



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de ciencias de la electrónica

**“EFECTO DE LA TEMPERATURA DE
CRECIMIENTO Y FLUJO DE HIDRÓGENO EN
PELÍCULAS DE SiC_xO_y DEPOSITADAS POR LA
TÉCNICA HFCVD”**

TESIS PROFESIONAL

Para Obtener el Título de:

Licenciatura en Electrónica

PRESENTA:

Martin Mauricio Almeida

Asesores:

Dr. Marco Antonio Vásquez Agustín

(Profesor investigador HR Clase Facultad de
Ciencias de la Electrónica)

Dr. Antonio Coyopol Solís

(P.I. Titular A TC, del Posgrado en Dispositivos
Semiconductores)

PUEBLA, PUE.

NOVIEMBRE, 2020

Dedicatoria.

Dedico este trabajo de tesis plenamente a mis padres, Catalina Almeida Arenas y Martin Mauricio Jiménez, quienes siempre me apoyaron incondicionalmente en la parte moral y económica para poder lograr mi meta de llegar a ser una profesionalista.

Agradezco eternamente a mis hermanos Jaime, Lizbeth, Lucero y Eduardo por apoyarme y preocuparse por mí en los momentos difíciles de mi carrera universitaria.

Agradezco enormemente al Dr. Marco Antonio Vásquez Agustín y al Dr. Antonio Coyopol Solis por el conocimiento y el apoyo que me brindaron a lo largo de este trabajo de tesis y por sembrar en mí, la pasión por la investigación.

Finalmente, pero no menos importante, agradezco a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla en conjunto con la Facultad de Ciencias de la Electrónica por brindarme un segundo hogar con los recursos, equipos y académicos calificados que me forzaron a ser una profesionalista cada vez mejor.

Índice

<i>Lista de abreviaturas</i>	5
<i>Lista de figuras</i>	6
<i>Lista de tablas</i>	8

Capítulo 1: Introducción

<i>1.1. Justificación</i>	12
<i>1.2. Objetivos</i>	12
<i>1.2.1. Objetivos generales</i>	12
<i>1.2.2. Objetivos específicos</i>	12
<i>1.3. Organización del trabajo</i>	13

Capítulo 2: Marco Teórico

<i>2.1. Propiedades del silicio cristalino</i>	15
<i>2.1.1. Características silicio cristalino como material luminiscente</i>	17
<i>2.2. Silicio poroso nanoestructurado</i>	18
<i>2.2.1. Morfología del SP</i>	20
<i>2.2.2. Propiedades luminiscentes del SP</i>	22
<i>2.3. Propiedades del Oxicarburo de Silicio (SiC_xO_y)</i>	24
<i>2.3.1. Estructura del SiC_xO_y</i>	26
<i>2.3.2. Teorías del Origen de la luminiscencia en estructuras basadas en silicio</i>	26
<i>a) Confinamiento cuántico</i>	27
<i>b) Defectos superficiales</i>	29
<i>2.3.3. Aplicaciones del Oxicarburo de silicio</i>	31

Capítulo 3: Descripción de la Técnica HFCVD y las Técnicas de Caracterización

<i>3.1. Técnicas de depósito químico en fase vapor</i>	34
<i>3.1.1. Ventajas y desventajas del proceso CVD</i>	34
<i>3.1.2. Tipos CVD</i>	36
<i>3.1.3. Técnica HFCVD</i>	38
<i>3.1.3.1. Funcionamiento</i>	39
<i>3.1.3.2. Mecanismo de formación de películas de SRO</i>	40

3.1.3.3. Mecanismo de formación de películas de SiC_xO_y	41
3.2. Técnicas de caracterización.....	44
3.2.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	44
3.2.2. Fotoluminiscencia (FL)	45
3.2.3. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	47
3.2.4. Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS)	48

Capítulo 4: Condiciones experimentales

4.1. Proceso de limpieza de materiales y equipos	51
4.2. Condiciones experimentales de depósito	54
4.3. Proceso para el depósito de películas de SiC_xO_y	56
4.4. Proceso para obtener mediciones por FTIR y FL	60

Capítulo 5: Resultados y Discusiones

5.1. Resultados de SIMS.....	67
5.2. Resultados de FL.....	73
5.3. Resultados de FTIR.....	80
5.4. Resultados de AFM.....	86

