con un haz de electrones de 120 keV, resolución de punto de 0.36 nm y resolución de línea de 0.20 nm. Mientras que las micrografías de las películas de SRO/Y fueron obtenidas mediante un TEM modelo JEOL ARM200F (Figura 2.19 b) operado con un haz de electrones de 200 kV y resolución de punto de 0.19 nm. El microscopio disponía de un detector EDS Oxford Instruments AztecTEM.

Los espaciamientos interplanares reportados a partir de las micrografías se determinaron mediante el análisis de transformada rápida de Fourier (FFT) y transformada inversa de Fourier (IFFT). Para la determinación de los espaciamientos se utilizó como referencia la escala indicada en las micrografías adquiridas, a partir de la cual se realizó la conversión de las distancias medidas en píxeles a unidades de longitud.

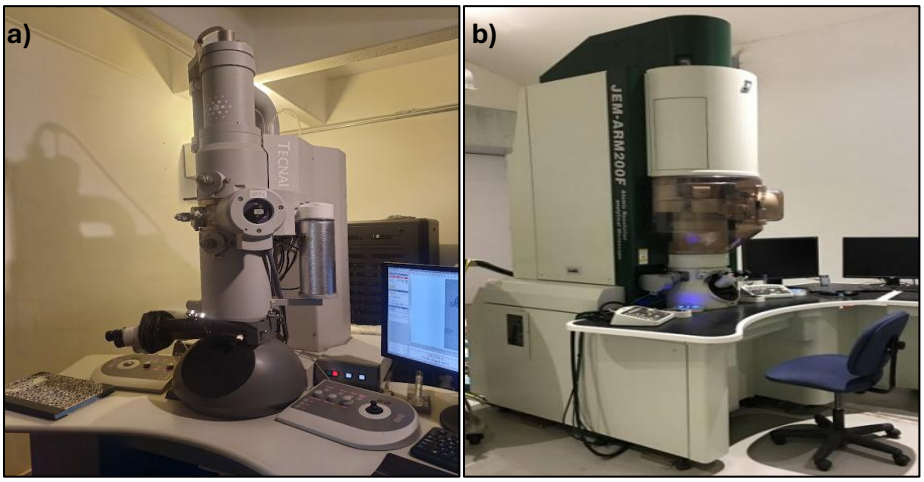


Figura 2.19. Microscopio Electrónico de Transmisión: a) Tecnai G2 Spirit TWIN y b) JEOL ARM200F.

2.8.4 Elipsometría espectroscópica

La elipsometría espectroscópica es una técnica óptica no destructiva que permite determinar propiedades como el índice de refracción, el coeficiente de extinción (κ) y el espesor de películas mediante el análisis de los cambios que experimenta la luz polarizada al ser reflejada por la muestra [3].

La luz es una onda electromagnética compuesta por un campo eléctrico y un campo magnético que oscilan perpendicularmente entre sí y, a su vez, de manera perpendicular a la dirección de propagación. Se dice que la luz está polarizada cuando el campo eléctrico vibra en una sola dirección mientras avanza y no en muchas direcciones diferentes. En cambio, si la luz vibra en muchas direcciones distintas sin un orden definido, se trata de luz no polarizada [18].

En elipsometría se hace incidir luz polarizada linealmente sobre la superficie del material. Cuando la luz interactúa con la muestra, se modifica su comportamiento y al reflejarse cambia a luz polarizada elíptica, es decir hubo cambios en sus ángulos. Al comparar el cambio del haz reflejado con respecto al haz incidente sobre un sustrato cuyas propiedades ópticas son conocidas, es posible determinar las propiedades ópticas y el espesor de la película depositada [19,20].

El equipo que realiza elipsometría es un elipsómetro, el cual está compuesto por una fuente de luz, un generador de estado de polarización PSG, la muestra, un detector de polarización (PDS) y un detector de luz.

En el análisis, la luz incide a cierto ángulo φ sobre la superficie y el haz reflejado por la superficie es reflejado al mismo ángulo y existen dos direcciones de polarización: p para la luz polarizada paralela al plano de incidencia y s para la luz polarizada perpendicular al plano de incidencia. Los valores obtenidos de p y s no son útiles por sí mismo debido a que un programa debe realizar métodos numéricos, analíticos o modelos para transformarlos en variables cuantificables que describan la interacción luz-materia, logrando revelar espesores y constantes ópticas. Siendo así indispensable e imprescindible el uso de un programa [21].

REFERENCIA

1. Trendafilova I, Popova M. Porous Silica Nanomaterials as Carriers of Biologically Active Natural Polyphenols: Effect of Structure and Surface Modification. Pharmaceutics. 29 de julio de 2024;16(8):1004. doi:10.3390/pharmaceutics16081004

2. Sanguinetti S, Guzzi M, Gurioli M. Accessing structural and electronic properties of semiconductor nanostructures via photoluminescence. En: Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures [Internet]. Elsevier; 2008. p. 175-208.

3. Erbe A, Nayak S, Chen YH, Niu F, Pander M, Tecklenburg S, et al. How to Probe Structure, Kinetics, and Dynamics at Complex Interfaces In Situ and Operando by Optical Spectroscopy. En: Encyclopedia of Interfacial Chemistry [Internet]. Elsevier; 2018

4. Abraham J, Jose B, Jose A, Thomas S. Characterization of green nanoparticles from plants. En: Phytonanotechnology [Internet]. Elsevier; 2020. p. 21-39. doi:10.1016/B978-0-12-822348-2.00002-4

5. Torvik JT. Dopants in GaN. En: III-Nitride Semiconductors: Electrical, Structural and Defects Properties [Internet]. Elsevier; 2000. p. 17-49. doi:10.1016/B978-044450630-6/50003-9

6. Gfroerer TH. Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces. En: Meyers RA, editor. Encyclopedia of Analytical Chemistry [Internet]. 1.ª ed. Wiley; 2000 [. doi:10.1002/9780470027318.a2510

7. Martínez Hernández H, Luna López J, Hernández De La Luz J, Luna Flores A, Monfil Leyva K, García Salgado G, et al. Spectroscopic and Microscopic Correlation of SRO-HFCVD Films on Quartz and Silicon. Crystals. 20 de febrero de 2020;10(2):127. doi:10.3390/cryst10020127

8. Munson CA, Gottfried JL, De Lucia FC, McNesby KL, Miziolek AW. Laser-based Detection Methods of Explosives. En: Counterterrorist Detection Techniques of Explosives [Internet]. Elsevier; 2007. p. 279-321. doi:10.1016/B978-044452204-7/50029-8

9. Kumar C, editor. UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization [Internet]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2013. doi:10.1007/978-3-642-27594-4

10. Jimenez J, Tomm JW. Spectroscopic Analysis of Optoelectronic Semiconductors [Internet]. Vol. 202. Cham: Springer International Publishing; 2016. (Springer Series in Optical Sciences). doi:10.1007/978-3-319-42349-4

11. Su WH, Sun DW. Advanced Analysis of Roots and Tubers by Hyperspectral Techniques. En: Advances in Food and Nutrition Research [Internet]. Elsevier; 2019. p. 255-303. doi:10.1016/bs.afnr.2018.07.003

12. Ojeda JJ, Dittrich M. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Molecular Analysis of Microbial Cells. En: Navid A, editor. Microbial Systems Biology [Internet]. Totowa, NJ: Humana Press; 2012. p. 187-211. (Methods in Molecular Biology). doi:10.1007/978-1-61779-827-6_8

13. Rees, O. Fourier transform infrared spectroscopy developments, techniques and applications. 1.ª ed. Nueva York, Estados Unidos: Nova Science Publishers; 2010. (Chemical engineering methods and technology).

14. Moore, E. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Hauppauge: Nova Science Publishers; 2016.

15. Williams DB, Carter CB. Transmission Electron Microscopy [Internet]. Boston, MA: Springer US; 1996 doi:10.1007/978-1-4757-2519-3

16. Barhoum A. Chapter 10 - Physicochemical characterization of nanomaterials: size, morphology, optical, magnetic, and electrical properties.

17. Stachowiak, G.W. Experimental methods in tribology. 2004. 165-220 p. doi:10.1016/S0167-8922(04)80024-5

18. Jellison, G. Spectroscopic ellipsometry data analysis: measured versus calculated quantities. 1999;402-8. doi:10.1016/S0040-6090(97)00765-7

19. Chen X, Pickwell-MacPherson E. An introduction to terahertz time-domain spectroscopic ellipsometry. APL Photonics. 1 de julio de 2022;7(7):071101. doi:10.1063/5.0094056

20. Liu J, Zhang D, Yu D, Ren M, Xu J. Machine learning powered ellipsometry. Light Sci Appl. 12 de marzo de 2021;10(1):55. doi:10.1038/s41377-021-00482-0

21. Martínez-Flores JC. Análisis por elipsometría espectroscópica de películas de óxido de cobalto sobre sustratos metálicos. [Iztapalapa]: Universidad Autónoma Metropolitana; 2007.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a los polvos de SBA-15 e Y/SBA-15 así como de las películas obtenidas de SRO y SRO/Y.

En la *Tabla 3.1*., se presenta la nomenclatura de los materiales caracterizados con el fin de evitar confusiones.

Tabla 3.1. Nomenclatura de las muestras caracterizadas.

Tipo de muestra		Descripción	Designación
Polvos		SBA-15 sin itrio	SBA-15
		SBA-15 con una carga nominal de 5% p/p de acetato de itrio	Y(5)/SBA-15
		SBA-15 con una carga nominal de 10% p/p de acetato de itrio	Y(10)/SBA-15
		SBA-15 con una carga nominal de 20% p/p de acetato de itrio	Y(20)/SBA-15
		SBA-15 con una carga nominal de 30% p/p de acetato de itrio	Y(30)/SBA-15
Películas	Sin recocido	SRO crecido con fuente de SBA-15	SRO
		SRO crecido con fuente de Y(5)/SBA-15	SRO/Y(5)
		SRO crecido con fuente de Y(10)/SBA-15	SRO/Y(10)
		SRO crecido con fuente de Y(20)/SBA-15	SRO/Y(20)
		SRO crecido con fuente de Y(30)/SBA-15	SRO/Y(30)
	Con recocido	SRO durante 90 minutos	SRO-R
		SRO/Y(5) durante 90 minutos	SRO/Y(5)-R
		SRO/Y(30) durante 90 minutos	SRO/Y(30)-R

3.1 Caracterizaciones de polvos de SBA-15 e Y/SBA-15

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos de los polvos de SBA-15 e Y/SBA-15 mediante FTIR, TEM y PL. A continuación en la Figura 3.1. se muestran las imágenes de los polvos de Y/SBA-15 sintetizados.

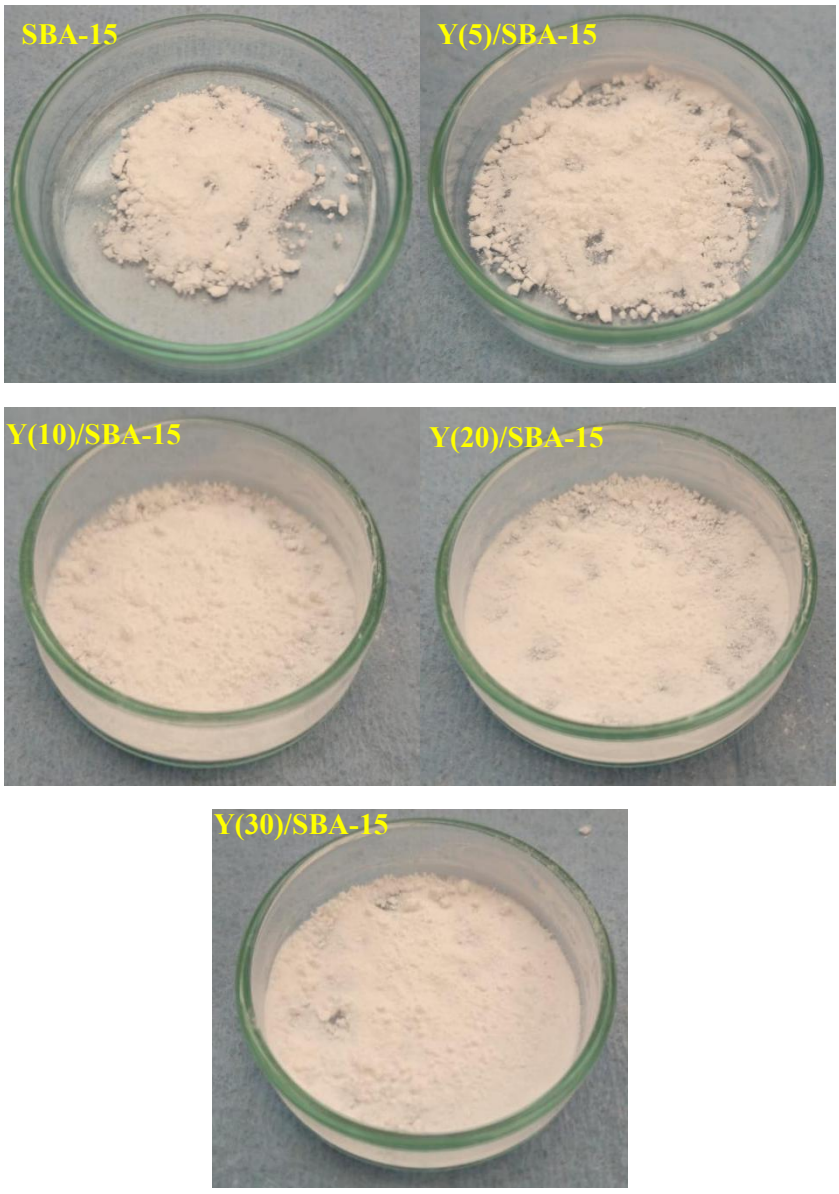


Figura 3.1. Imágenes representativas de los polvos de SBA-15 e Y/SBA-15 sintetizados.

3.1.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La caracterización mediante FTIR se realizó con el propósito de identificar los grupos funcionales presentes en la muestra así como para evaluar la posible influencia debido a la impregnación con itrio en el SBA-15.

Los espectros de FTIR obtenidos se muestran en la Figura 3.2., los cuales se realizaron en un rango de 400–4000 cm^{-1} en modo de reflectancia difusa. Estos espectros presentaron las vibraciones asociadas a los grupos siloxano (Si–O–Si) y silanol (Si–O–H), característicos del SBA-15 [1–3].

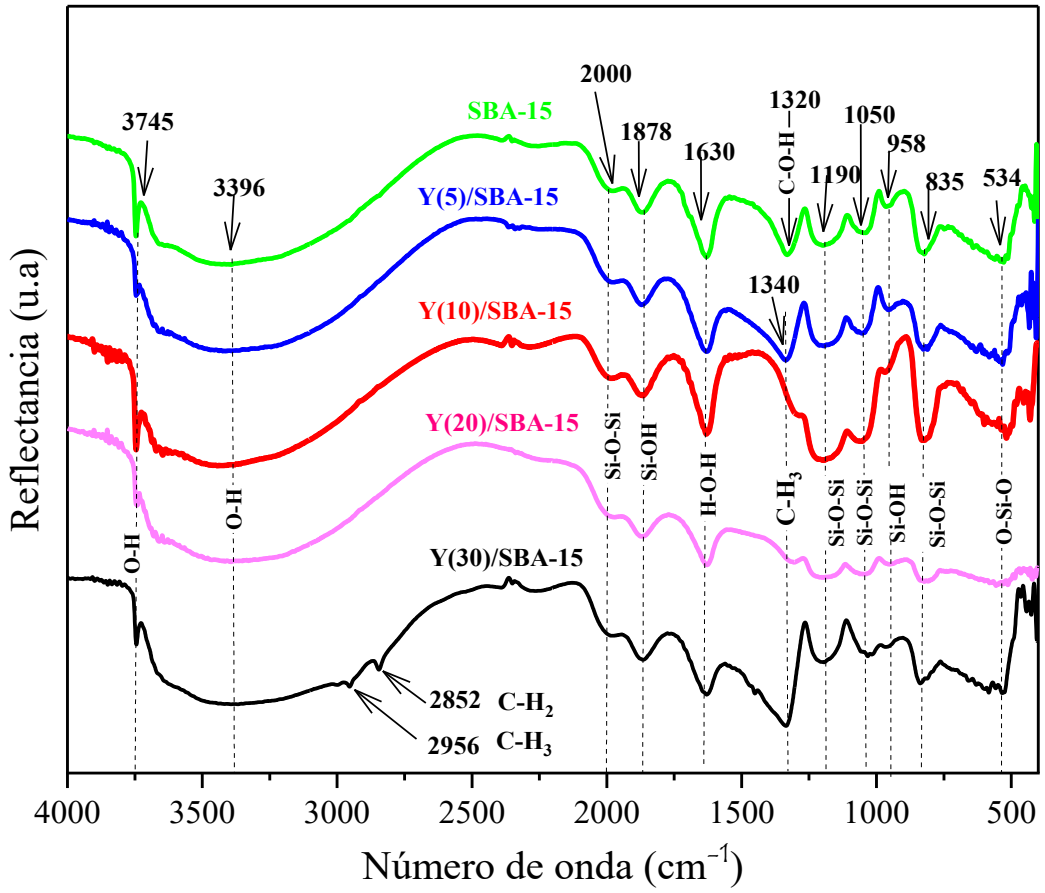


Figura 3.2. Espectros FTIR del SBA-15 y las muestras de SBA-15 impregnadas con itrio a diferentes concentraciones nominales. Los espectros fueron desplazados verticalmente para comparación visual.