Conclusiones generales..... 88

Trabajo a futuro..... 90

Bibliografía..... 91

LISTA DE ABREVIATURAS

(AFM)	Microscopia de Fuerza Atómica.
(APCVD)	Depósito Químico en Fase Vapor a Presión Atmosférica.
(CIDS)	Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores.
(CVD)	Depósito Químico en Fase Vapor.
(CSVT)	Transporte de Vapor en Espacio Reducido.
(CCVD)	Depósito Químico en Fase Vapor por Combustión.
(ESAVD)	Spray Electrostático Realizado por Depósito Químico en Fase Vapor.
(FL)	Fotoluminiscencia.
(FTIR)	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.
(HFCVD)	Depósito Químico en Fase Vapor por Filamento Caliente.
(LPCVD)	Depósito Químico en Fase Vapor a Bajas Presiones.
(MOS)	Metal Óxido Semiconductor.
(PECVD)	Depósito Químico en Fase Vapor Realizado por Plasma.
(SiC _x O _y)	Oxicarburo de Silicio.
(SP)	Silicio Poroso.
(SRO)	Silicio Rico en Silicio.
(SRC)	Carburos Ricos en Silicio.
(SiO ₂)	Óxido de Silicio.
(SIMS)	Espectrometría de Masas de Iones Secundarios.
(SEM)	Microscopia Electrónica de Barrido.
(TCVD)	Depósito Químico en Fase Vapor Activado Térmicamente.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.- Representación porcentual de la abundancia de elementos químicos en la corteza terrestre.....	15
Figura 2.- Estructura tipo diamante del silicio cristalino.....	16
Figura 3.- Estructura de bandas de energía para a) silicio, b) arseniuro de galio.....	16
Figura 4.- Diagrama de bandas para un material con Si- <i>np</i> en una matriz de SiO ₂ . Existe un incremento de la banda prohibida dentro de las Si- <i>np</i> con diámetro <i>d</i> cuando se presentan fenómenos de confinamiento cuántico (<i>d</i> <5nm)	20
Figura 5.- Representación idealizada de la estructura interna de una capa de SP.....	21
Figura 6.- Imágenes SEM de muestras de silicio poroso, a) microporo, b) mesoporo y c) macroporos.....	22
Figura 7.- PL a Temperatura ambiente del SP anodizado después de la inmersión en HF acuoso al 40% durante los tiempos indicados.....	23
Figura 8.- Espectros de emisión FL en películas de SiC _x O _y con diferentes concentraciones de carbón (8.4 a 25 at. %)......	25
Figura 9.- Espectros FTIR de películas de SiC _x O _y obtenidas por TCVD.....	25
Figura 10.- Estructura atómica de SiC _x O _y crecida por técnica de pirolisis usando como fuente aceite de silicona.....	26
Figura 11.- Funciones de onda de electrones y huecos para silicio de volumen y nanocristalino...28	
Figura 12. Cambio de la energía del gap para nanocristales de diferentes diámetros.....	29
Figura. 13.- Ilustración esquemática de los diferentes tipos de defectos en la interface de los nanocristales de silicio con la matriz aislante de SiO ₂	30
Figura 14.- Representación esquemática del depósito químico en fase de vapor.....	34
Figura 15. Diagrama esquemático del sistema de deposición CVD de filamento caliente.....	38
Figura 16.- Modelo físico del sistema HFCVD (Imagen otorgada por CIDS en BUAP.....	39
Figura 17.- Mecanismo de formación de las películas de SRO por HFCVD.....	40
Figura 18.- Proceso del esquema experimental en el sistema HFCVD para el crecimiento de películas de SiC _x O _y	41
Figura 19.- Representación gráfica donde se lleva a cabo el crecimiento de películas dieléctricas.....	43
Figura 20.- Esquema básico del sistema de espectroscopia de rayos infrarrojos por transformada de Fourier.....	45
Figura 21.- Diagrama esquemático de un espectrofluorómetro para la medición de FL.....	46

Figura 22.- Ilustración esquemática del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica.....	48
Figura 23.- Representación esquemática del mecanismo de erosión atómica por técnica SIMS...	49
Figura 24.- Estructura para ajustar distancias filamento – fuente (F-F) y filamento-sustrato (F-S) durante el montaje de una muestra.....	55
Figura 25.- Fotografía del montaje de una muestra y ajuste de parámetros en el sistema HFCVD	57
Figura 26.- Espectrómetro Bruker Vector 22(imagen otorgada por CIDS en BUAP).....	60
Figura 27.- Comparativa mediciones FTIR, grupo 1 y 2 bajo las mismas condiciones de depósito.....	62
Figura 28.- Espectrofluorómetro modelo Fluoromax-3.....	63
Figura 29.- Comparativa mediciones FL, grupo 1 y 2 bajo las mismas condiciones de depósito...	64
Figura 30.- Fotografías de las películas de SiC_xO_y , correspondientes con la tabla 3.....	66
Figura 31.- Fotografías de las películas de SiC_xO_y , correspondientes con la tabla 4.....	67
Figura 32.- Perfiles de concentración atómica de; a) Carbono, b) Hidrógeno y c) Silicio en %, at, en profundidad, para las muestras del grupo 1A	68 a 69
Figura 33.- Perfiles de concentración atómica de; a) Carbono, b) Hidrógeno y c) Silicio, en %, at, en profundidad, para las muestras del grupo 1B	70 a 71
Figura 34.- Espectros de fotoluminiscencia de muestras de SiC_xO_y , crecidas con flujo de hidrógeno de 62.4 sccm y temperatura de sustrato variable.....	73
Figura 35.- Deconvolución de las muestras crecidas con flujo de hidrógeno (62.4 sccm) y variando temperaturas de sustrato en, a) X2 (1000 °C), b) Y2 (900 °C), c) Z2 (800 °C)	74
Figura 36.- Contribución de las bandas azul, verde y roja al espectro FL completo para las películas de SiC_xO_y con diferente concentración de carbono.....	75
Figura 37.- Espectros de fotoluminiscencia de muestras de SiC_xO_y , crecidas manteniendo la temperatura de sustrato constante a 1000 °C y flujo de hidrógeno variable.....	76
Figura 38.- Deconvolución de las muestras crecidas a temperatura de sustrato de (1000 °C) y variando flujo de hidrógeno en, a) X2 (62.4 sccm), b) X4 (124.8 sccm), c) X5 (187.2 sccm)	78
Figura 39.- Contribución de las bandas azul, verde y roja al espectro FL completo para las películas de SiC_xO_y con diferente flujo de hidrógeno.....	78
Figura 40.- Espectros FTIR de películas crecidas a diferente temperatura de sustrato: [1000, 900 y 800 °C] y flujo de H_2 constante.....	80
Figura 41.- Comparativa base de los espectros FTIR del conjunto de muestras del grupo 1A.....	82

Figura 42.- Espectros FTIR de películas crecidas a diferentes flujos de H₂: 64.2, 124.8 y 187.2 (sccm) y temperatura constante de 1000 °C..... 83

Figura 43.- Resultados de AFM de películas de SiC_xO_y crecidas con diferentes condiciones de crecimiento usando fuente de cuarzo 86

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.- Bandas de luminiscencia del SP..... 22

Tabla 2.- Parámetros de depósito de muestras depositadas por la técnica HFCVD, agrupadas en función del flujo de hidrógeno y diferente temperatura de sustrato..... 59

Tabla 3.- Características de depósito y concentraciones atómicas de Si, C, H y O de las muestras de SiC_xO_y, correspondientes al grupo 1A.....66

Tabla 4.- Características de depósito y concentraciones atómicas de Si, C, H y O de las muestras de SiC_xO_y, correspondientes al grupo 1B 67

Tabla 5.- Posición de los picos característicos y tipo de vibración de las muestras crecidas a temperaturas de sustrato de; 1000, 900 y 800 °C, manteniendo el flujo de H₂ a: 62.4 sccm..... 81

Tabla 6.- Posición de los picos característicos y tipo de vibración de las muestras crecidas en flujos de H₂ desde 64.2, 124.8 y 187.2 sccm, manteniendo temperatura de sustrato a 1000 °C.... 84

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1. Introducción

En la actualidad, el avance tecnológico ha permitido el desarrollo de nuevos dispositivos, los cuales se han integrado en áreas muy pequeñas. Este avance se ha logrado debido al desarrollo tecnológico que se tiene en base a la tecnología MOS (Metal Oxide Semiconductor), y ha permitido el desarrollo de dispositivos micro-electrónicos más pequeños, celdas solares más eficientes y la fabricación de chips que realizan una tarea específica [1-2].