La banda estrecha en 3745 cm^{-1} se relaciona con el estiramiento del enlace O-H proveniente de grupos silanol aislados, no enlazados mediante puentes de hidrógeno. Por su parte la banda ancha en 3396 cm^{-1} se atribuye a la vibración de

estiramiento del O-H proveniente de agua adsorbida en la superficie o de grupos silanoles enlazados por puentes de hidrógeno [4–6].

Las bandas observadas en 2000 cm^{-1} y 1878 cm^{-1} corresponden a sobretonos: la primera surge de la combinación de ≈1190 cm^{-1} (estiramiento simétrico Si–O–Si) con 835 cm^{-1} (estiramiento antisimétrico Si–O–Si) y la segunda se relaciona con el doble del modo en ≈958 cm^{-1} (estiramiento de Si–O–H) [5,7].

La banda en 1630 cm^{-1} corresponde al modo de deformación de H-O-H referente a moléculas de agua absorbidas[8]. Mientras que la banda en 1320 cm^{-1} se asignó a la deformación en el plano de C-O-H, proveniente de restos remanentes del Plurónico P123 que no fueron eliminados por completo durante la calcinación [9].

Las bandas en 1190 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento asimétrico y simétrico de Si–O–Si, respectivamente [10–13].

La banda registrada en 958 cm^{-1} refleja el modo de estiramiento del enlace Si–O–H de los grupos silanol [11,12]. Por su parte, la banda en 835 cm^{-1} se relaciona con vibraciones de estiramiento simétrico de la red de Si–O–Si [10,13]**.** Finalmente, la banda observada en 534 cm^{-1} corresponde al modo de deformación de O-Si-O de la red [5,12].

Al comparar los espectros de FTIR del SBA-15 y de Y/SBA-15 se aprecian diversos cambios. La desaparición de banda en 1320 cm^{-1} sugiere que se ha logrado eliminar por completo los restos de Plurónico P123 debido a la segunda calcinación realizada a los polvos impregnados con itrio [1]. Todas las muestras de Y/SBA-15 mostraron un cambio en 958 cm^{-1}, lo cual se interpreta como una disminución de los grupos silanol e indica el anclaje del itrio a la red, lo cual ha sido reportado en diferentes investigaciones referentes a la impregnación del SBA-15 con diversas especies [4,8,14].

Notoriamente, no fue detectada alguna banda de absorción relacionada directamente con el enlace Y-O, sugiriendo que el itrio podría permanecer coordinado mediante interacciones de carácter iónico, debido a la presencia de grupos silanol [15,16].

En las muestras Y(5)/SBA-15 e Y(30)/SBA-15 se identificó una banda en 1340 cm^{-1}, asociada a la deformación del grupo CH_3, relacionada con restos provenientes del acetato de itrio que no fueron eliminados completamente durante la calcinación [17]. En el caso de Y(30)/SBA-15 se observó la aparición de bandas en 2956 cm^{-1} y 2852 cm^{-1}, correspondientes al estiramiento antisimétrico del CH_3 y al estiramiento simétrico del CH_2, respectivamente. Lo anterior sugiere una mayor cantidad de restos del precursor no fueron eliminados debido a que se utilizó mayor acetato de itrio para su impregnación [5]. En la Tabla 3.2. se resumen todas las bandas observadas en los espectros FTIR de los polvos.

Tabla 3.2. Bandas observadas de los polvos de SBA-15 y Y/SBA-15.

Número de onda (cm^{-1})	Modo vibracional	Referente a
3745	Estiramiento de O-H	Silanol
3396	Estiramiento de O-H	Silanol y agua
2956	Estiramiento asimétrico de C-H_3	Acetato
2852	Estirameinto simétrico de C-H_2	
2000	Banda de combinación de Si-O-Si	Siloxano
1878	Banda de combinación Si-OH	Silanol
1630	Deformación de O-H	Agua
1340	Deformación de C-H_3	Acetato
1320	Deformación en el plano de C-O-H	Pluronic P123
1190	Estiramiento asimétrico de Si-O-Si	Siloxano
1050	Estiramiento simétrico de Si-O-Si	
958	Estiramiento de Si-OH	Silanol
534	Deformación de O-Si-O	Siloxano

3.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Con el propósito de observar y verificar la morfología del Y/SBA-15, se obtuvieron micrografías mediante TEM. En la Figura 3.3. se muestran las micrografías TEM en la dirección del eje del poro, las cuales confirman la existencia de poros altamente ordenados con una simetría hexagonal 2D, característica típica del SBA-15 [2,18,19].

Se observa que posterior a la impregnación con itrio, los polvos no sufrieron destrucción de los poros lo cual indica que conserva orden mesoporoso local. Así mismo los difractogramas FFT de la zona enmarcada en color amarillo se presentan en la parte inferior derecha, los cuales presentaron un patrón hexagonal bien definido, confirmando el ordenamiento de los canales y la simetría hexagonal del Y/SBA-15 [20].

En la Figura 3.4 se muestran los histogramas de distribución del diámetro de poro obtenidos a partir de las micrografías anteriores. Para cada muestra se analizaron 100 poros, excepto en Y(10)/SBA-15, para la cual se analizaron 27 poros. El SBA-15 presentó un diámetro de poro promedio de 6.29±0.56 nm, característico de materiales mesoporosos [21,22], mientras que las muestras impregnadas con itrio presentaron diámetros promedio de 6.16±0.47, 6.41±0.71, 6.14±0.51 y 6.22±0.50 nm, correspondientes a SRO/Y(5), SRO/Y(10), SRO/Y(20) y SRO/Y(30), respectivamente. En conjunto, los diámetros promedio no presentaron variaciones significativas posterior a la impregnación con itrio.

Por otra parte, en la Figura 3.5. se muestran las micrografías obtenidas del eje perpendicular al poro, revelando la presencia de canales mesoporosos cilíndricos que se extienden por varios nanómetros con una ligera desviación respecto al canal cilíndrico perpendicular ideal [2]. Los canales mesoporosos presentaron longitudes promedio de 307.21±63.24 nm para el SBA-15, y de 289.71±41.27, 275.95±44.07, 281.04±63.16 y 298.58±94.99 nm para Y(5)/SBA-15, Y(10)/SBA-15, Y(20)/SBA-15 y Y(30)/SBA-15, respectivamente.

No se observaron variaciones significativas entre el largo de las muestras, lo cual es consistente con la conservación de la estructura mesoporosa después de la impregnación.

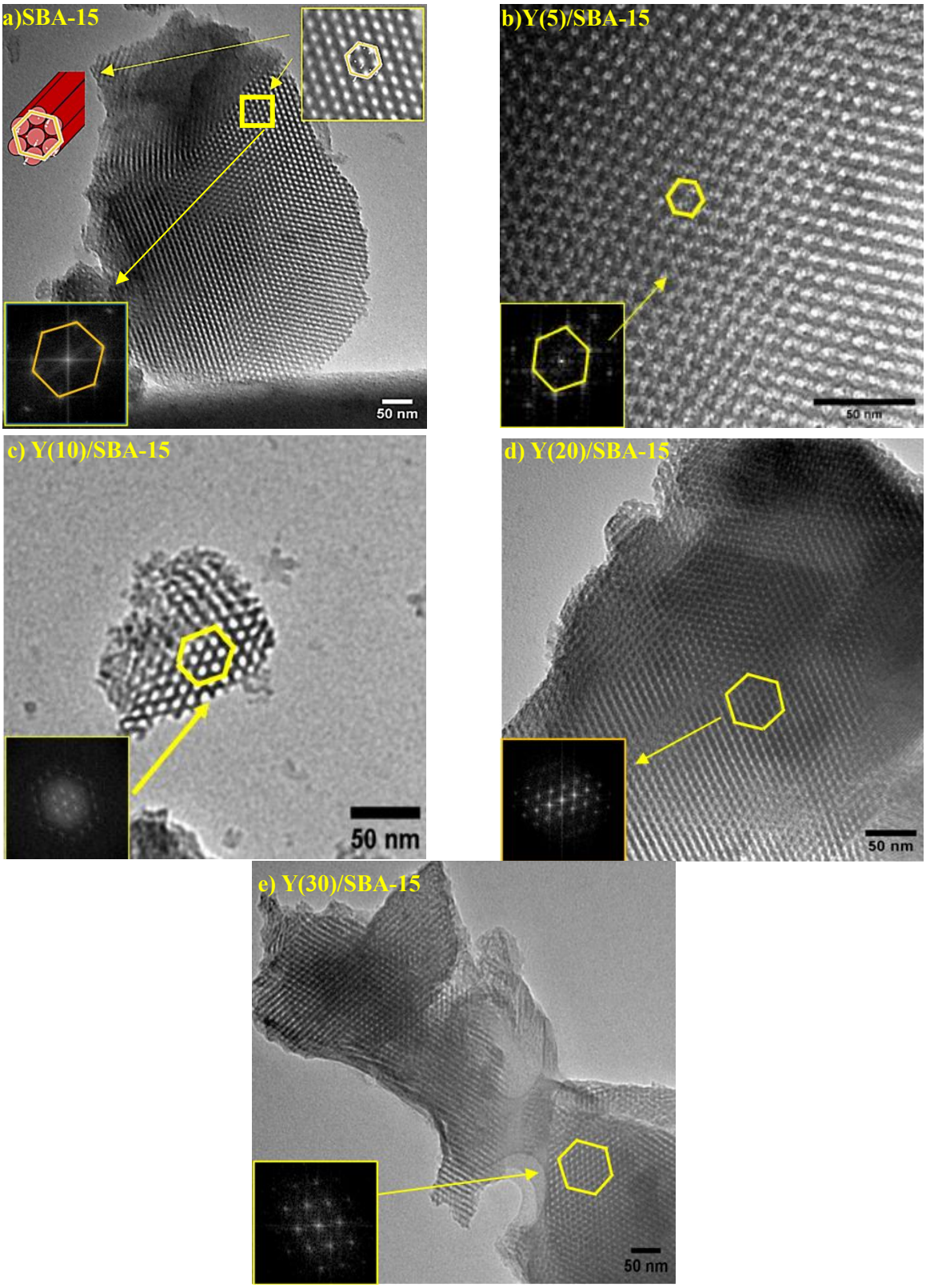


Figura 3.3. Micrografías TEM del SBA-15 e Y/SBA-15 en dirección del eje del poro con su difractograma FFT de la zona en color amarillo.

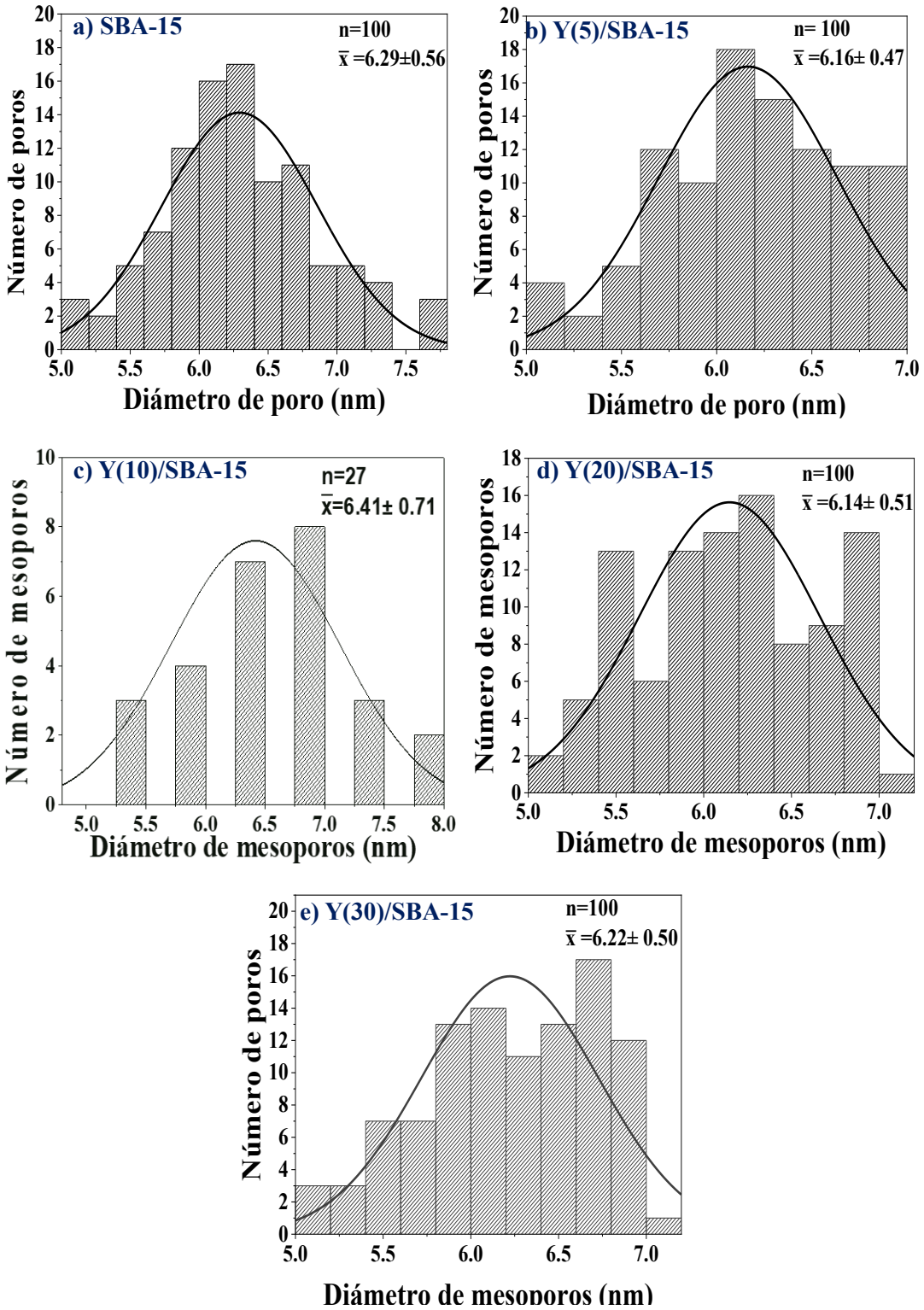


Figura 3.4.Histogramas de distribución del diámetro de poro. Se indica en cada uno el número de poros analizados (n) y los valores de media ± desviación estándar. La escala de las micrografías es de 50 nm.

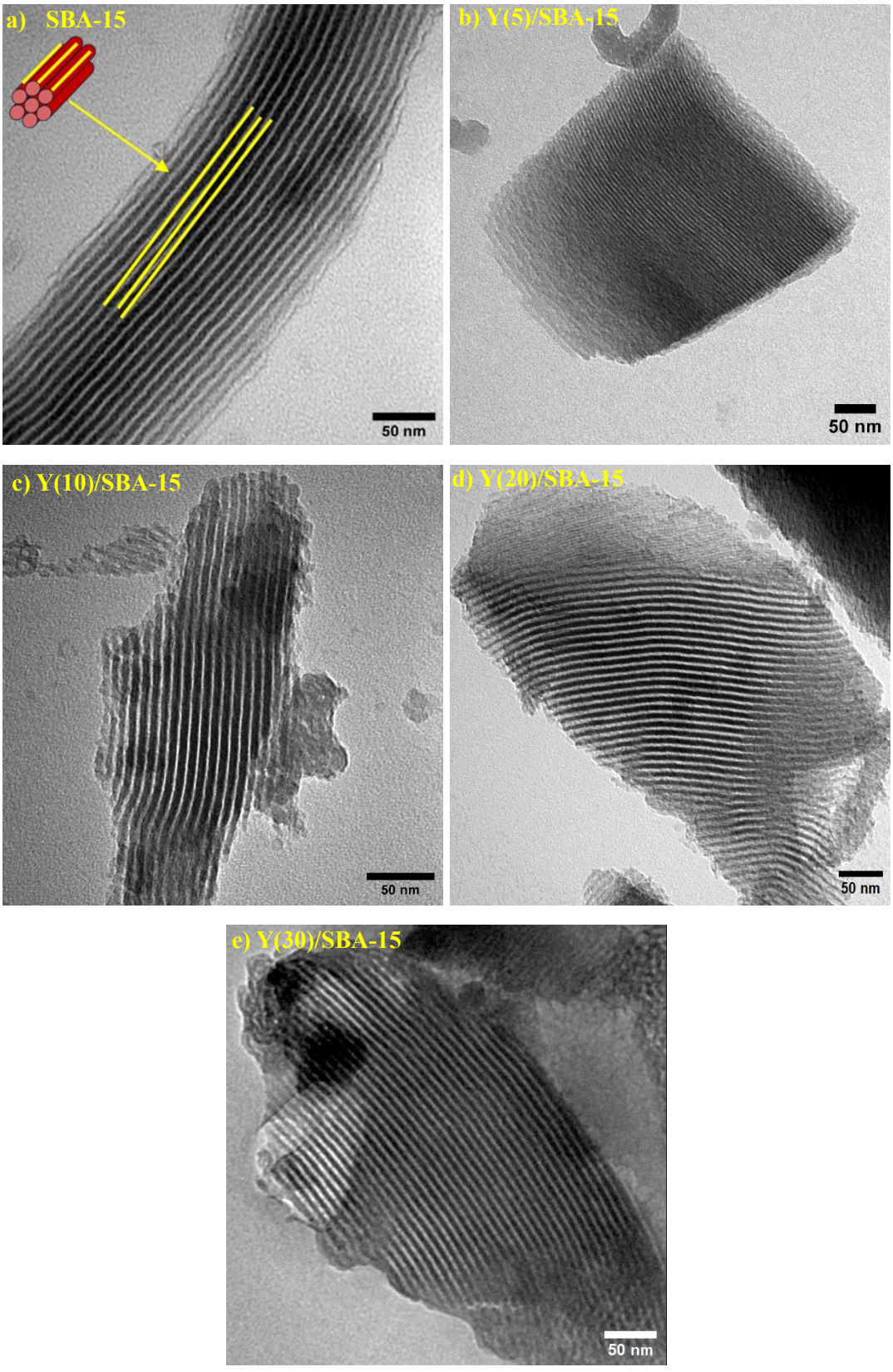


Figura 3.5. Micrografías TEM del SBA-15 e Y/SBA-15 en la dirección perpendicular al eje del poro.

3.1.3 Fotoluminiscencia (PL)

La caracterización de la fotoluminiscencia se realizó con el propósito de verificar la incorporación de itrio en la matriz mesoporosa mediante variaciones en la emisión del material.

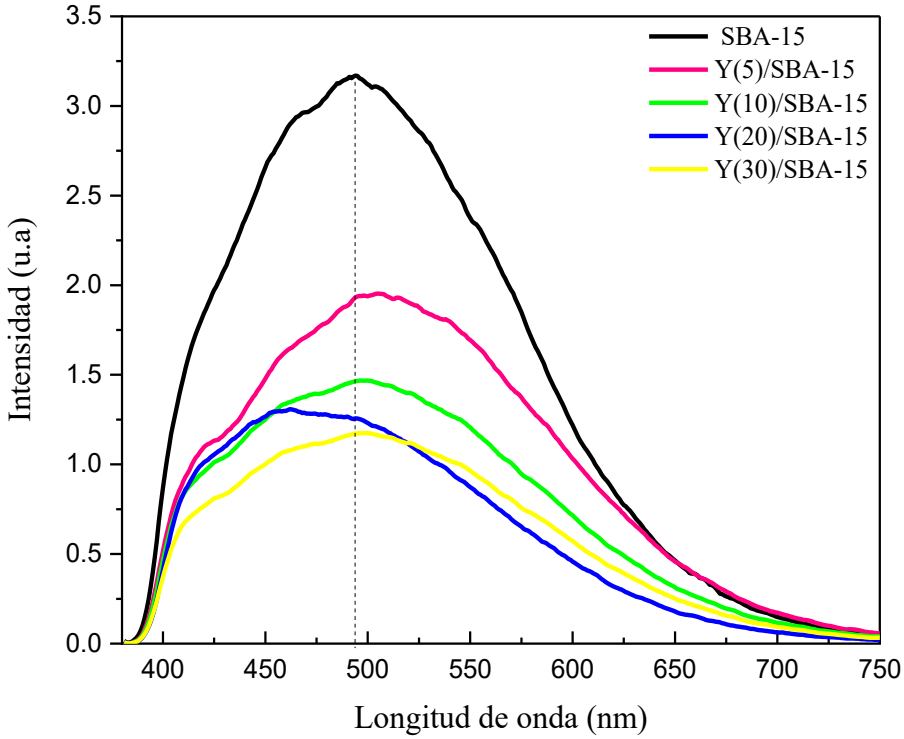


Figura 3.6. Espectro de PL de los polvos de SBA-15 e Y/SBA-15.

En la Figura 3.6. se muestra que el SBA-15 presenta una banda de emisión centrada en 489 nm, atribuida a la presencia de grupos Si–OH y defectos estructurales de las paredes del poro relacionados con los grupos Si-O-Si [23,24].

Con el propósito de analizar a detalle las contribuciones, se realizaron las deconvolución de los espectros (Figura 3.7). Para el SBA-15 se identificaron tres bandas centradas en 422, 470 y 532 nm, respectivamente. Las posiciones de las dos primeras contribuciones no presentan variaciones significativas debido a la incorporación de Y. Sin embargo, la tercera contribución presenta un ligero corrimiento hacia el rojo (537-545 nm) acompañado de una disminución en su intensidad. Los resultados de la deconvolución se resumen en la Tabla 3.3.

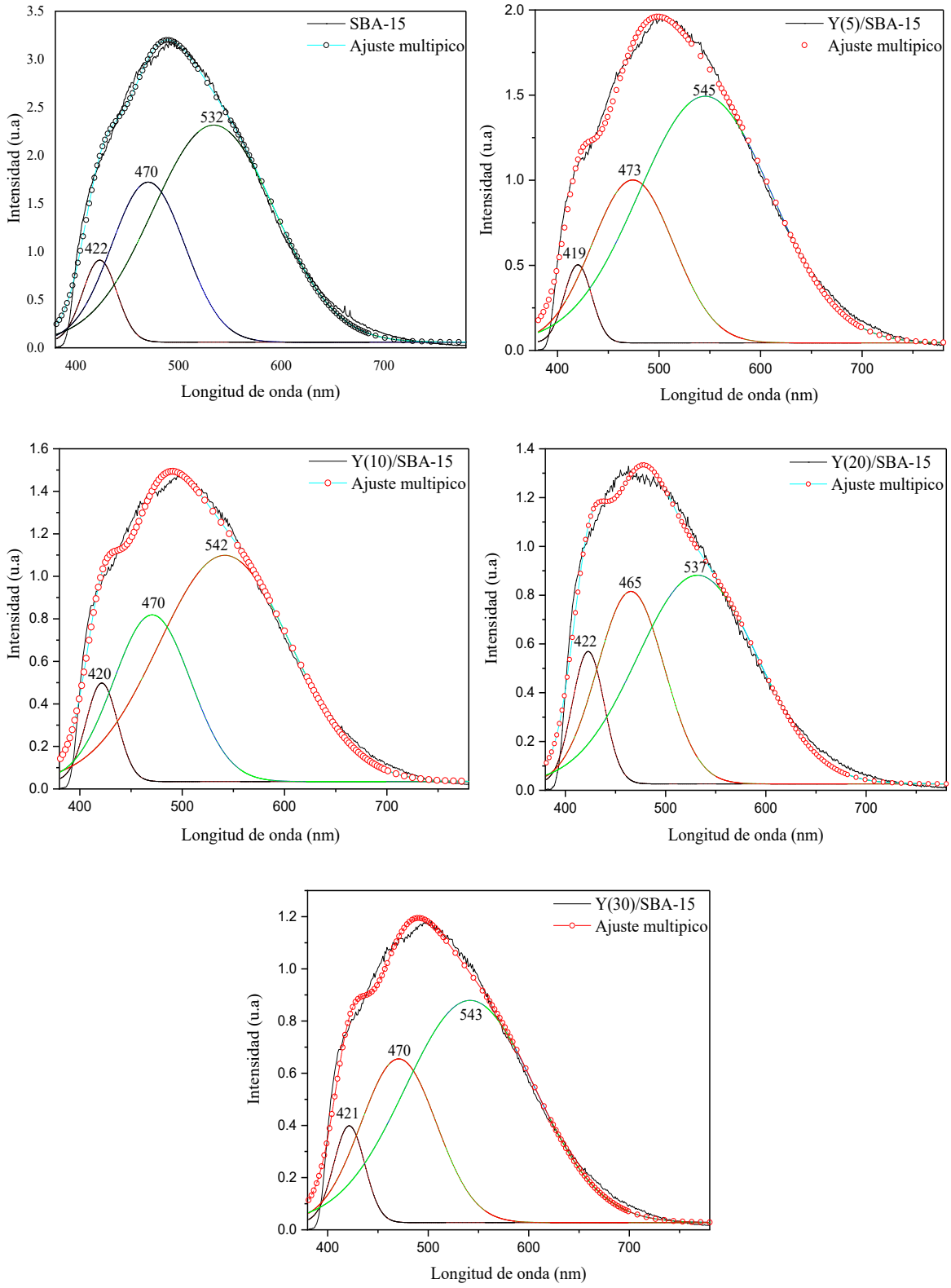


Figura 3.7. Deconvolución de espectros de PL de los polvos de SBA-15 sin e impregnados con itrio.

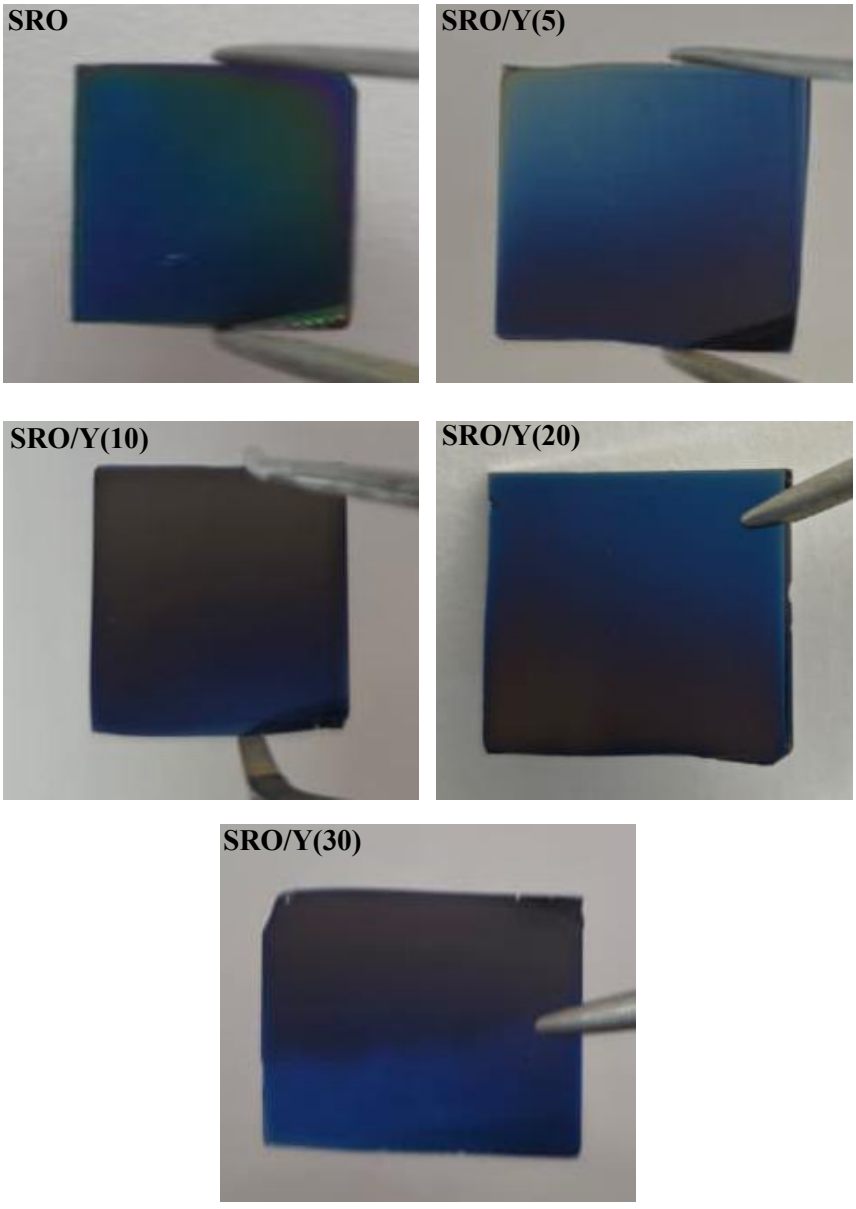
Lo anterior sugiere que existe una reducción de los grupos Si–OH cuya disminución también se observa mediante FTIR. La correlación entre esta técnica y FTIR sugiere que la incorporación de Y modifica la densidad de estos grupos, reduciendo la intensidad de emisión. Adicionalmente, el corrimiento hacia el rojo sería atribuible a cambios en el entorno químico del material [25].

Tabla 3.3. Posiciones de las bandas de emisión obtenidas por deconvolución de los espectros de SBA-15 y Y/SBA-15.

Muestra	Banda de emisión (nm)		
SBA-15	422	470	532
Y(5)/SBA-15	419	473	545
Y(10)/SBA-15	420	470	542
Y(20)/SBA-15	422	465	537
Y(30)/SBA-15	421	470	543

3.2 Caracterizaciones de películas de SRO y SRO/Y

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos de las películas de SRO y SRO/Y mediante FTIR, TEM, EDS, elipsometría y PL. A continuación, en la Figura 3.8 se presentan las muestras obtenidas. Se observa que las películas recocidas no presentaron cambios apreciables a simple vista en comparación con las muestras sin tratamiento térmico.



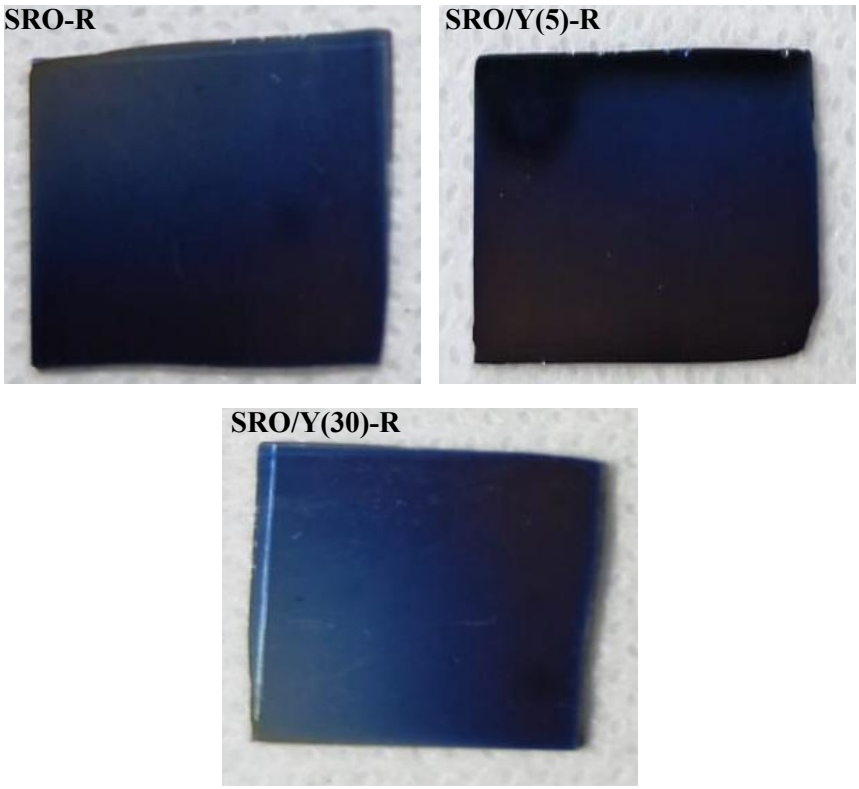


Figura 3.8. Imágenes representativas de las películas de SRO/Y sin y con tratamiento térmico depositadas sobre silicio mediante la técnica de HFCVD.

3.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se obtuvieron micrografías mediante TEM de las películas de SRO y SRO/Y con el objetivo de confirmar la presencia de Si-Ncs.

En la Figura 3.9. se muestra la micrografía obtenida del SRO sin impurificar, en la cual se distinguen dos fases. Por un lado, la matriz amorfa de SiO_2 y por otro, los Si-Ncs embebidos en ella, resaltados mediante un área circular amarilla.

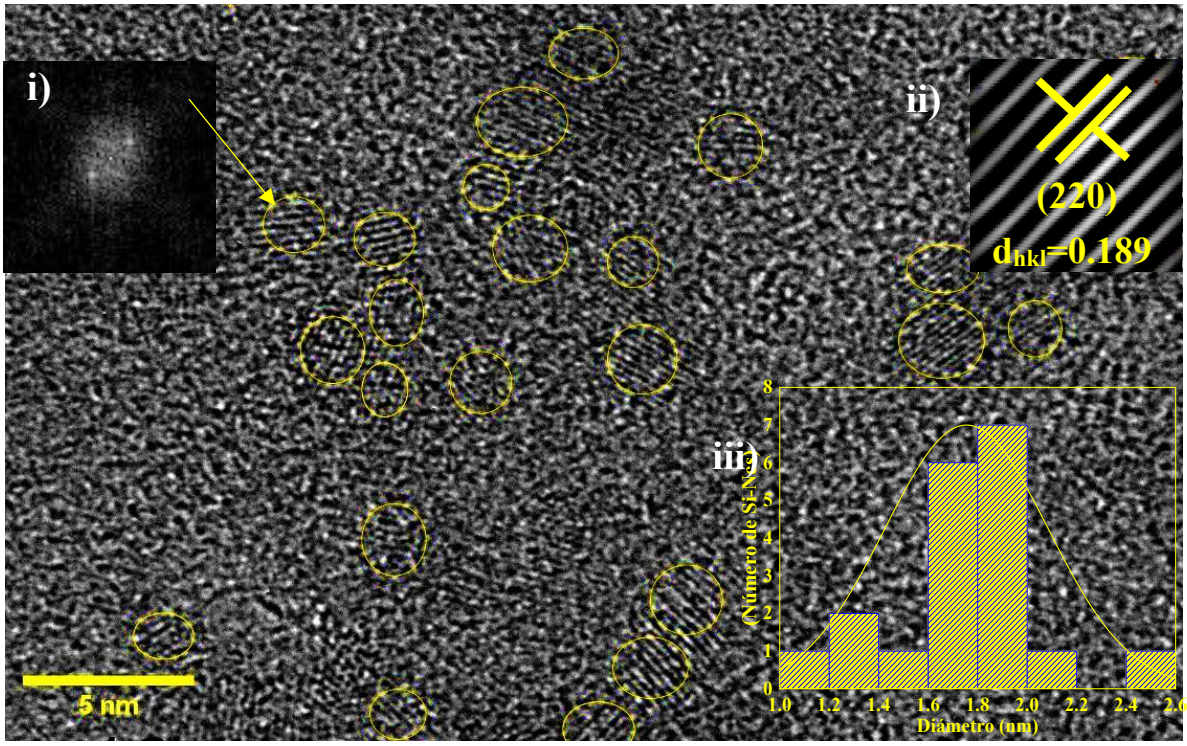


Figura 3.9. Microscopía TEM del SRO con Si-Ncs resaltados mediante un círculo amarillo. Se muestra i) el patrón FFT, ii) IFFT con distancia interplanar y plano cristalográfico e iii) histograma de distribución de diámetro de los Si-Ncs.