Sin embargo, este avance no se ha logrado en el área de dispositivos electroluminiscentes teniendo al silicio como material activo, lo que ha ocasionado que diferentes grupos de investigación en todo el mundo realicen un esfuerzo por desarrollar una tecnología que permita obtener materiales luminiscentes compatibles con la tecnología MOS. Además, la tecnología actual basada en silicio, demanda continuamente niveles extremos de integración debido a la miniaturización de dispositivos micro-electrónicos, lo que ha generado alcanzar el límite en el número de integración de dispositivos. Esto ha provocado que se exploren nuevas opciones para transmitir información a través de señales ópticas, y evitar los efectos de capacitancias parasitas [3].

En la búsqueda por el desarrollo de dispositivos emisores de luz, Leight Canham en 1990 [4], demostró luminiscencia en silicio a temperatura ambiente en la región visible. A este material, que se obtiene bajo un proceso electroquímico, se le conoce como silicio poroso (SP). Este descubrimiento revolucionó un nuevo campo de estudio en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos basados en silicio. Desafortunadamente el silicio poroso por el proceso de obtención y las características propias del material, es muy inestable óptica y estructuralmente, por el proceso de oxidación que se lleva a cabo cuando se expone al medio ambiente de manera natural. Esto ha ocasionado que se busquen nuevas alternativas, es decir materiales con características aceptables de luminiscencia y además, que se puedan integrar fácilmente con la tecnología de silicio, principalmente se busca aprovechar el efecto de “confinamiento cuántico”, que se lleva a cabo por la presencia de nano-cristales con diámetro menor al radio atómico de Bohr [5-6]. Este fenómeno de emisión se obtiene en el silicio cuando se deposita en forma de nanoestructura, incluso en una matriz dieléctrica de SiO₂ como película delgada. Entre las películas dieléctricas luminiscentes destacan; SRO (Óxidos

Ricos en Silicio), SRC (Carburos Ricos en Silicio) y SiC_xO_y (Oxicarburos de silicio) [7–9]. El enfoque y estudio de la emisión en películas dieléctricas con nano-partículas de silicio son objeto de estudio debido al gran auge y a sus potenciales aplicaciones hacia dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos [10]. Destacando principalmente: 1) Emisores de luz, 2) Dispositivos fotodetectores y 3) Celdas solares, lo que repercutirá en la obtención de energía eléctrica a partir de energía solar, área de gran interés para el desarrollo de nuestro país [10–11].

Existen diferentes métodos para sintetizar películas dieléctricas fotoluminiscentes tales como; PECVD (Depósito Químico en Fase Vapor Realizado por Plasma), Sputtering, LPCVD (Depósito Químico en Fase Vapor a Bajas Presiones), Sol gel, y HFCVD (Depósito Químico en Fase Vapor por filamento caliente), entre las más importantes [12–15]. Sin embargo, hasta el momento no se tiene información sobre la obtención de películas dieléctricas de SiC_xO_y mediante la técnica de HFCVD. Esta técnica posee ventajas respecto a otras, por ejemplo; una alta razón de depósito, bajo costo y los precursores usados son no peligrosos, ya que los precursores se obtienen a partir de una fuente sólida y no de manera directa mediante la introducción de gases reactantes como silanos (SiH_4), metanos (CH_4) y dióxidos de nitrógeno (NO_2), los cuales son de combustión peligrosa y dañinos para la salud, además de incrementar el costo de síntesis [15].

De este modo, para la formación de precursores gaseosos y síntesis de películas de SiC_xO_y por HFCVD, se utilizará una fuente sólida de cuarzo la cual se atacará con hidrógeno atómico [15–16] y los compuestos de carbono en fase vapor se obtendrán de una fuente líquida de etanol. Ambos precursores gaseosos $\text{SiO}(\text{g})$ y $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}(\text{g})$ generados por el decapado de la fuente de cuarzo y la descomposición de los compuestos gaseosos de etanol reaccionarán sobre el sustrato, formando de este modo una película delgada de oxicarburo de silicio cuyas propiedades varían en función de las condiciones de depósito.

En este trabajo de tesis, se usará un sistema de HFCVD para la obtención de películas luminiscentes de SiC_xO_y . Estas películas se depositarán bajo diferentes condiciones con el objetivo de estudiar el comportamiento de las propiedades luminiscentes de las películas de SiC_xO_y . Como variables de depósito se tendrá la distancia fuente-sustrato (temperatura de depósito) y el flujo de hidrógeno. Estas condiciones permiten variar de manera directa la

concentración de átomos de carbono-oxígeno en las películas de SiC_xO_y . El desarrollo de esta tesis sin duda alguna, generará información de interés para la comunidad científica, ya que debido a las necesidades de integración optoelectrónica del silicio en dispositivos optoelectrónicos, estos resultados son de gran importancia no solo para el grupo de trabajo, sino para la comunidad científica.