La presencia de franjas visibles es la evidencia inicial de la formación de Si-NCs [26] y para corroborarlo, las micrografías fueron analizadas utilizando el software ImageJ para obtener el patrón de transformada de Fourier (FFT) y la transformada inversa de Fourier (IFFT), con las cuales se puede conocer la distancia interplanar y el plano cristalográfico de los Si-Ncs [27]. La identificación de un Si-NC se consideró adecuada cuando la reconstrucción mediante IFFT permitió observar de manera definida las franjas correspondientes a los planos cristalinos dentro de la región seleccionada. De esta manera la distancia d_{hkl} se estimó en un valor promedio de 0.189 nm, lo cual se atribuye al plano (220), según la ficha JCPDS No. 00-027-1402 (Figura 3.9.

i y ii). A la vez se estimó el diámetro promedio de los Si-Ncs en 1.755 ± 0.33 nm (Figura 3.9. iii)

De forma análoga, se analizaron las películas de SRO obtenidas con las pastillas de SBA-15 con menor y mayor concentración nominal de precursor de itrio, es decir al 5% y 30% p/p.

En la Figura 3.10. se muestra la micrografía TEM correspondiente a la película de SRO/Y(5), la cual presenta una mayor presencia de fase amorfa de SiO_2 así como menor cantidad y aumento del diámetro de los Si-NCs en comparación con el SRO. De acuerdo con su IFFT (Figura 3.10.ii), la distancia interplanar fue de 0.102 nm, la cual corresponde al plano (440) del Si cristalino, según la ficha JCPDS # 00-027-1402.

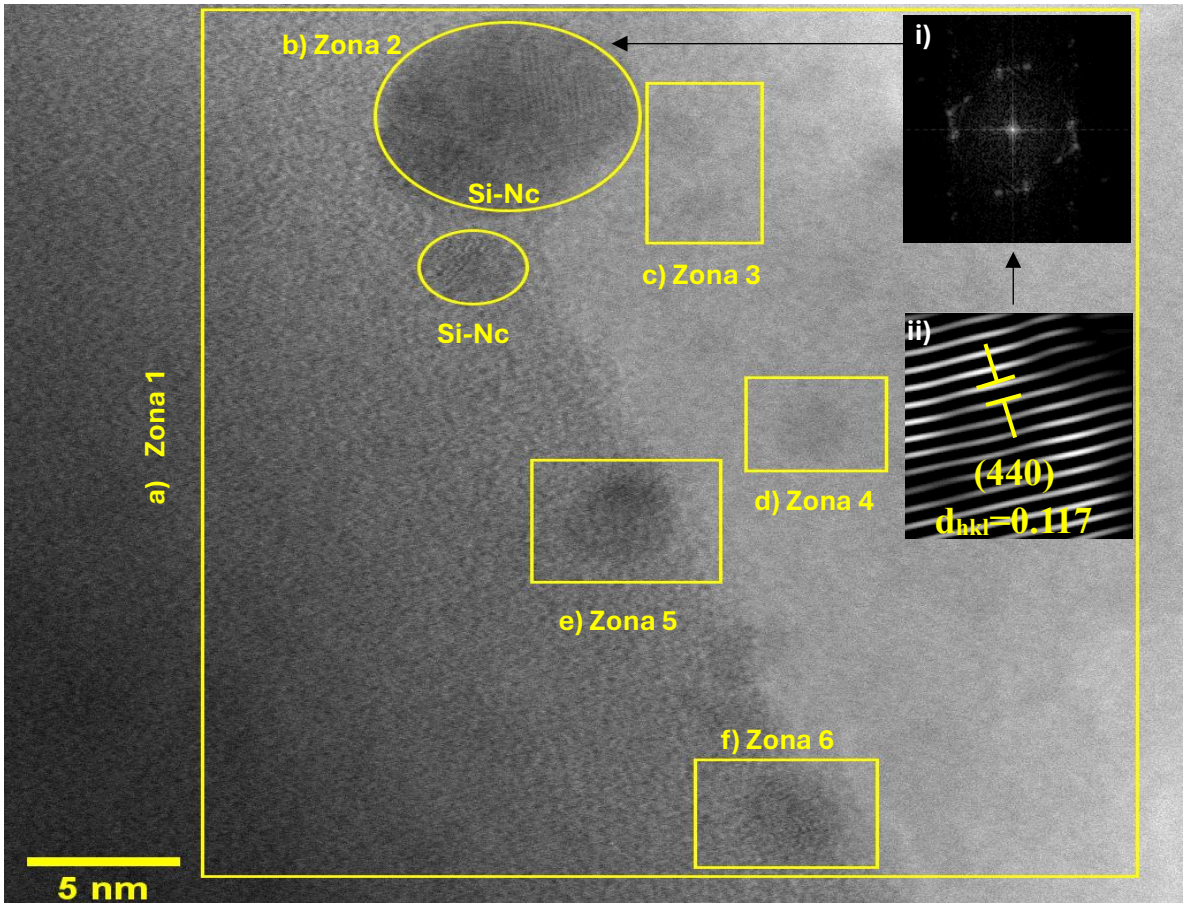


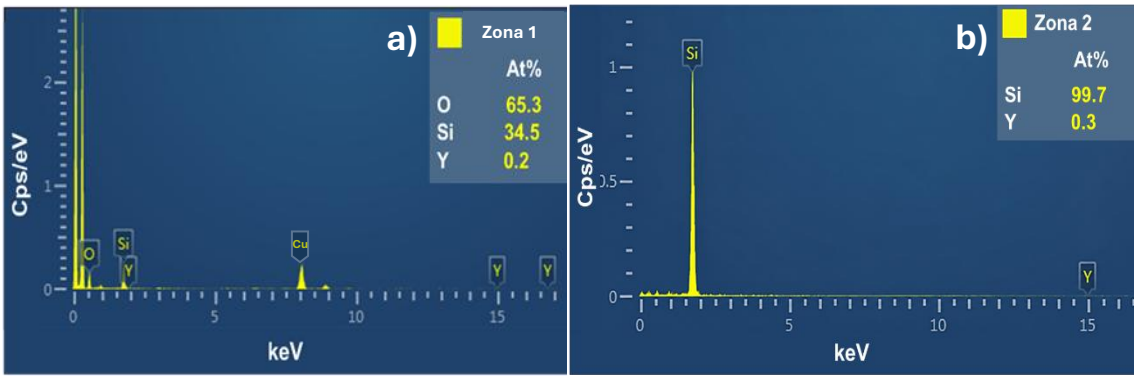
Figura 3.10. Microscopía TEM del SRO/Y(5) con Si-Ncs resaltados mediante un círculo amarillo. Las zonas a-f) corresponden a áreas seleccionadas para análisis EDS. Así mismo se muestra i) el patrón FFT y ii) IFFT, junto con distancia interplanar y plano cristalográfico.

La disminución aparente en la cantidad de Si-Ncs se atribuye a que la incorporación del itrio modificó la cinética de crecimiento de la película. Lo anterior se respalda mediante la disminución observada del espesor mediante elipsometría en comparación con el SRO sin impurificar (Ver Tabla 3.5).

La modificación de la cinética de crecimiento del SRO/Y(5) se asocia con cambios en los procesos de difusión de los precursores sobre el sustrato, lo cual altera el mecanismo de nucleación y crecimiento de los Si-Ncs. Como resultado se reducen los sitios de nucleación, favoreciendo el crecimiento de los núcleos ya existentes y originando Si-Ncs de mayor diámetro[28]. En consecuencia, el crecimiento de estos Si-Ncs requirió un mayor consumo de átomos de silicio, limitando así la disponibilidad de este elemento para la nucleación de nuevos Si-Ncs y provocando una disminución en la cantidad de estos [29].

Adicionalmente, se realizó el análisis EDS de diferentes zonas para confirmar la presencia de itrio en la película y conocer su distribución (Figura 3.11). La señal observada por debajo de 0.5 keV en los espectros no fue identificada por el software por lo que no se consideró en la cuantificación elemental y se atribuye tentativamente al ruido instrumental. Asimismo, aparece una contribución de cobre asociada a la rejilla utilizada, a excepción de la zona 2, pero no forma parte de la composición global de la película.

De esta manera, se confirmó la presencia del itrio en las regiones analizadas y se reveló que se encuentra distribuido tanto en la matriz amorfa de SiO_2 así como en la superficie de los Si-NCs de dichas regiones.



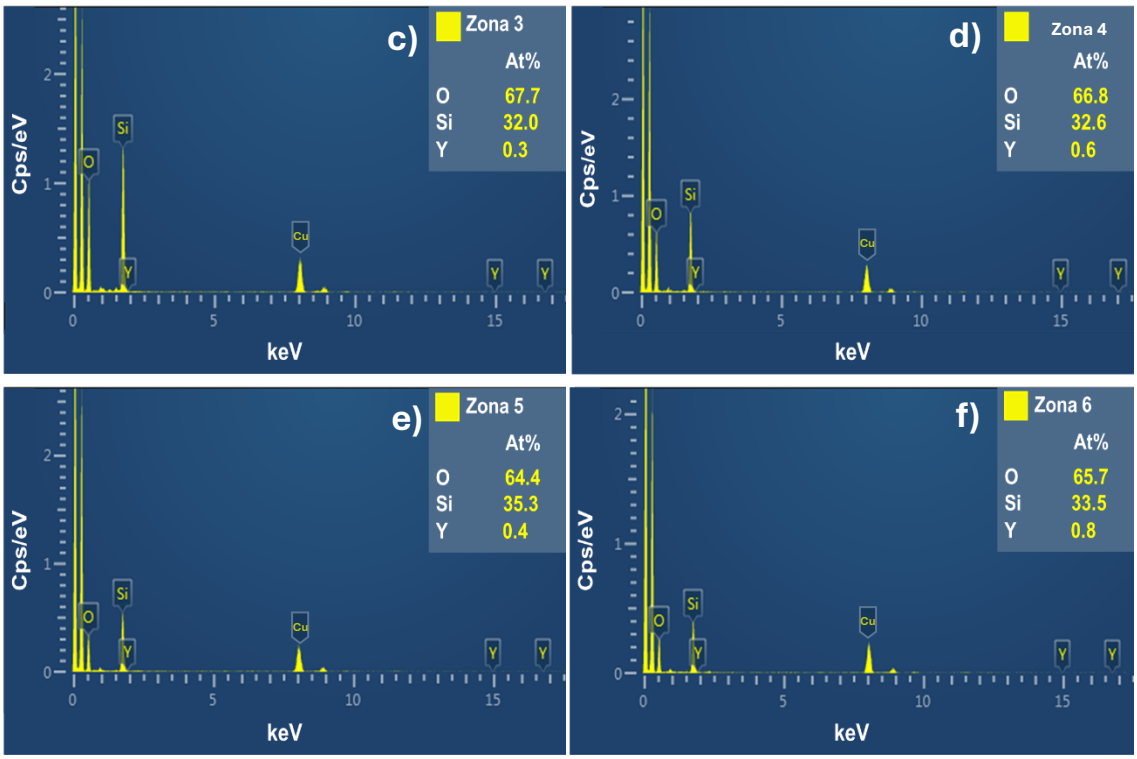


Figura 3.11. Espectros EDS de las regiones delimitadas dentro de la micrografía TEM del SRO/Y(5).

En la Figura 3.12. se muestra la micrografía TEM de la película de SRO/Y(30). En esta se observa una numerosa presencia de Si-Ncs así como regiones próximas con un contraste más oscuro respecto a la matriz. Lo anterior podría atribuirse a una posible acumulación de Y, si se considera que este elemento presenta una masa atómica mayor que el Si u O. No obstante, debido a que el análisis EDS disponible corresponde a la región general de la película y no a dichas zonas oscuras de la micrografía, esta interpretación no puede confirmarse directamente.

De acuerdo con su IFFT (Figura 3.12.ii), la distancia d_{hkl} se estimó en un valor promedio de 0.106 nm, lo cual se atribuye al plano (511) del Si cristalino, según la ficha JCPDS No. 00-027-1402. Mientras que el diámetro promedio fue de 1.78±0.13 nm (Figura 3.12.iii).

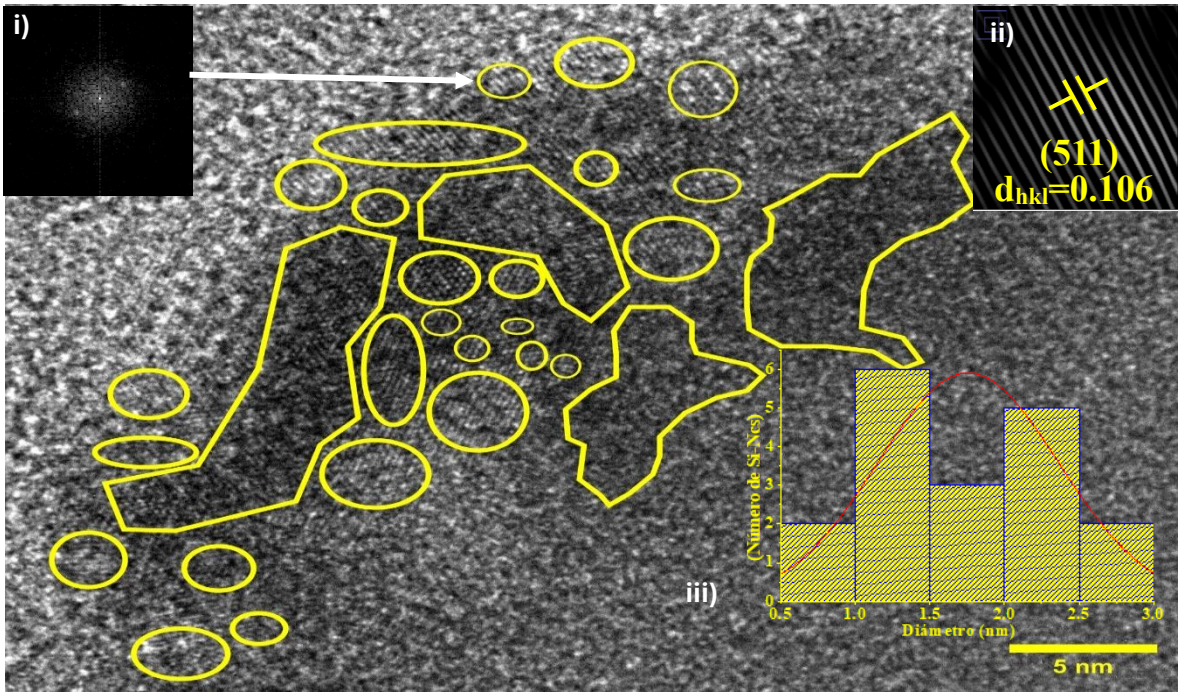


Figura 3.12. Microscopía TEM del SRO/Y(30) con Si-Ncs resaltados mediante un círculo amarillo. Se muestra a) patrón FFT, b) IFFT con distancia y plano cristalográfico y c) histograma de distribución de diámetro de los Si-Ncs.

En este caso, la formación de una mayor cantidad aparente de Si-Ncs se propone que es debido a una mayor cantidad de itrio de la zona analizada en la película, lo que podría promover una mayor ruptura de los enlaces Si-O-Si de la red y, en consecuencia, originar mayor cantidad de sitios de nucleación [30]. Además de que, durante el depósito, se logró adsorber una mayor cantidad de silicio en la zona analizada, según el EDS de dicha región de la película, lo cual en conjunto podría ayudar a crecer más Si-Ncs.

Por otra parte, la variación en el tamaño de los Si-NCs pudiese atribuirse a tensiones en la red de SiO_x debido a la incorporación del Y [31,32]. El radio covalente del itrio (≈1.62 Å) es mayor que el del silicio (≈1.11 Å) y el del oxígeno (≈0.66 Å), lo que podría limitar el crecimiento de los nanocristales.

La presencia de itrio en la región analizada de la Figura 3.12 fue confirmada mediante EDS (

Figura *3.13*). En esta región se obtuvo una mayor señal de itrio respecto a la registrada en la zona analizada de SRO/Y(5), mostrada en la Figura 3.11 a). Donde además se reveló que existe una mayor cantidad de silicio en comparación con SRO/Y(5).