1.1. Justificación

En la búsqueda por el desarrollo de nuevas metodologías que permitan obtener materiales luminiscentes basados en silicio compatibles con la tecnología MOS, para la fabricación de dispositivos electroluminiscentes, en este trabajo se propone la síntesis y caracterización óptica-estructural de películas de oxicarburo de silicio (SiC_xO_y) obtenidas por la técnica HFCVD de filamento caliente considerando la variación de flujo de hidrógeno, así como la temperatura de sustrato. Este estudio permitirá aportar información necesaria a líneas de investigación que se encuentran estudiando las propiedades de este material de tal forma que en un futuro próximo sea posible integrar de manera directa materiales luminiscentes basados en silicio con las tecnologías actuales.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Estudiar el efecto de la temperatura de crecimiento y flujo de hidrógeno en películas de SiC_xO_y depositados por la técnica de HFCVD.

1.2.2. Objetivos específicos

- Depositar películas de SiC_xO_y , modificando los parámetros de depósito: temperatura de sustrato y variación del flujo de hidrógeno.
- Caracterizar las películas de SiC_xO_y por mediciones de: FL, FTIR, SIMS y AFM.

1.3. Organización del trabajo

El presente trabajo está organizado de la siguiente manera, el capítulo 2 contiene el marco teórico y describe las propiedades generales del silicio cristalino, también se describe brevemente el silicio poroso (SP) ya que es uno de los primeros materiales que mostraron los primeros indicios de luminiscencia en silicio. Se describe también la morfología del SP, así como, las propiedades ópticas que lo han llevado a ser considerado como uno de los posibles candidatos de fuentes emisoras de luz en un futuro. Para finalizar se hace mención del oxycarburo de silicio, otro material dieléctrico candidato para futuras aplicaciones optoelectrónicas y objeto de estudio en esta tesis, por las características ópticas-estructurales que ha mostrado en los últimos años. Al final del capítulo se describen los posibles modelos que justifican el origen de la luminiscencia en materiales dieléctricos teniendo al silicio como capa activa.

En el capítulo 3, se describe la importancia del uso de las técnicas de depósito químico en fase vapor, así como, las ventajas y desventajas que estas técnicas ofrecen en el crecimiento de películas dieléctricas por proceso CVD. Se proporciona información de interés sobre los tipos de CVD, pero específicamente se da información a detalle, sobre la importancia de la técnica HFCVD en el proceso de formación de películas de silicio rico en silicio (SRO) y películas de oxycarburo de silicio (SiC_xO_y) dado que, es la técnica utilizada en este trabajo de tesis para el crecimiento de películas de SiC_xO_y . Finalmente se hace una descripción breve sobre las técnicas de caracterización: FL, FTIR, SIMS y AFM las cuales son importantes para estudiar las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas que presentan las películas de SiC_xO_y .

En el capítulo 5, se presentan y analizan los resultados de la caracterización óptica y estructural de películas de SiC_xO_y obtenidas por la técnica HFCVD. Además, se discuten las propiedades ópticas-estructurales de las películas de SiC_xO_y , cuándo se varía el flujo de hidrógeno a 62.4, 124.8 y 187.2 sccm y cuándo se varía la temperatura de sustrato a 1000 °C, 900 °C y 800 °C.

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

2.1. Propiedades estructurales del silicio cristalino

El silicio es uno de los elementos químicos cuyo símbolo es "Si" y se encuentra situado en el grupo 14 o IV-A de la tabla periódica. Por su abundancia ($2,57 \times 10^5$ p.p.m.) es considerado como el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre después del oxígeno ($4,95 \times 10^5$ p.p.m.). Este material compone alrededor del 28 % de la corteza terrestre (ver figura 1).

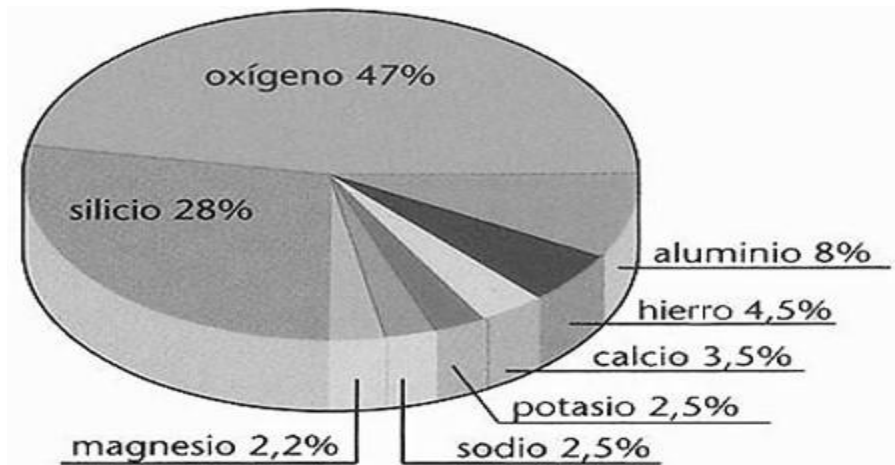


Figura 1.- Representación porcentual de la abundancia de elementos químicos en la corteza terrestre.

Hoy en día el silicio cristalino es uno de los materiales más utilizados en la industria microelectrónica y fotovoltaica para la fabricación de circuitos integrados y celdas solares, gracias a que este material presenta muy buenas propiedades semiconductoras. El silicio cristaliza en una estructura tipo diamante, la cual consiste en dos cubos Inter-penetrados de cara centrada (ver figura 2). Esta estructura presenta un enlace de tipo covalente, esto quiere decir, que cada átomo está unido a otros cuatro átomos de Si y comparten a su vez sus electrones de valencia. Es así, como el silicio logra su equilibrio en la capa de valencia, pues se necesitan 8 electrones para su estabilidad [17].

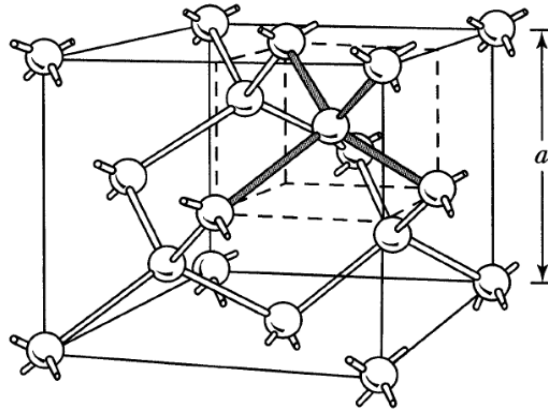


Figura 2.- Estructura tipo diamante del silicio cristalino [18].