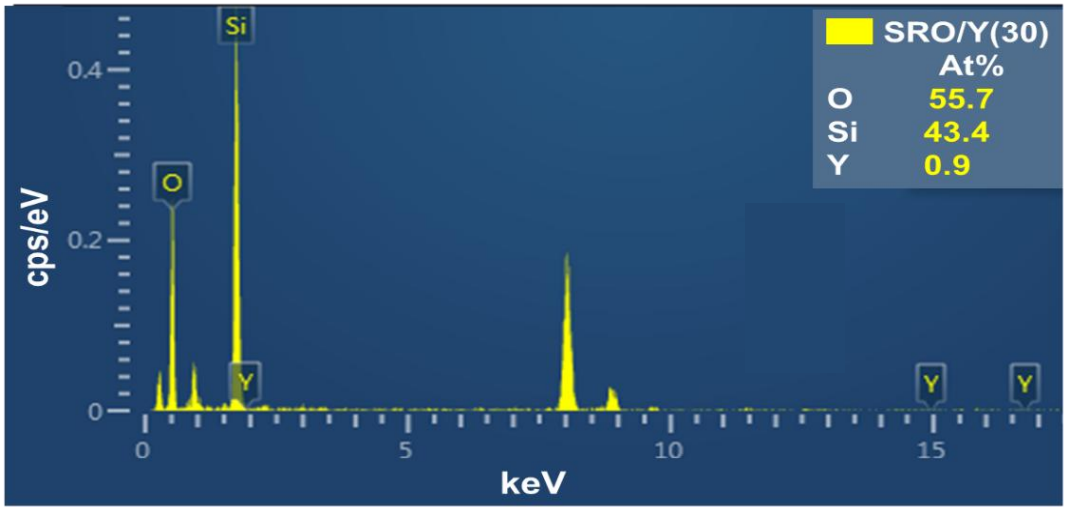


Figura 3.13. Espectro EDS de la micrografía TEM del SRO/Y(30).

3.2.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La caracterización mediante FTIR de las películas de SRO e SRO/Y permitió conocer los enlaces químicos presentes y evaluar los cambios debido a la incorporación de itrio tanto en muestras recocidas como sin recocido.

Las mediciones se realizaron en modo de transmitancia y los espectros se expresan en términos de absorbancia, calculada a partir de la relación. $A = -log_{10}(T)$. En la Tabla 3.4 se resumen todas las bandas observadas en los espectros FTIR así como sus respectivas posiciones.

3.2.2.1 FTIR de muestras sin recocido

Los espectros de FTIR obtenidos de las muestras sin recocer se muestran en la Figura 3.14. Estos espectros exhiben principalmente vibraciones asociadas al grupo siloxano, característico del SRO [26,33–35].

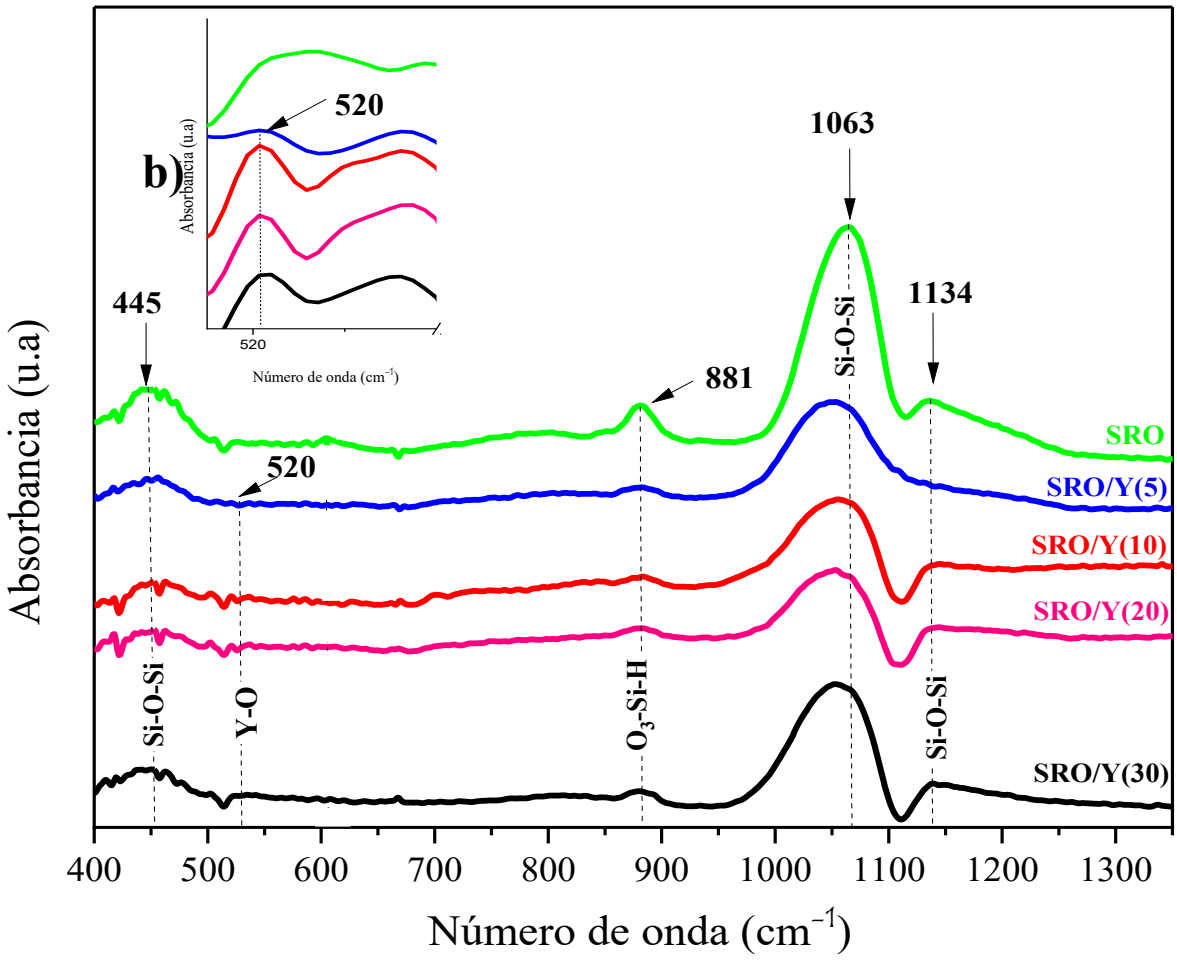


Figura 3.14. Espectros FTIR desplazados verticalmente para comparación de las películas de SRO y SRO/Y sin recocido en distintas concentraciones nominales. Se muestra en (b) la ampliación de la región correspondiente a la banda observada en 520 cm^{-1}.

El SRO presentó bandas en 445, 881, 1063 y 1134 cm^{-1}, respectivamente. La banda en 445 cm^{-1} se atribuye al balanceo del enlace Si-O-Si [27,33,35]. La banda en 881 cm^{-1} corresponde al aleteo del grupo silano (Si-H), indicando que parte del hidrógeno empleado en el crecimiento del SRO quedó incorporado en la película [26]. Mientras que en 1063 y 1143 cm^{-1} se reflejan los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace Si–O–Si, respectivamente [26,27,33–35].

Al incorporar itrio a las películas, los espectros se modifican. La banda en 445 cm^{-1} muestra un ensanchamiento que aumenta con el incremento de la concentración de itrio, lo cual sugiere que existe una alteración en el entorno químico de la matriz de SRO [36]. Así mismo, conforme aumenta la concentración de itrio aparece una banda en 520 cm^{-1} (Figura 3.14.b), relacionada tentativamente con el modo de estiramiento del Y-O [37–39].

La intensidad de la banda en 881 cm^{-1} disminuye al aumentar la concentración de itrio, lo cual se atribuye a la reacción de especies gaseosas de itrio con grupos silano (Si–H) de la superficie del SRO, lo que al final puede resultar en la formación de enlaces Si–O–Y. Este comportamiento podría explicar igualmente la formación progresiva de la banda observada en 520 cm^{-1} [40].

La banda relacionada al estiramiento simétrico del Si-O-Si se encuentra en el rango de 1048–1056 cm^{-1}, evidenciando desplazamiento hacia menores números de onda y disminución de la banda conforme aumenta la concentración de itrio. Este comportamiento se asocia a la ruptura de la red de Si-O-Si debido a la incorporación de itrio. Finalmente, la disminución de intensidad observada en 1143 cm^{-1} se atribuye nuevamente a modificaciones en el entorno químico de los enlaces Si–O–Si por la incorporación de itrio [41].

3.2.2.2 FTIR de muestras con recocido

Los espectros de FTIR obtenidos de las muestras recocidas se muestran en la

Figura 3.15. En este caso, se analizaron las muestras SRO-R, SRO/Y(5)-R y SRO/Y(30)-R y se comparan con sus respectivas muestras sin recocido, con el fin de identificar los cambios inducidos por el tratamiento térmico. Todos los espectros mantienen la misma escala para todas las muestras y un desplazamiento vertical aplicado para facilitar la comparación visual.

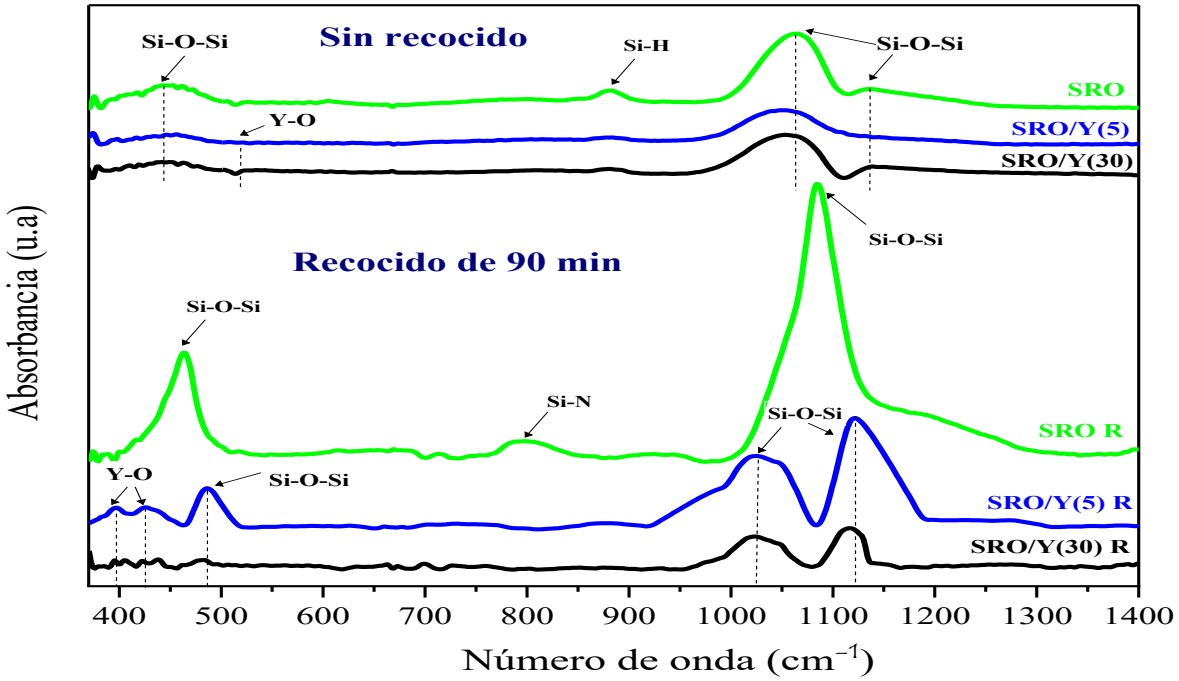


Figura 3.15. Espectros FTIR desplazados verticalmente para comparación de películas de SRO y SRO/Y antes y después del tratamiento térmico a 1050 °C durante 90 min.

Las bandas en 462 y 1085 cm^{-1} de la muestra de *SRO-R* corresponden a los modos de balanceo y estiramiento del Si-O-Si, respectivamente [42]. Las cuales presentan cambios en la posición, intensidad y ancho en comparación con la muestra de SRO sin recocido. Se muestra un desplazamiento hacia mayores números de onda, lo cual sugiere una reorganización estructural de la matriz como resultado del tratamiento térmico, asociada a la separación de fases, proceso explicado mediante la ecuación 3.1 [30,33]:

$$SiO_x \rightarrow (1-\frac{x}{2})Si + \left(\frac{x}{2}\right) SiO_2 \qquad \text{ECUACIÓN 3.1}$$

Lo anterior puede respaldarse teóricamente mediante la ecuación 3.2 que es la relación para la banda de estiramiento Si-O-Si:

$$\nu = \nu_0 \sin\theta \qquad \text{ECUACIÓN 3.2}$$

donde θ corresponde al ángulo formado entre dos átomos de Si enlazados mediante un oxígeno, y $\nu_0 = 1117\ \mathrm{cm}^{-1}$. Esta relación establece que variaciones en los ángulos de enlace Si–O–Si, producto del reordenamiento estructural, producen desplazamientos en la frecuencia vibracional [42].

Por su parte, la intensidad muestra un incremento, lo cual puede atribuirse a que el recocido favorece la disminución de óxidos subestequiométricos y de enlaces incompletos, promoviendo que en la red se formen más enlaces Si–O–Si. Mientras que el estrechamiento de la banda sugiere un mayor orden estructural en la matriz, posiblemente relacionado con la tensión inducida por los Si-NCs [33,43]. Respecto a la banda en 800 cm^{-1}, se asigna al modo de estiramiento asimétrico de Si-N [44], lo cual podría estar relacionado con el nitrógeno absorbido por la película durante el proceso de recocido.

Por otra parte, las películas de SRO/Y-R muestran evidentes cambios con respecto al SRO-R. En primer lugar, se observa el desdoblamiento de la banda en 1085 cm^{-1}, originando dos contribuciones en 1027 y 1120 cm^{-1} para el SRO/Y(5) mientras que para el SRO/Y(30) este desdoblamiento se observó en 1025 y 1116 cm^{-1}, respectivamente. Este comportamiento se atribuye al efecto en conjunto del itrio y el recocido, lo cual promueve distintos entornos químicos, variaciones en los ángulos del enlace Si–O–Si y formación de especies asociadas a enlaces Y-O. Estas modificaciones alteran la frecuencia de vibración de los enlaces Si–O–Si, dando lugar al desdoblamiento de la banda observado en FTIR [45,46]. En cuanto a la intensidad, esta se ve disminuida, lo cual podría deberse a que el itrio es capaz de romper enlaces Si-O-Si, reduciendo así y favoreciendo la formación de Y-O [42].

Por otra parte la banda a 484 cm^{-1}, asociada al modo de balanceo del enlace Si–O–Si, presenta un desplazamiento hacia mayores números de onda en

comparación con el SRO-R. Este comportamiento se atribuye nuevamente a la modificación de los ángulos de enlace Si–O–Si, mientras que el decremento en la intensidad se atribuye a la ruptura de enlaces Si-O-Si por acción de itrio.

No se observó la banda alrededor de 800 cm^{-1} del enlace Si–N en ninguna de las muestras recocidas con itrio. Una posible explicación se relaciona con la distribución del itrio observada mediante TEM en las muestras no recocidas, donde se identificó la presencia del impurificante sobre la superficie de los Si-NCs. Si esta distribución se conservara después del tratamiento térmico, el itrio podría favorecer la pasivación de los enlaces superficiales de los Si-NCs reduciendo los sitios disponibles para la incorporación de nitrógeno y contribuyendo así a la ausencia de la banda Si-N. La contribución del itrio se observa directamente en las bandas a 395 y 421 cm^{-1}, asociadas a enlaces Y–O. El recocido induce un reordenamiento estructural, lo cual se refleja en la aparición de estas nuevas señales, en contraste con la única banda registrada en 521 cm^{-1} en las películas sin tratamiento térmico.

Tabla 3.4. Posiciones de bandas vibracionales de las películas sin y con recocido de SRO impurificado con itrio en FTIR.

Modo vibracional	Muestra							
	SRO	SRO/Y(5)	SRO/Y(10)	SRO/Y(20)	SRO/Y(30)	SRO-R	SRO/Y(5)-R	SRO/Y(30)-R
	Número de Onda (cm^{-1})							
Balanceo de Si-O-Si	445	449	451	453	450	461	484	481
Estiramiento de Y-O	-	520	521	520	520	-	395 y 421	395 y 421
Estiramiento asimétrico de Si-N	-	-	-	-	-	800	-	-
Aleteo de O_3-Si-H	881	883	881	881	881	-	-	-
Estiramiento simétrico de Si-O-Si	1063	1051	1054	1052	1052	1083	1027	1025
Estiramiento asimétrico de Si-O-Si	1134	-	-	1140	1138	-	1120	1116

3.2.3 Elipsometría espectroscópica

El análisis mediante elipsometría espectroscópica fue llevado a cabo con el fin de determinar los espesores e índice de refracción de las películas sin recocido de SRO y SRO/Y para observar si existe algún cambio debido a la impurificación con itrio. En la Tabla 3.5. se presentan los resultados obtenidos, los cuales fueron el promedio de tres mediciones realizadas a cada muestra utilizando una longitud de onda en el rango de 200 a 1100 nm.

La película de SRO sin itrio presentó un índice de refracción de (n=1.56), superior al del SiO_2 ($\eta \approx 1.46$), lo cual sugiere la presencia de un exceso de Si en la película, según la literatura [47]. Al incorporar itrio al SRO, se observó un incremento del índice de refracción, excepto en SRO/Y(5). Dicho comportamiento es compatible con los resultados de EDS obtenidos para la zona analizada de la película de SRO/Y(30), los cuales sugieren un mayor contenido de Si.

Respecto a los espesores de las películas de SRO/Y, estos disminuyeron en comparación con el SRO. Lo anterior sugiere una modificación en la cinética de crecimiento de la película debido a posibles cambios en los procesos de difusión de los precursores sobre el sustrato, lo cual limita su espesor [48,49]. Cabe señalar que los espesores obtenidos no fueron corroborados mediante una técnica adicional, por lo que esta tendencia se considera únicamente a partir de las mediciones elipsométricas.