La estructura de bandas de energía que presenta el silicio cristalino, así como el germanio es de transición indirecta. Como se muestra en la figura 3, es decir, cuando el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia ocurren para un vector de onda diferente, tanto la absorción como la emisión de fotones durante el proceso de recombinación banda a banda requiere de la asistencia de fonones para conservar su momento, esto significa que cuando un electrón y un hueco se recombinan en el silicio, la energía que resulta liberada es más probable que sea emitida en forma de energía vibracional o en fonones, que en forma de fotones. Esta característica propia de bandas intrínsecas de cada material convierte al silicio cristalino en un pobre candidato para aplicaciones de fotónica en dispositivos optoelectrónicos.

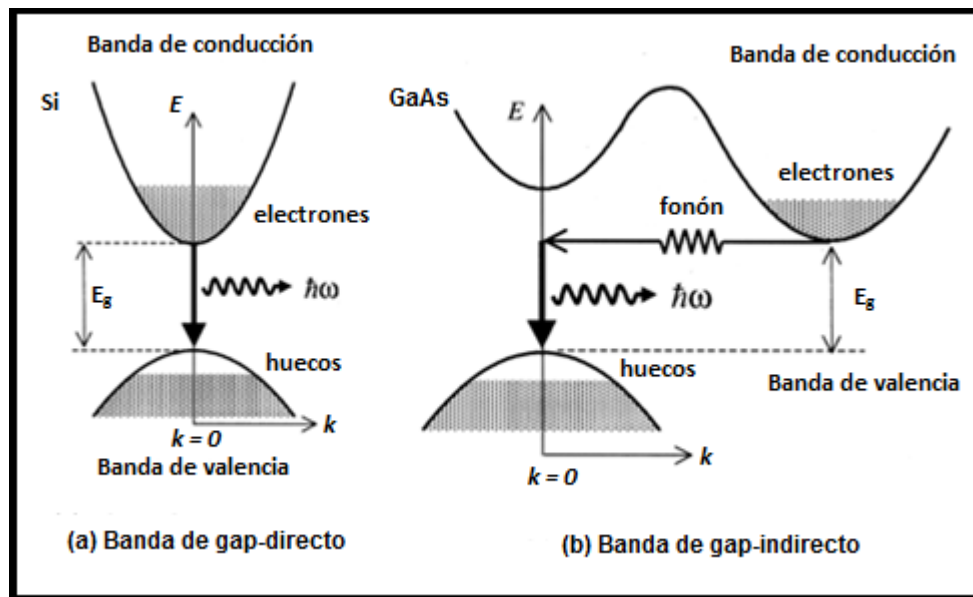


Figura 3.- Estructura de bandas de energía para a) silicio, b) arseniuro de galio [19].

2.1.1. Características del silicio cristalino como material luminiscente

Actualmente, el silicio es el material más utilizado en la fabricación de circuitos integrados cuyas características en eficiencia, velocidad y miniaturización han marcado la diferencia en la tecnología actual. Lo cual ha permitido fabricar una abundante variedad de dispositivos cada vez más sofisticados y de menor tamaño.

El incremento exponencial en la evolución de la tecnología microelectrónica, ha demandado nuevos dispositivos que supongan una alternativa a la computación electrónica clásica. Este hecho ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías como la fotónica de silicio. En esta tecnología, los electrones son sustituidos por los fotones para transmitir la información, permitiendo el desarrollo de dispositivos más rápidos y eficientes [20].

Sin embargo, el silicio es un material que no emite luz fácilmente, ya que es un semiconductor de gap indirecto con baja eficiencia cuántica de emisión (del orden de 10^{-6}). Este problema se puede resolver con el uso de otros semiconductores de gap directo, como el fosforo de indio (InP) o el arseniuro de galio (GaAs), utilizados para el desarrollo de láseres y diodos emisores de luz (LEDs) [21], u otro tipo de materiales como el niobato de litio (LiNbO_3), usado en la fabricación de moduladores de luz. Pero, estos materiales suelen presentar elevados costos económicos y, más importante, no permiten su integración directa en la actual tecnología del silicio. Por tanto, la búsqueda de materiales que presenten interesantes propiedades ópticas para generar la luz, guiarla, modularla o detectarla y que sean compatibles con el silicio, ha sido uno de los mayores campos de investigación en la ciencia de materiales, debido a que permitiría una sencilla integración en la actual tecnología CMOS.

Desde los primeros indicios del origen de la luminiscencia, reportado por el investigador británico L.T. Canham (1990)[4]. Se despertó un gran interés científico, él, describía la emisión fotoluminiscente en el rango visible y a temperatura ambiente de obleas de silicio atacadas electroquímicamente, en soluciones con ácido fluorhídrico (HF). Como resultado del ataque electroquímico, se producía una capa compuesta por nanoestructuras de silicio, denominada silicio poroso. La emisión fotoluminiscente generada en dichas nanoestructuras fue atribuida a fenómenos de confinamiento. Tras este acontecimiento, pronto se descubrió

la emisión electroluminiscente con similares características, y se consiguió la fabricación de dispositivos electroluminiscentes basados con este material [22].

Desafortunadamente, tiempo después se estableció que, debido al proceso de obtención y la oxidación que sufre cuando se expone al medio ambiente, el material se vuelve muy inestable tanto óptica como estructuralmente, lo que conlleva a explorar nuevas opciones que satisfagan el mismo interés.

En los últimos años, se han estudiado materiales compatibles con silicio entre los más novedosos se encuentran: SRO (Óxidos Ricos en Silicio), SRC (Carburos Ricos en Silicio), SiO_x (Óxidos de silicio) y actualmente, se ha prestado considerable atención a la emisión de luz de las películas de oxycarburo de silicio (SiC_xO_y), cuyas ventajas incluyen una fuerte emisión de luz y una amplia gama de banda óptica sintonizable, lo que la hace útil para el diseño de dispositivos de emisión de luz eficientes.

A pesar de las limitantes que aún se tienen, Se espera que en los próximos años sea posible lograr caracterizar un dispositivo luminiscente compatible con silicio, que logre mostrar una buena eficiencia para una fácil integración en las futuras tecnologías.

2.2. Silicio poroso nanoestructurado

Las formas de generar nanoestructuras de silicio de baja dimensión, están basadas en los distintos métodos de fabricación, los más comunes, se basan en ataque electroquímico del silicio cristalino en ácido fluorhídrico (HF). Estas nanoestructuras, comúnmente, también se les suele llamar fibras cuánticas de silicio o silicio poroso (SP).

El silicio poroso (SP), es una forma de silicio descubierta por primera vez por Arthur Uhlir Jr. en 1955 en los laboratorios Bell [23, 24]. Uhlir se encontraba estudiando el electropulido del silicio y el germanio en disoluciones con ácido fluorhídrico (HF) y encontró que durante el proceso de anodizado al aplicar pequeñas corrientes de baja densidad, se obtenía una capa color marrón o rojizo, considerada un tipo de dióxido de silicio, más tarde, a mediados de 1960, Memming y Schwandt propusieron que esa capa marrón revelada por Uhlir, era el

producto de una disolución, de una reacción desproporcionada de dos etapas [23]. Tiempo después se descubrió su naturaleza porosa en la década de los 70's.

Durante los años 80, el SP tuvo cierto interés en la industria microelectrónica como capa dieléctrica, debido a la facilidad con la que se oxida y la calidad del óxido formado [25], además, el SP se consideró una pieza fundamental para los transistores integrados FIPMOS (*Full Isolation by Porous Oxidized Silicon*). De este modo, surgieron diversas aplicaciones en la tecnología SOI (silicon-on insulator) [26, 27]. Sin embargo, los inconvenientes para dominar la disolución anódica en obleas de gran tamaño, hicieron que el SP no pudiera utilizarse en las plantas de producción a una escala mayor.

Después de este avance, al SP se le dio poco interés en la rama de los materiales semiconductores aptos para aplicaciones electrónicas. Fue hasta el año 1990, cuando Leigh Canham, descubrió que bajo ciertas condiciones de depósito, el material podía emitir luz eficientemente a temperatura ambiente, bajo la excitación de luz azul en el espectro visible e infrarrojo cercano [4]. La fuerte fotoluminiscencia fue explicada en términos del confinamiento cuántico en la nanoestructura generada en el material. La cual postulaba que, al confinar a los portadores en un espacio real cada vez menor, tal que se aproxime al radio del excitón de Bohr (~5nm), la regla de conservación del momento es parcialmente relajada, considerando la relación de indeterminación de Heisenberg $\Delta x \Delta p \geq h/4\pi$, teóricamente, conocida como "Principio de incertidumbre". Este fenómeno provoca un ensanchamiento en las funciones de onda asociadas al momentum de electrones y huecos, lo que produjo un traslape entre ellas, donde los niveles permitidos para las partículas dentro del pozo de potencial, se mueven a energías más altas, tal como se ilustra en la figura 4. El confinamiento cuántico, incremento la probabilidad de emitir fotones en materiales cuyas características no lo permitían, como el silicio.

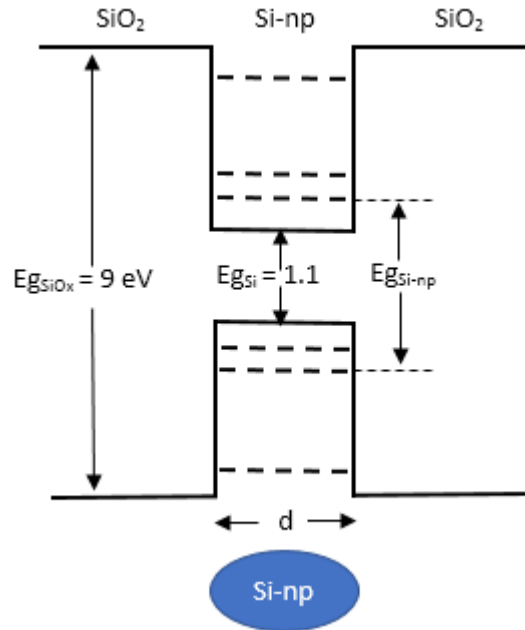


Figura 4.- Diagrama de bandas para un material con Si-np en una matriz de SiO₂. Existe un incremento de la banda prohibida dentro de las Si-np con diámetro d , cuando se presentan fenómenos de confinamiento cuántico ($d < 5 \text{ nm}$). Figura adaptada de la referencia [28].

A partir de este descubrimiento, se generó una carrera en la comunidad científica hacia la búsqueda de dispositivos optoelectrónicos integrados, fabricados completamente de silicio. Este fue el primer paso hacia la denominada fotónica del silicio.

2.2.1. Morfología del SP

A gran escala, el SP tiene un aspecto uniforme, mientras que microscópicamente se ha reportado en la literatura que su estructura está formada por nanocristales de Si embebidos en una matriz amorfa, como se esquematiza en la figura 5.