Las micrografías TEM de las películas (Figura *3.10* y Figura 3.12) muestran diferencias en la microestructura entre las muestras, lo que evidencia que la incorporación de itrio está asociada con cambios en las características estructurales de las películas. Sin embargo, estos resultados no permiten establecer directamente el mecanismo responsable de la disminución del espesor observada por elipsometría.

Tabla 3.5. Espesores e índice de refracción de las películas de SRO/Y sin recocido.

Muestra	Espesor (nm)	Índice de refracción (η)
SRO	264	1.56
SRO/Y(5)	91	1.55
SRO/Y(10)	52	1.58
SRO/Y(20)	50	1.60
SRO/Y(30)	78	1.60

3.2.4 Fotoluminiscencia (PL)

El análisis de PL se realizó para identificar la longitud de onda de emisión de las películas de SRO y SRO/Y con el fin de evaluar los cambios inducidos por la incorporación de itrio y relacionarlos con los mecanismos de emisión presentes.

3.2.4.1 Películas de SRO a distintos tiempos de crecimiento

Se analizó la emisión de las películas de SRO crecidas durante 2, 2.5 y 3 minutos con el objetivo de determinar el tiempo óptimo para obtener la mayor intensidad de emisión bajo las condiciones de depósito. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 3.16.

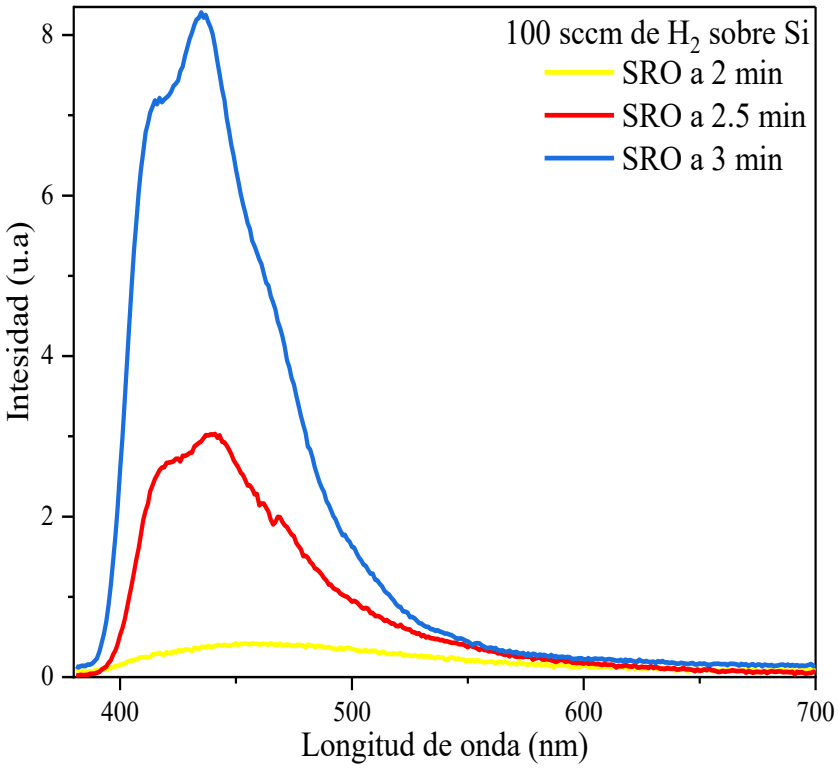


Figura 3.16. Espectros de PL de películas de SRO a distintos tiempos de crecimiento.

En la Figura 3.16. se observa que todas las muestras depositadas sobre silicio presentan bandas anchas de emisión en la región visible (400–600 nm), con un máximo centrado en λ = 435 nm, siendo la muestra con 3 minutos de crecimiento la de mayor intensidad.

Las bandas anchas en los espectros indican la existencia de diferentes contribuciones a la emisión total, por lo cual fueron sometidos a un proceso de deconvolución mediante un ajuste de funciones gaussianas [43] (Figura 3.17). En la Tabla 3.6. se resumen las regiones de emisión del SRO y los defectos o mecanismos de emisión asociados.

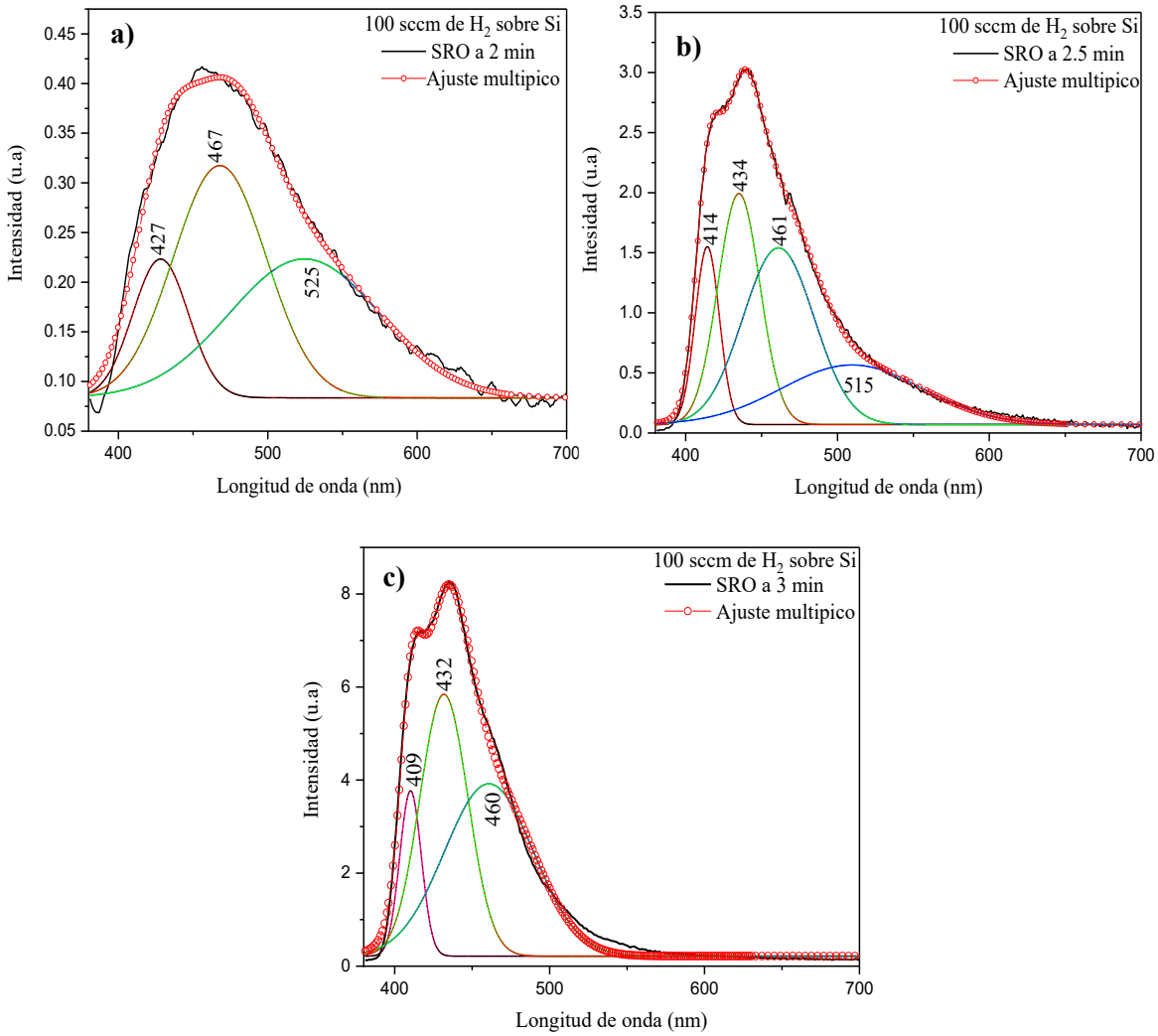


Figura 3.17. Deconvolución de espectros de PL de películas de SRO depositadas durante a) 2, b) 2.5 y c) 3 minutos.

La Figura 3.17 a) muestra el espectro del SRO con un crecimiento de 2 minutos, en la cual se observa una emisión en 427 nm, atribuida al QC de los Si-Ncs en la película. Lo anterior se apoya en la correlación semiempírica de la longitud de onda de emisión con el tamaño de los Si-Ncs mediante[50]:

$$\lambda(nm) = \frac{1240\ eV\ nm}{1.12\ eV + \frac{3.73}{d^{1.39}}} \qquad \textbf{ECUACIÓN 3.3}$$

Dicha correlación corresponde a la recombinación radiativa en el Si-Nc, donde d es el diámetro (en nm) y λ la longitud de onda de emisión (en nm). Esta expresión ha mostrado consistencia en investigaciones previas al mostrar concordancia entre el tamaño teórico con el tamaño real, confirmando que la emisión puede vincularse teóricamente con el diámetro de los Si-Ncs [28].

Por otra parte, las emisiones en 467 y 525 nm se relacionan con defectos estructurales como vacancias neutras (NOV) y vacancias positivas de oxígeno (VO^+), respectivamente [26,27,51,52]. La emisión más intensa se presenta en 467 nm, denotando que la emisión asociada a defectos es dominante. Este comportamiento se atribuye a que, aunque existen Si-NCs, su presencia no es suficiente para que el QC sea el mecanismo de emisión dominante en esta película.

Por otra parte, el espectro de PL del SRO crecido durante 2.5 minutos (Figura 3.16 b) presenta cuatro emisiones localizadas en 414, 434, 461 y 515 nm. Estas se relacionan a enlaces de oxígeno débiles (WOB), QC, NOV y VO^+, respectivamente. En contraste, el espectro de PL del SRO crecido durante 3 minutos (Figura 3.17 c), presenta tres emisiones localizadas en 409, 432 y 460 nm, relacionados con WOB, QC y NOV, respectivamente [26,27,51,52].

La presencia de defectos WOB y la ausencia de VO^+ en las películas de SRO crecidas durante 2.5 y 3 minutos, respectivamente, se debe a que el tiempo de crecimiento influye en la estructura química, dando lugar a diferentes defectos y cambios en su estequiometría[53]. En estas mismas muestras, la emisión dominante

corresponde al QC ya que existe un mayor cantidad de Si-Ncs como resultado de incrementar el tiempo de crecimiento, lo cual favorece la nucleación de Si-Ncs.[54]

Este resultado es consistente con el análisis TEM realizado para la muestra de 3 minutos (Figura 3.9), donde se observaron Si-Ncs con un diámetro promedio cercano a 1.7 nm, en concordancia con el tamaño teórico estimado mediante la Ecuación 3.3

Al aumentar la cantidad de Si-Ncs se incrementa la probabilidad de recombinación radiativa, dando como resultado una mayor intensidad de emisión, como se ve en la Figura 3.17 c. Demostrando que las propiedades ópticas del SRO dependen del tiempo de crecimiento.

La condición de 3 minutos de crecimiento, al presentar la mayor intensidad de emisión asociada a una posible emisión por QC, fue adoptada como referencia para el crecimiento de las películas de SRO/Y.

Tabla 3.6. Posición y mecanismos de emisión asociados a películas de SRO a distintos tiempos de crecimiento.

Banda de emisión (nm)			Mecanismo	Abreviación	Representación	Significado
2 min	2.5 min	3 min				
-	414	409	Enlace de O debil	WOB	≡Si–O··Si	O enlazado de manera inestable entre dos átomos de Si
427	434	432	Confinamiento cuántico	QC	-	Formación de Si-Ncs
467	461	460	Vacancia neutra de O	NOV	≡Si–Si≡	Ausencia de O genera un enlace Si–Si
525	515	-	Vacancia de O postivia	VO+	≡Si–Si·	Ausencia de O con carga positiva genera un enlace Si–Si incompleto

3.2.4.2 Películas de SRO/Y sin recocido

Los espectros de fotoluminiscencia de las películas de SRO y SRO/Y se presentan en la Figura 3.18. Se observa que todas las muestras presentan un amplio espectro de emisión en la región visible (400-600nm) cuya posición del máximo e intensidad varían con la concentración de itrio.

La película de SRO presenta un pico máximo centrado en 434 nm, mientras que la incorporación de itrio provoca un desplazamiento del máximo de emisión hacia 510, 451, 440 y 438 nm para SRO/Y(5), SRO/Y(10), SRO/Y(20) y SRO/Y(30), respectivamente. Además, inicialmente la intensidad disminuye respecto a la película de SRO, sin embargo, esta aumenta gradualmente hasta superarla en la muestra SRO/Y(30).

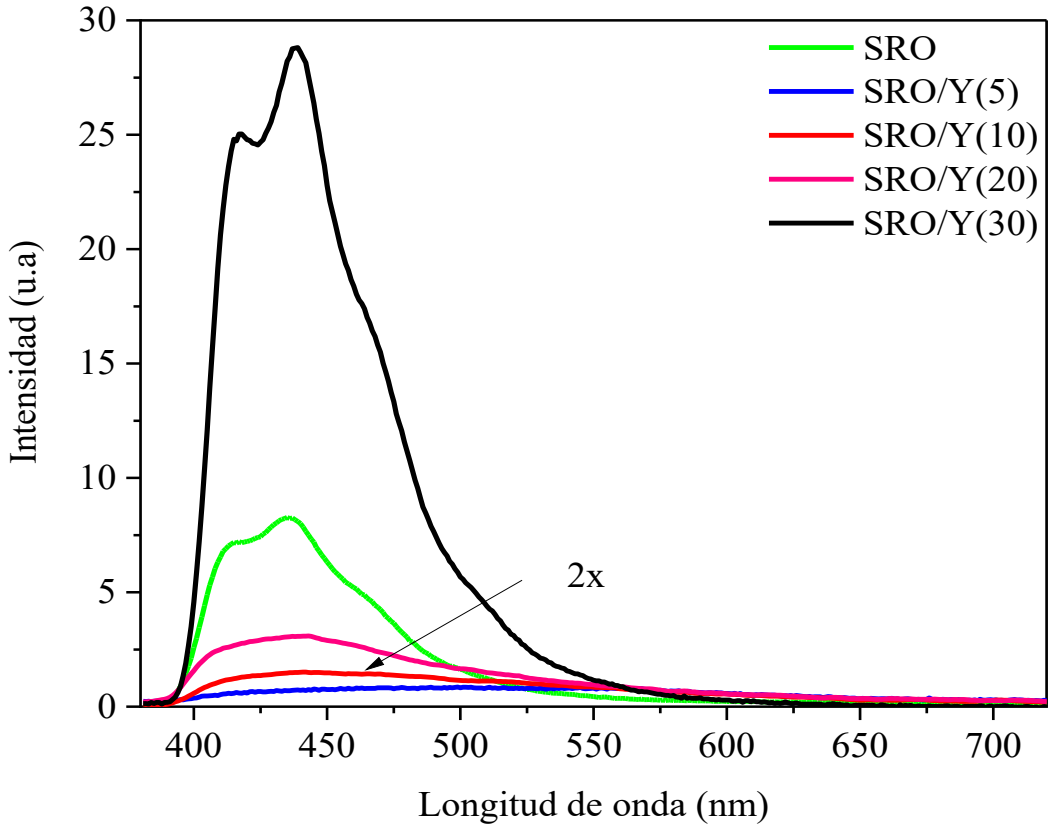


Figura 3.18. Espectros de PL de películas de SRO/Y sin recocido.

El mayor desplazamiento se observa en la muestra SRO/Y(5), cuya emisión a 510 nm corresponde a un corrimiento al rojo respecto a la película de SRO. Conforme

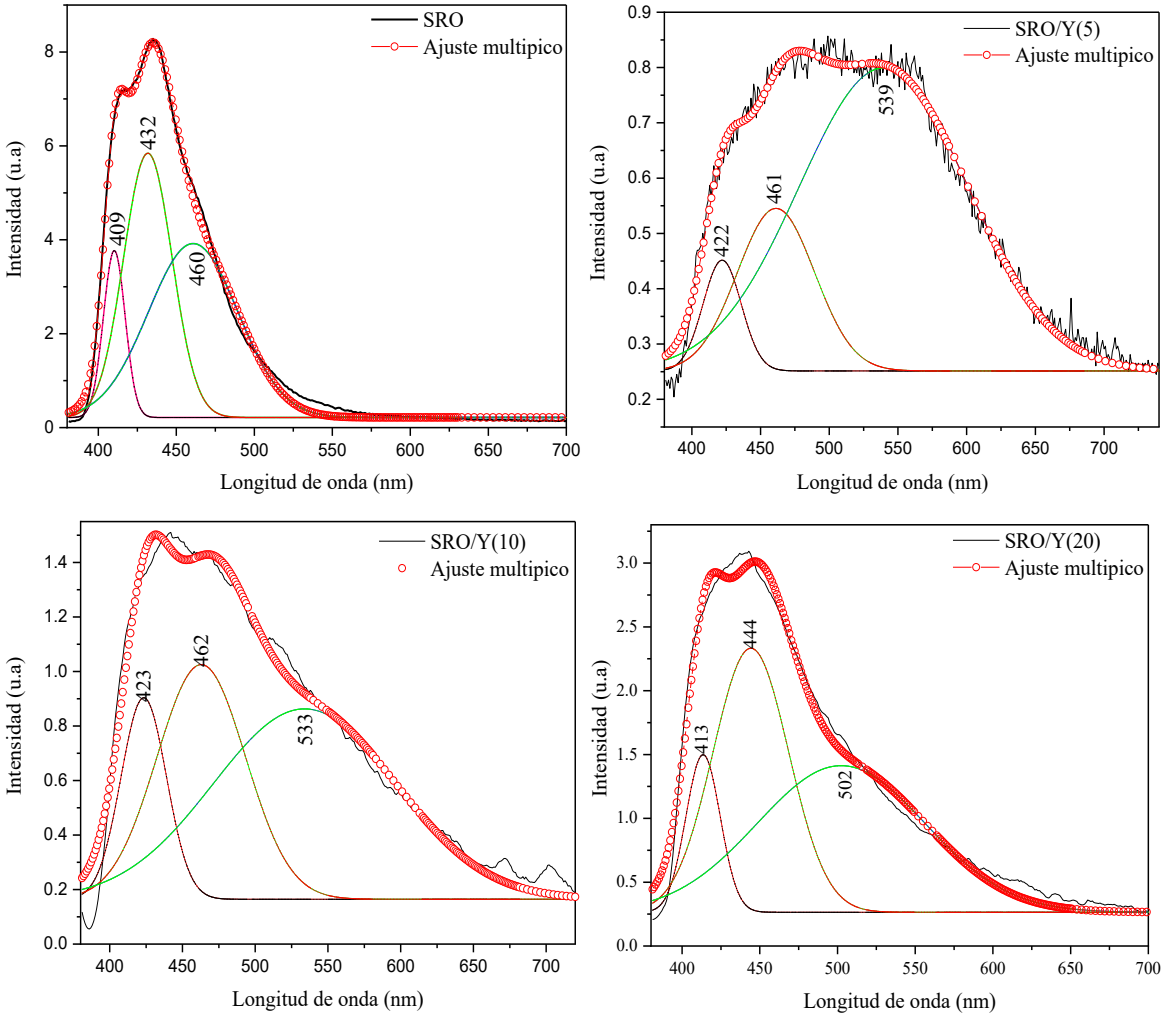
aumenta la concentración de itrio, dicho desplazamiento comienza a atenuarse en SRO/Y(10) y SRO/Y(20), hasta que la película SRO/Y(30) presenta un corrimiento al azul, con un máximo de emisión a 438 nm, cercano al de la película de SRO (434 nm).

Estos cambios en la posición de la emisión podrían estar relacionados con variaciones en el QC de los Si-NCs, asociadas a posibles modificaciones en su tamaño. En las micrografías TEM se observaron diferencias en el tamaño de los Si-NCs entre SRO/Y(5) y SRO/Y(30), sin embargo, para SRO/Y(5) únicamente se identificó un Si-NC, por lo que no fue posible establecer un tamaño promedio representativo de esta muestra. Para SRO y SRO/Y(30) se obtuvieron tamaños promedio de 1.755±0.33 y 1.78±0.13 nm, respectivamente. Por lo tanto, los resultados obtenidos permiten considerar que posibles modificaciones en el tamaño de los Si-NCs pudieran contribuir a cambios en el QC y, consecuentemente, en la posición de la emisión. Lo anterior es consistente con la teoría del QC, la cual establece que Si-Ncs de mayor tamaño emiten fotones de menor energía debido a la reducción del ancho de banda prohibida y por lo tanto la emisión presenta un corrimiento al rojo [31]. En contraste, una disminución en el tamaño de los Si-Ncs genera un corrimiento al azul como consecuencia del incremento del ancho de la banda prohibida.

Aunque el máximo de emisión presenta un desplazamiento de la emisión con la incorporación de itrio, la amplitud de las bandas refleja la contribución de distintos mecanismos de emisión. Por ello, se realizó la deconvolución de los espectros, cuyos resultados se resumen en la Tabla 3.7.

Las deconvoluciones (Figura 3.17) muestran que las películas SRO/Y(5) y SRO/Y(10) no presentan una banda atribuida al QC, lo que indica una menor contribución de este mecanismo y es consistente con el posible incremento en el tamaño de los Si-NCs. En contraste, en las muestras SRO/Y(20) y SRO/Y(30) se identifica nuevamente una banda asociada al QC, lo que podría relacionarse con la reducción progresiva en el tamaño estos y con una mayor contribución de este mecanismo a la emisión. En conjunto, estos resultados respaldan la interpretación

del desplazamiento progresivo del máximo de emisión hacia el rojo y posteriormente hacia el azul al aumentar su concentración.



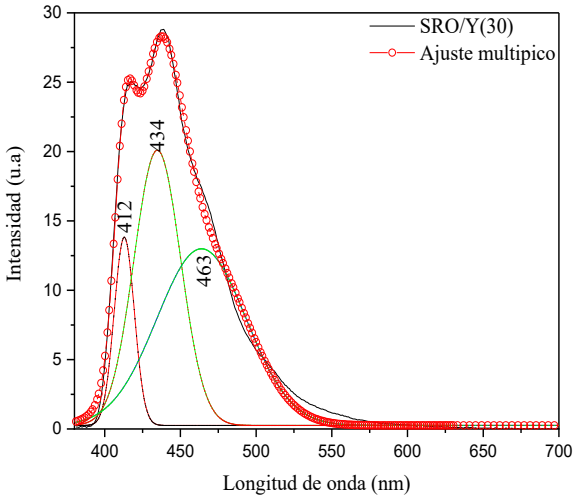


Figura 3.19. Deconvolución de espectros de PL de películas de SRO y SRO/Y.

Respecto a la reducción de la intensidad del máximo de emisión observada en las películas SRO/Y(5), SRO/Y(10) y SRO/Y(20), podría asociarse al efecto conjunto de una disminución de la población de los Si-NCs y modificaciones en su tamaño en comparación con el SRO, lo cual reduce la probabilidad de la recombinación radiativa [31]. En particular, esto se respalda mediante el incremento en el tamaño de los Si-NCs observado en la película SRO/Y(5) mediante TEM (Ver Figura 3.10).

Por el contrario, la película de SRO/Y(30) presenta un incremento notorio en su intensidad, incluso superando la de la película de SRO. Este comportamiento se relaciona tanto a una mayor formación de Si-NCs, evidenciada en la micrografía TEM de la Figura 3.12, como a la influencia de la composición química circundante [55], como se reveló en el EDS de la micrografía. En particular, se observaron posibles zonas con mayor concentración de itrio en las cercanías de los Si-NCs, así como la presencia de este elemento sobre su superficie. Lo anterior sugiere que el itrio podría contribuir a la pasivación de enlaces sueltos en los Si-NCs, disminuyendo así estos centros de recombinación no radiativos [56], lo que, en conjunto con una mayor cantidad de Si-Ncs, favorece el incremento de la intensidad de emisión.

De esta manera, se puede establecer que la impurificación con itrio a bajas concentraciones induce una disminución inicial de la intensidad respecto al SRO,

acompañada de un corrimiento al rojo del máximo de las emisiones. Sin embargo, a una alta concentración de itrio, la intensidad supera incluso la del SRO y se observa un corrimiento al azul, dando lugar a una longitud de emisión semejante a la del SRO.

Tabla 3.7. Bandas de emisión asociadas a mecanismos y máximo de emisión de las películas de SRO y SRO/Y.

	Banda de emisión (nm)					Máximo de emisión (nm)
Muestra	WOB	QC	NOV	VO^+	Centro E'	λ_{max}
SBA-15	409	432	460	-	-	434
SRO/Y(5)	422	-	461	-	539	510
SRO/Y(10)	423	-	462	-	533	451
SRO/Y(20)	413	444	-	502	-	440
SRO/Y(30)	412	434	463	-	-	438

3.2.4.3 Películas de SRO/Y con recocido

El propósito del tratamiento térmico fue evaluar si existe una mejora en las propiedades ópticas de las películas en comparación con las muestras sin tratamiento térmico.

Los espectros de fotoluminiscencia de las películas de SRO-R y SRO/Y-R se presentan en la Figura 3.20. y se muestran en comparativa con los espectros de las películas sin recocido.

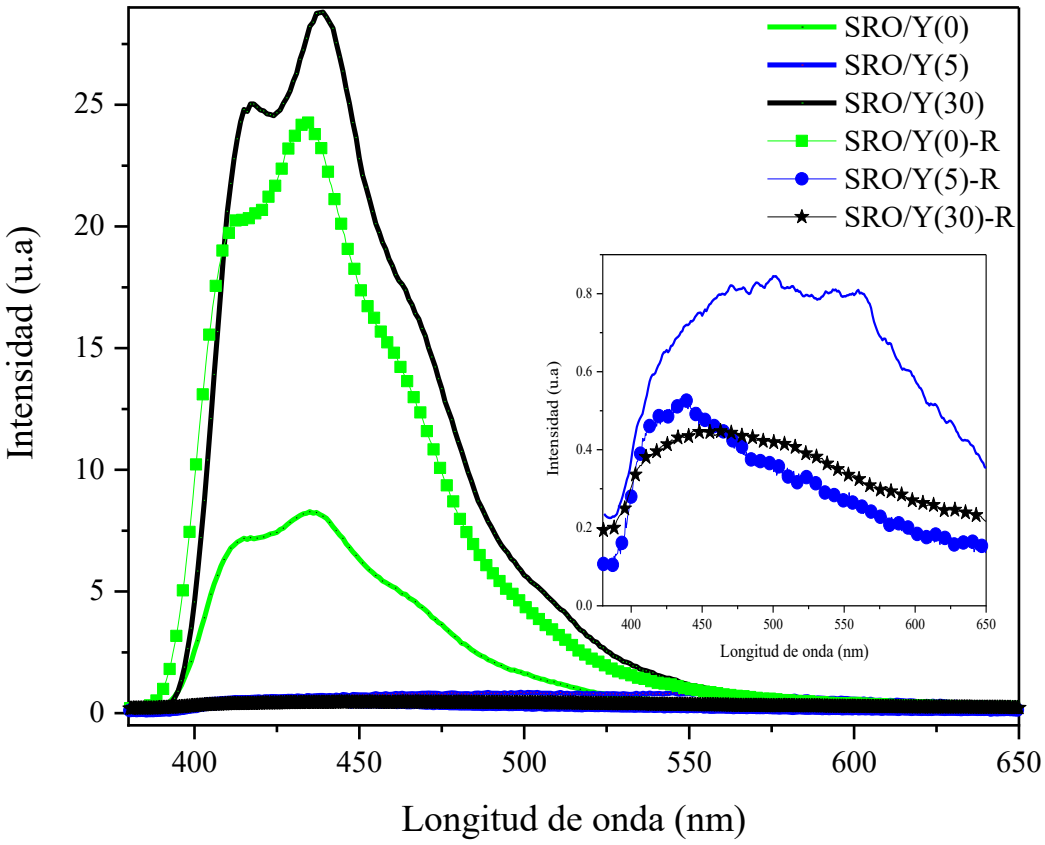


Figura 3.20. Espectros de PL de películas recocidas en comparativa con películas sin recocido.

A partir de los espectros se observa que la película de SRO-R presenta una mayor intensidad de emisión respecto al SRO sin tratamiento térmico. Este incremento podría estar relacionado tanto con una mayor formación de Si-NCs como de defectos emisores así como una posible pasivación de defectos radiativos. Sin embargo, esta interpretación no puede confirmarse debido a que no se realizó una caracterización estructural después del recocido. Se observa en el espectro que la

emisión del SRO-R fue aproximadamente tres veces mayor que la del SRO sin tratamiento térmico.

En contraste, el tratamiento térmico produjo una disminución de la emisión en las películas de SRO/Y, siendo más evidente en la muestra SRO/Y(30)-R, cuya emisión es prácticamente nula en comparación con la de SRO/Y(30). A partir de los resultados obtenidos, se plantean como posible que este comportamiento podría asociarse con modificaciones tanto en la superficie de los Si-NCs como en la matriz de SRO inducidos por el recocido.

Por un lado, de acuerdo con el análisis EDS (Figura 3.11 b) se detectó la presencia de itrio sobre la superficie de los Si-NCs en la zona analizada de las películas sin recocido. A partir de esta observación, se plantea que la presencia superficial de Y podría favorecer, durante el tratamiento térmico, la formación de especies Y–O, lo cual es consistente con los cambios observados mediante FTIR (Figura 3.15). La modificación de la superficie de los Si-NCs debido a la formación de estas especies podría alterar las condiciones de pasivación propuestas previamente y favorecer procesos no radiativos, contribuyendo a la disminución de la emisión. Asimismo, la formación de especies Y-O también podrían beneficiar a la presencia de defectos no radiativos en la matriz.

Por otro lado, también se considera posible que el tratamiento térmico favorece la coalescencia de los Si-NCs. Este proceso podría producir cambios en su tamaño y, en consecuencia, reducir el QC y los defectos radiativos existentes, contribuyendo también a la disminución de la emisión.

Todo lo anterior, en conjunto, favorecería a la nula emisión de las películas recocidas [55].

REFERENCIAS

1. Ojeda-López R, Pérez-Hermosillo IJ, Marcos Esparza-Schulz J, Cervantes-Uribe A, Domínguez-Ortiz A. SBA-15 materials: calcination temperature influence on textural properties and total silanol ratio. Adsorption. noviembre de 2015;21(8):659-69. doi:10.1007/s10450-015-9716-2

2. Chaudhary V, Sharma S. An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions. J Porous Mater. junio de 2017;24(3):741-9. doi:10.1007/s10934-016-0311-z

3. Liang B, Zhu P, Gu J, Yuan W, Xiao B, Hu H, et al. Advancing Adsorption and Separation with Modified SBA-15: A Comprehensive Review and Future Perspectives. Molecules. 27 de julio de 2024;29(15):3543. doi:10.3390/molecules29153543

4. Salem HM, Mohamed RS, Alkahlawy AA, Gobara HM, Hassan AEA, Hassan SA. Enhanced ethylene production by dehydration of ethanol over Al/SBA-15 mesoporous catalysts. J Porous Mater. junio de 2019;26(3):735-45. doi:10.1007/s10934-018-0670-8

5. Volkov D, Rogova O, Proskurnin M. Organic Matter and Mineral Composition of Silicate Soils: FTIR Comparison Study by Photoacoustic, Diffuse Reflectance, and Attenuated Total Reflection Modalities. Agronomy. 19 de septiembre de 2021;11(9):1879. doi:10.3390/agronomy11091879

6. Degirmenci V, Uner D, Cinlar B, Shanks BH, Yilmaz A, Van Santen RA, et al. Sulfated Zirconia Modified SBA-15 Catalysts for Cellobiose Hydrolysis. Catal Lett. enero de 2011;141(1):33-42. doi:10.1007/s10562-010-0466-1

7. Shin D. Spectroscopic analysis of silica soot deposited by flame hydrolysis deposition. Vib Spectrosc. enero de 2008;46(1):14-21. doi:10.1016/j.vibspec.2007.08.001

8. Li LL, Sun H, Fang CJ, Xu J, Jin JY, Yan CH. Optical sensors based on functionalized mesoporous silica SBA-15 for the detection of multianalytes (H+ and Cu2+) in water. J Mater Chem. 2007;17(42):4492. doi:10.1039/b708857d

9. Dai F, Zhuang Q, Huang G, Deng H, Zhang X. Infrared Spectrum Characteristics and Quantification of OH Groups in Coal. ACS Omega. 16 de mayo de 2023;8(19):17064-76. doi:10.1021/acsomega.3c01336

10. Zhang Z, Luo Y, Guo Y, Shi W, Wang W, Zhang B, et al. Pd and Pt nanoparticles supported on the mesoporous silica molecular sieve SBA-15 with enhanced activity and stability in catalytic bromate reduction. Chem Eng J. julio de 2018;344:114-23. doi:10.1016/j.cej.2018.03.056

11. Prokopowicz M, Żeglinski J, Szewczyk A, Skwira A, Walker G. Surface-Activated Fibre-Like SBA-15 as Drug Carriers for Bone Diseases. AAPS PharmSciTech. enero de 2019;20(1):17. doi:10.1208/s12249-018-1243-5

12. Khouchaf L, Oufakir A. Fabrication, Design and Characterization of 1D Nano-Fibrous SiO2 Surface by a Facile and Scalable Method. Crystals. 10 de abril de 2022;12(4):531. doi:10.3390/cryst12040531

13. Anbu Anjugam Vandarkuzhali S, Viswanathan B, Pachamuthu MP, Chandra Kishore S. Fine Copper Nanoparticles on Amine Functionalized SBA-15 as an Effective Catalyst for Mannich Reaction and Dye Reduction. J Inorg Organomet Polym Mater. febrero de 2020;30(2):359-68. doi:10.1007/s10904-019-01194-0

14. Giraldo L, Gonzalez-Navarro M, Moreno-Pirajan J. Microcalorimetric Study of the Catalytic Properties of SBA-15 Modified with Cu or Fe for Adsorption/oxidation of Methyl mercaptane. Orient J Chem. 30 de diciembre de 2013;29(4):1297-309. doi:10.13005/ojc/290405

15. Zhou Z, Yang W, Zhong J, Peng H, Zhao S. La-Doped ZnO/SBA-15 for Rapid and Recyclable Photodegradation of Rhodamine B Under Visible Light. Molecules. 16 de diciembre de 2025;30(24):4800. doi:10.3390/molecules30244800

16. Basavegowda N, Mishra K, Thombal RS, Kaliraj K, Lee YR. Sonochemical Green Synthesis of Yttrium Oxide (Y2O3) Nanoparticles as a Novel Heterogeneous Catalyst for the Construction of Biologically Interesting 1,3-Thiazolidin-4-ones. Catal Lett. octubre de 2017;147(10):2630-9. doi:10.1007/s10562-017-2168-4

17. Cherifi BI, Belbachir M, Rahmouni A. Green anionic polymerization of vinyl acetate using Maghnite-Na+ (Algerian MMT): synthesis characterization and reactional mechanism. Discov Chem Eng. diciembre de 2021;1(1):5. doi:10.1007/s43938-021-00005-8