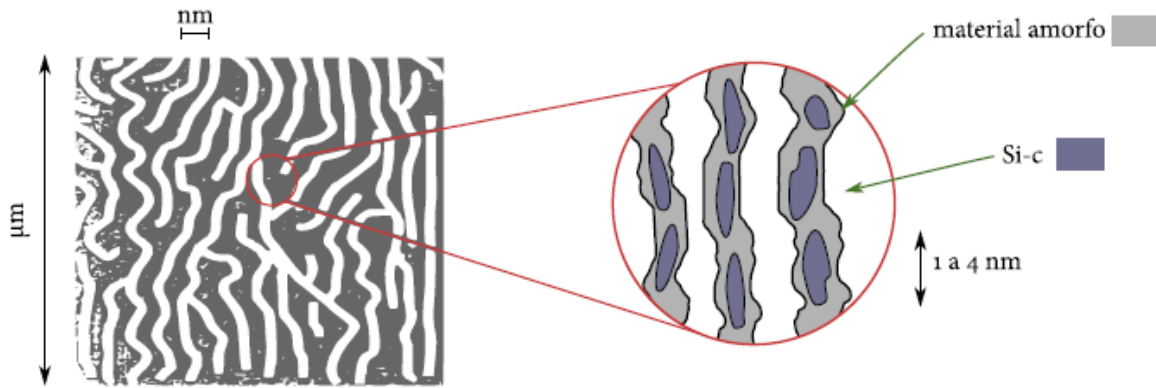


Figura 5.- Representación idealizada de la estructura interna de una capa de SP, adaptada de la Referencia [29].

La porosidad depende del tamaño, la forma del poro y manera de empaquetado de las partículas del componente de Si. Lehmann propuso un modelo matemático, que relaciona el diámetro de los poros con la densidad de corriente aplicada [30].

$$\frac{J}{J_{PS}} = \frac{\pi}{4} \left(\frac{d}{a} \right)^2 = P$$

Donde, los parámetros **d** y **a** se relacionan con el diámetro del poro y el área de la sección transversal del mismo.

La morfología del poro, puede ser estudiada y caracterizada por medio de microscopías ópticas, tales como; TEM (Transmission Electron Microscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy) y AFM (Atomic Force Microscopy).

La clasificación del tamaño de los poros de acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada IUPAC, del inglés *International Union of Pure and Applied Chemistry* es la siguiente: nanoporos, tamaños menores o iguales a 2 nm; mesoporos, tamaños entre 2 nm a 50 nm; y macroporos, tamaños mayores a 50 nm. Los tamaños promedios y distribuciones dependen del sustrato y de las condiciones de anodizado. En la Figura 6, se muestran micrografías electrónicas que ejemplifican la clasificación de los poros por parte de la IUPAC considerando el ancho del poro.

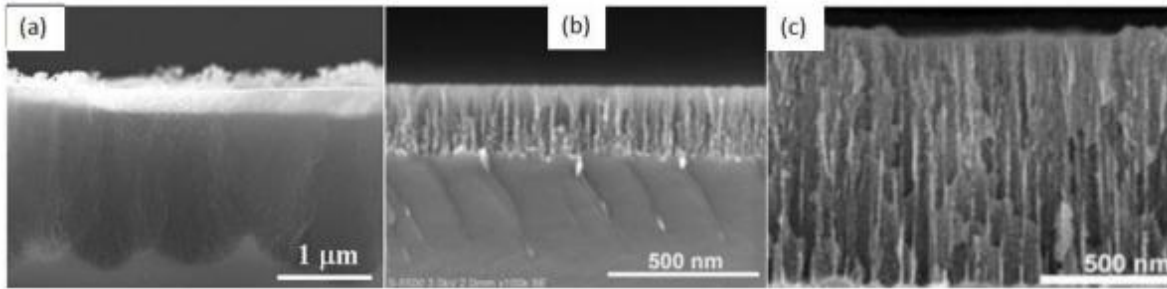


Figura 6.- Imágenes SEM de muestras de silicio poroso, a) microporo, b) mesoporo y c) macroporos, adaptadas de la referencia [31].

La morfología del poro se usa como un identificador colectivo para las propiedades de la forma del poro (ramificado, pulimento, alisado, etc.), orientación e interconectado de los poros entre otros. Es muy difícil caracterizar sistemáticamente la morfología del SP, que tiene detalles muy significativos con respecto a las variaciones en el tamaño de poro, forma y distribución espacial [30].

2.2.2. Propiedades luminiscentes del SP

Actualmente, se tiene certeza de que una de las propiedades más importantes del silicio poroso (SP) es la luminiscencia. Estudios previos han demostrado que el SP puede luminescer eficientemente en el infrarrojo cercano (0.8 eV), también en todo el espectro visible e incluso en el ultravioleta cercano. Este amplio rango de energías de emisión, surge de una serie de bandas luminiscentes claramente distintas enumeradas en la Tabla 1 [32].

Tabla 1.- Bandas de luminiscencia del SP.

Rango espectral	Longitud de onda máxima	Etiqueta	PL	EL
UV	~350 nm	Banda UV	Si	No
Azul-Verde	~470 nm	Banda F	Si	No
Azul-Rojo	400 – 800 nm	Banda S	Si	Si
Cercano al IR	1100 – 1500 nm	Banda IR	Si	No

Se han propuesto una gran variedad de modelos que justifican el origen de la luminiscencia en el silicio poroso, por mencionar algunos, el modelo de estados superficiales, el modelo de

siloxanos, modelos de defectos, modelo de superficies con hidrógeno y el modelo de silicio amorfo hidrogenado. Pero el modelo que ha tenido más éxito, es el de recombinación radiactiva de excitones sujeta al efecto de confinamiento cuántico [29].

La fotoluminiscencia en el SP, se presenta en la región de rojo lejano a amarillo anaranjado (1.4 a 2 eV), como se observa en la figura 7. Se identificó que, este fenómeno, cambia a una longitud de onda más corta al aumentar el tiempo de disolución química. Tras este acontecimiento, pronto se descubrió que se requerían tiempos de inmersión mucho más pequeños para producir cambios notables cuando la disolución química se realizaba en presencia de luz.