18. Li CY, Qi N, Liu ZW, Zhou B, Chen ZQ, Wang Z. Effect of synthesis temperature on the ordered pore structure in mesoporous silica studied by positron annihilation spectroscopy. Appl Surf Sci. febrero de 2016;363:445-50. doi:10.1016/j.apsusc.2015.12.055

19. Talha Z, Bachir C, Ziri S, Bellahouel S, Bengueddach A, Villières F, et al. Al-Rich Ordered Mesoporous Silica SBA-15 Materials: Synthesis, Surface Characterization and Acid Properties. Catal Lett. agosto de 2017;147(8):2116-26. doi:10.1007/s10562-017-2103-8

20. Mikheeva NN, Zaikovskii VI, Mamontov GV. The effect of Ag and CeO2 distribution on SBA-15 surface on the activity of Ag–CeO2/SBA-15 catalysts in CO and methanol oxidation. J Sol-Gel Sci Technol. noviembre de 2019;92(2):398-407. doi:10.1007/s10971-019-05031-1

21. Basso AM, Nicola BP, Bernardo-Gusmão K, Pergher SBC. Tunable Effect of the Calcination of the Silanol Groups of KIT-6 and SBA-15 Mesoporous Materials. Appl Sci. 2 de febrero de 2020;10(3):970. doi:10.3390/app10030970

22. Postnova I, Sarin S, Silantyev V, Shchipunov Y. Evolution of block copolymer template structure during the synthesis of ordered mesoporous silica. Colloid Polym Sci. abril de 2017;295(4):549-54. doi:10.1007/s00396-017-4043-7

23. Mbakaan C, Ahemen I, Amah AN, Onojah AD, Koao L. White-light-emitting Dy3+-doped amorphous SiO2 nanophosphors derived from rice husk. Appl Phys A. noviembre de 2018;124(11):741. doi:10.1007/s00339-018-2156-6

24. Estakhri S, Darabi E, Akbari-Adergani B, Elahi SM. Photoluminescence study of SBA-15@ZnO/Au nanocomposite for potential use in Staphylococcus aureus detection. J Porous Mater. agosto de 2021;28(4):989-1003. doi:10.1007/s10934-021-01050-y

25. Liu F, Yu J, Tu G, Qu L, Xiao J, Liu Y, et al. Carbon nitride coupled Ti-SBA15 catalyst for visible-light-driven photocatalytic reduction of Cr (VI) and the synergistic oxidation of phenol. Appl Catal B Environ. febrero de 2017;201:1-11. doi:10.1016/j.apcatb.2016.08.001

26. Morales-Sánchez A, Cardona-Castro MA, Licea-Jiménez L, Palacios-Huerta L, Coyopol A, Pérez-García SA, et al. Study of the Effect of Nitric Acid in Electrochemically Synthesized Silicon Nanocrystals: Tunability of Bright and Uniform Photoluminescence. Nanomaterials. 10 de junio de 2022;12(12):2015. doi:10.3390/nano12122015

27. Martínez Hernández H, Luna López J, Hernández De La Luz J, Luna Flores A, Monfil Leyva K, García Salgado G, et al. Spectroscopic and Microscopic Correlation of SRO-HFCVD Films on Quartz and Silicon. Crystals. 20 de febrero de 2020;10(2):127. doi:10.3390/cryst10020127

28. Diaz Tapia D, Morales Ruiz C, Galeazzi Isasmendi R, Pérez Ladrón De Guevara H, Portillo R, Romano Trujillo R, et al. Blue-Shifting Photoluminescence in HFCVD-Deposited Tin-Doped SRO Films. Eur J Eng Technol Res. 30 de enero de 2025;10(1):26-32. doi:10.24018/ejeng.2025.10.1.3225

29. Cortázar, O. Caracterización de nanocristales de silicio obtenidos a temperatura ambiente [Tesis]. [Puebla, México]: Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica; 2015.

30. Yoon JH. Enhanced formation of Si nanocrystals in silicon-rich oxide implanted with Ni. Mater Lett. diciembre de 2014;136:237-40. doi:10.1016/j.matlet.2014.07.178

31. Yoon JH. Enhanced formation of Si nanocrystals in silicon-rich oxide implanted with Ni. Mater Lett. diciembre de 2014;136:237-40. doi:10.1016/j.matlet.2014.07.178

32. Ryu HY, Lee M, Ko DH. Effects of dopant concentration on microstructure and strain states of in-situ phosphorus-doped epitaxial silicon films during dry oxidation. Thin Solid Films. septiembre de 2020;709:138208. doi:10.1016/j.tsf.2020.138208

33. Coyopol-Solis A, Díaz-Becerril T, García-Salgado G, Cabañas-Tay SA, Palacios-Huerta L, Morales-Sánchez A. Synthesis and Luminescent Properties of Silicon Nanocrystals. En: Simonescu CM, editor. Nanocrystals and Nanostructures [Internet]. InTech; 2018. doi:10.5772/intechopen.74286

34. Quiroga E, Bensch W, Yu Z, Aceves M, De Souza RA, Martin M, et al. Structural characteristics of a multilayer of silicon rich oxide (SRO) with high Si content prepared by LPCVD. Phys Status Solidi A. febrero de 2009;206(2):263-9. doi:10.1002/pssa.200824365

35. Aceves-Mijares M, González-Fernández AA, López-Estopier R, Luna-López A, Berman-Mendoza D, Morales A, et al. On the Origin of Light Emission in Silicon Rich Oxide Obtained by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition. Singh J, editor. J Nanomater. enero de 2012;2012(1):890701. doi:10.1155/2012/890701

36. Beniaiche A, Belkhir N, Pérez-Román B, Rubio J, Rubio F. Influence of Y2O3 Concentration on the Optical Properties of Multicomponent Glasses and Glass–Ceramics. Crystals. 9 de noviembre de 2024;14(11):970. doi:10.3390/cryst14110970

37. Aghazadeh M, Ghaemi M, Nozad Golikand A, Yousefi T, Jangju E. Yttrium Oxide Nanoparticles Prepared by Heat Treatment of Cathodically Grown Yttrium Hydroxide. ISRN Ceram. 17 de noviembre de 2011;2011:1-6. doi:10.5402/2011/542104

38. Govindasamy R, Govindarasu M, Alharthi SS, Mani P, Bernaurdshaw N, Gomathi T, et al. Sustainable Green Synthesis of Yttrium Oxide (Y2O3) Nanoparticles Using Lantana camara Leaf Extracts: Physicochemical Characterization, Photocatalytic Degradation, Antibacterial, and Anticancer Potency. Nanomaterials. 13 de julio de 2022;12(14):2393. doi:10.3390/nano12142393

39. Saad AM, Ali H, Masschelein P, Kabbara H, Khalil AAI, Azzouz IM, et al. Infrared to Visible Upconversion Photoluminescence from Nd-doped Yttria Ceramic for Optical Applications. Braz J Phys. agosto de 2023;53(4):108. doi:10.1007/s13538-023-01303-y

40. Mellado-Vázquez R, García-Hernández M. Sol-Gel Synthesis and Antioxidant Properties of Yttrium Oxide Nanocrystallites Incorporating P-123. Vol. 7. 2014;7:6768. doi:10.3390/ma7096768

41. Wang M, Fang L, Li M, Cheng J, He F, Deng W, et al. Dependence of Gd2O3 containing silicate glass workability and fragility on structure. Mater Chem Phys. agosto de 2016;179:304-9. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.05.043

42. Roschuk TR, Wojcik J, Irving EA, Flynn M, Mascher P. Silicon nanocrystal formation in silicon-rich silicon oxide thin films. En: Armitage JC, Fafard S, Lessard RA, Lampropoulos GA, editores. Ottawa, Ontario, Canada; 2004. p. 450. doi:10.1117/12.567458

43. Hernández Simón ZJ, Luna López JA, De La Luz ADH, Pérez García SA, Benítez Lara A, García Salgado G, et al. Spectroscopic Properties of Si-nc in SiOx Films Using HFCVD. Nanomaterials. 20 de julio de 2020;10(7):1415. doi:10.3390/nano10071415

44. Scardera G, Puzzer T, Conibeer G, Green MA. Fourier transform infrared spectroscopy of annealed silicon-rich silicon nitride thin films. J Appl Phys. 15 de noviembre de 2008;104(10):104310. doi:10.1063/1.3021158

45. Kayed K, Kurd DB. The Effect of Oxidation Temperature on the (1000–1300) Cm−1 Band in FT-IR Spectra of Silicon Oxide Synthesized by Thermal Oxidation of Silicon Wafers [Internet]. In Review; 2021 doi:10.21203/rs.3.rs-876580/v1

46. Capeletti LB, Zimnoch JH. Fourier Transform Infrared and Raman Characterization of Silica-Based Materials. En: Stauffer MT, editor. Applications of Molecular Spectroscopy to Current Research in the Chemical and Biological Sciences [Internet]. InTech; 2016

47. Morgano M, Zhang T, Perez-Wurfl I, Binetti S, Acciarri M, Conibeer G. Assessment of the composition of Silicon-Rich Oxide films for photovoltaic applications by optical techniques. Energy Procedia. 2011;10:28-32. doi:10.1016/j.egypro.2011.10.147

48. Vossough KK, Hunt CE. Reactive Plasma Sputter Deposition of Silicon Oxide. MRS Proc. 1996;428:367. doi:10.1557/PROC-428-367

49. Alarcón-Salazar J, López-Estopier R, Quiroga-González E, Morales-Sánchez A, Pedraza-Chávez J, Zaldívar-Huerta IE, et al. Silicon-Rich Oxide Obtained by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition to Develop Silicon Light Sources. En: Neralla S, editor. Chemical Vapor Deposition - Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices [Internet]. InTech; 2016.

50. Ledoux G, Guillois O, Porterat D, Reynaud C, Huisken F, Kohn B, et al. Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size. Phys Rev B. 15 de diciembre de 2000;62(23):15942-51. doi:10.1103/PhysRevB.62.15942

51. Nikitin T, Khriachtchev L. Optical and Structural Properties of Si Nanocrystals in SiO2 Films. Nanomaterials. 22 de abril de 2015;5(2):614-55. doi:10.3390/nano5020614

52. López JAL, López JC, Valerdi DEV, Salgado GG, Díaz-Becerril T, Pedraza AP, et al. Morphological, compositional, structural, and optical properties of Si-nc embedded in SiO x films. Nanoscale Res Lett. diciembre de 2012;7(1):604. doi:10.1186/1556-276X-7-604

53. Ma HP, Yang JH, Yang JG, Zhu LY, Huang W, Yuan GJ, et al. Systematic Study of the SiOx Film with Different Stoichiometry by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition and Its Application in SiOx/SiO2 Super-Lattice. Nanomaterials. 3 de enero de 2019;9(1):55. doi:10.3390/nano9010055

54. Ferraioli L, Wang M, Pucker G, Navarro-Urrios D, Daldosso N, Kompocholis C, et al. Photoluminescence of Silicon Nanocrystals in Silicon Oxide. J Nanomater. 2007;2007:1-5. doi:10.1155/2007/43491

55. Rodríguez JA, Vásquez-Agustín MA, Morales-Sánchez A, Aceves-Mijares M. Emission Mechanisms of Si Nanocrystals and Defects in SiO_2 Materials. Phuruangrat A, editor. J Nanomater. enero de 2014;2014(1):409482. doi:10.1155/2014/409482

56. Derbali L, El Whibi S, Zarroug A, Bertomeu J, Ezzaouia H. Yttrium oxide passivation of porous silicon nanostructures for improved photoluminescence and optoelectronic properties. J Mater Sci Mater Electron. abril de 2018;29(7):5738-45. doi:10.1007/s10854-018-8544-z

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

4. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos de la investigación se emiten las siguientes conclusiones:

1. Respecto a los polvos de Y/SBA-15
   - Se observaron mediante FTIR que las bandas características del SBA-15 se mantuvieron prácticamente inalteradas después de la impregnación, lo que sugiere que la incorporación del itrio no altera la red de sílice. Esta interpretación se respalda mediante TEM, donde se observó la preservación del arreglo característico, evidenciando que el proceso de impregnación no provoca el colapso ni la destrucción de la estructura del material.
   - El análisis FTIR mostró una atenuación de la banda asociada al grupo funcional Si–OH, indicio del anclaje del itrio en el SBA-15.
   - El análisis de PL proporcionó evidencia de la incorporación de itrio en el SBA-15, debido al corrimiento hacia longitudes de onda mayores y a la disminución de la intensidad de emisión observados respecto al SBA-15.
2. Respecto a las películas de SRO/Y
   - El tiempo de depósito influyó en las propiedades ópticas de las películas de SRO. En particular, las muestras depositadas durante 3 minutos presentaron una mayor intensidad de emisión que aquellas obtenidas en 2 minutos, lo que podría estar asociado a una mayor formación de Si-NCs y defectos radiativos.
   - Se encontró que las mejores características ópticas del SRO se obtuvieron con un tiempo de crecimiento de 3 minutos, 100 sccm de H_2, 2 cm de distancia filamento-sustrato y 1 cm de distancia filamento-fuente.
   - Se encontró que la muestra SRO/Y(30) presentó la mayor intensidad de emisión, obtenida bajo las mismas condiciones de depósito del SRO.
   - El análisis EDS demostró la presencia de itrio en la región analizada, encontrándose tanto en la matriz como sobre la superficie de los Si-Nc de dicha región.

- El análisis FTIR reveló modificaciones en las bandas asociadas a los enlaces Si–O–Si, así como una contribución alrededor de 520 cm^{-1} atribuida tentativamente a enlaces Y–O, lo que indica que la incorporación del itrio modifica el entorno químico de la matriz de SRO.
- Los espesores de las películas fueron menores en las muestras impurificadas con itrio, con valores de 50–91 nm, en comparación con los 264 nm del SRO, lo que sugiere que el itrio podría influir en la cinética de crecimiento, posiblemente debido a cambios en la difusión de los precursores durante el proceso de crecimiento.
- Las muestras SRO/Y(5), SRO/Y(10) y SRO/Y(20) presentaron una menor emisión en comparación con el SRO. Este comportamiento podría estar relacionado con una reducción de los sitios de nucleación de Si-NCs inducida por el itrio durante el depósito, lo que daría lugar a un mayor tamaño y menor cantidad aparente de Si-Ncs, como se observó mediante TEM para la muestra SRO/Y(5), disminuyendo así el efecto de QC y a su vez la cantidad de defectos radiativos.
- La muestra SRO/Y(30) presentó una emisión superior a la del SRO. Este comportamiento podría atribuirse a que una mayor incorporación de itrio favorecería la generación de estrés en la matriz y debido a esto la formación de un mayor número de Si-NCs, observado por TEM. Adicionalmente, el análisis EDS mostró una mayor concentración de silicio en la zona analizada, lo que podría sugerir una mayor incorporación de este elemento durante el depósito y, por consiguiente, una mayor disponibilidad de silicio para la formación de Si-NCs. Asimismo, la presencia de itrio sobre la superficie de los Si-NCs, evidenciada por EDS, sugiere un posible efecto de pasivación. Lo anterior en conjunto contribuiría a la mejora de la emisión
- El recocido de las películas produjo una disminución de la emisión en comparación con las películas SRO/Y sin recocer. Este comportamiento podría estar asociado a una mayor formación de enlaces Y–O observada mediante FTIR y a un posible efecto de coalescencia de los Si-Ncs.

Las principales aportaciones de esta tesis se resumen en los siguientes puntos:

- *La impregnación húmeda del SBA-15 con itrio se realizó empleando únicamente agua como disolvente, aprovechando la solubilidad del acetato de itrio en este medio.*
- *Se conservó la estructura mesoporosa del SBA-15 postimpregnación, lo cual permite utilizar al SBA-15 como fuente sólida para el crecimiento de películas de SRO/Y ya que así se evita su pérdida prematura durante el depósito.*
- *Se consiguió mejorar la emisión del SRO mediante la incorporación de itrio. En particular, la muestra SRO/Y(30) presentó señal de PL máxima aproximadamente tres veces mayor bajo las condiciones instrumentales empleadas.*
- *La mejora de la emisión de la muestra SRO/Y(30) antes del recocido pone de manifiesto el potencial de obtener películas emisoras sin necesidad de tratamientos térmicos adicionales.*
- *Los resultados obtenidos muestran que la impurificación del SRO con itrio establece una estrategia viable para modificar sus propiedades ópticas.*
- *Las películas de SRO impurificadas con itrio presentan potencial como materiales con mayor capacidad de emisión de luz en la región visible, particularmente SRO/Y(30), que presentó un incremento de la intensidad de emisión respecto al SRO.*

CAPÍTULO 5

TRABAJO A FUTURO

5. Trabajo a futuro

- Realizar análisis de XPS en las películas sin y con recocido para determinar el estado de oxidación con el fin de comprender mejor su papel en los cambios ópticos observados.
- Realizar la microscopia TEM a las películas recocidas para conocer su estructura.
- Caracterizar los polvos mediante absorción de nitrógeno para corroborar la incorporación de itrio y conocer el cambio en el volumen de poro.
- Realizar tratamientos térmicos a diferentes temperaturas para analizar el cambio en la emisión óptica de las películas mediante PL.
- Investigar si el uso del Y(30)/SBA-15 continúa favoreciendo el incremento en la intensidad de emisión del SRO a un tiempo de crecimiento inferior a 3 minutos
- Evaluar el efecto de utilizar SBA-15 impregnado con una mayor cantidad de itrio sobre la emisión fotoluminiscente de las películas de SRO.