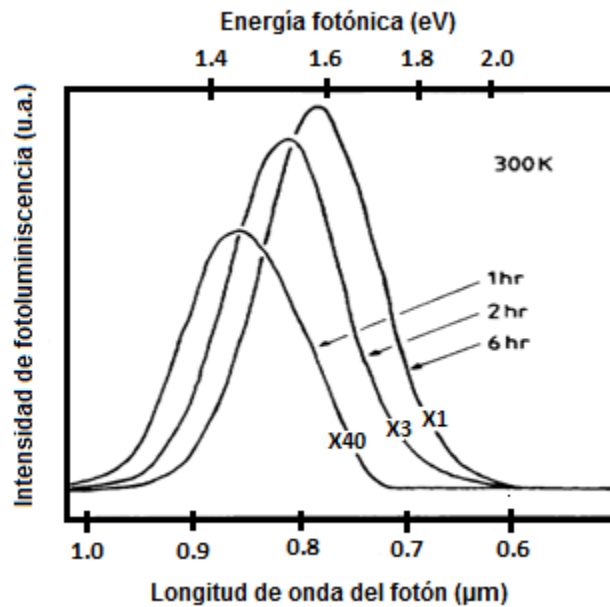


Figura 7.- PL a Temperatura ambiente del SP anodizado después de la inmersión en HF acuoso (al 40%) [4].

La figura 7, muestra el efecto sobre la fotoluminiscencia (FL) a temperatura ambiente de la capa porosa de una oblea de silicio tipo p, expuesta en una disolución química en ácido fluorhídrico (HF al 40 %). Se descubrió que, conforme la porosidad de la capa aumenta gradualmente de 70 a 80%, el color de la capa porosa cambia después de estar inmerso en la disolución química en HF por 6 horas, adquiriendo un color amarillo resultante. La emisión fotoluminiscente se vuelve apreciablemente más intensa, con un corrimiento en la longitud de onda de la banda, conforme aumenta el tiempo de la disolución química.

Esto ocurre por qué, el tamaño del filamento (poro) se hace cada vez más pequeño conforme aumenta el tiempo de la disolución química en HF. Permitiendo que, el comportamiento de los electrones en estos filamentos (poros) del orden de nanómetros se asemeje al comportamiento en un pozo de potencial de dimensión nanométrica, entre más angosto sea el pozo de potencial, el gap de la nano-estructura sufrirá un incremento, lo que provocará que el pico máximo de FL se recorra a bajas longitudes de onda.

2.3. Propiedades del Oxidocarburo de Silicio (SiC_xO_y)

Cuando nos referimos al término oxidocarburo de silicio, hacemos énfasis a una estructura química que se une simultáneamente a átomos de carbono y oxígeno, formando una estructura tetraédrica, en la cual el carbono libre puede dispersarse o formar regiones enriquecidas con SiO_2 .

Actualmente, se ha mostrado gran interés por estudiar estructuras de SiC_xO_y debido a las grandes bondades fotoluminiscentes que ha presentado, estudios recientes han reportado una fuerte luminiscencia blanca en el rango (1.5-4 eV) en películas de SiC_xO_y depositadas por la técnica de depósito químico en fase vapor activado térmicamente (TCVD). La concentración de carbono juega un papel muy importante en la alta emisión luminiscente, principalmente cuando se forman películas de SiC_xO_y con concentraciones de carbono menores a 15 at. % [11, 33]. Además, cuando la concentración de carbono incorporado en este tipo de estructuras aumenta, la emisión de fotoluminiscencia se ve afectada perdiendo intensidad, como se puede observar en la figura 8.

La respuesta de fotoluminiscencia que se presentan en la figura 8, muestra la importancia de la concentración de carbono en películas de SiC_xO_y . Adicionalmente, se presenta la deconvolución de la muestra con concentración de C de 11 at. %, ajustando a 3 bandas de emisión localizadas en 3, 2.5 y 2 eV, correspondientes a las bandas azul, verde y roja respectivamente, comúnmente asociadas en la literatura, a defectos de vacancias de oxígeno relacionadas con silicio (Si-NOVs), centros de deficiencias de oxígeno asociadas a silicio (Si-ODCs) y vacantes de oxígeno no enlazados (NBOHCs) [11].

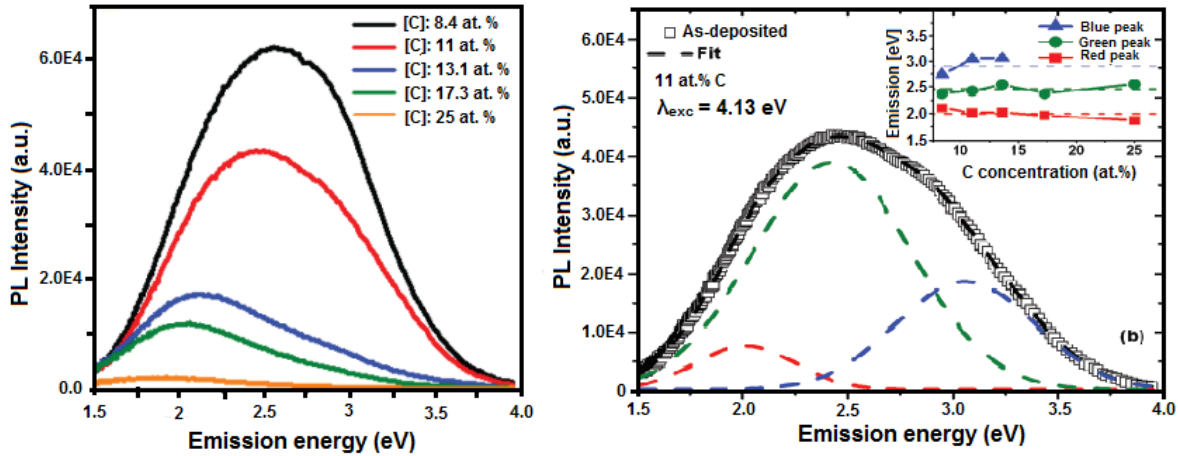


Figura 8.- Espectros de emisión FL en películas de SiC_xO_y con diferentes concentraciones de carbón (8.4 a 25 at. %) [11].

Por otra parte, se reportan mediciones de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), donde se logra identificar grupos funcionales presentes en estas muestras. Las mediciones de FTIR, muestran que el aumento de átomos de carbono favorece la formación de enlaces Si-C en aproximadamente 800 cm^{-1} y modos de vibración Si-O ubicados alrededor de $1020\text{-}1038\text{ cm}^{-1}$ disminuyen.

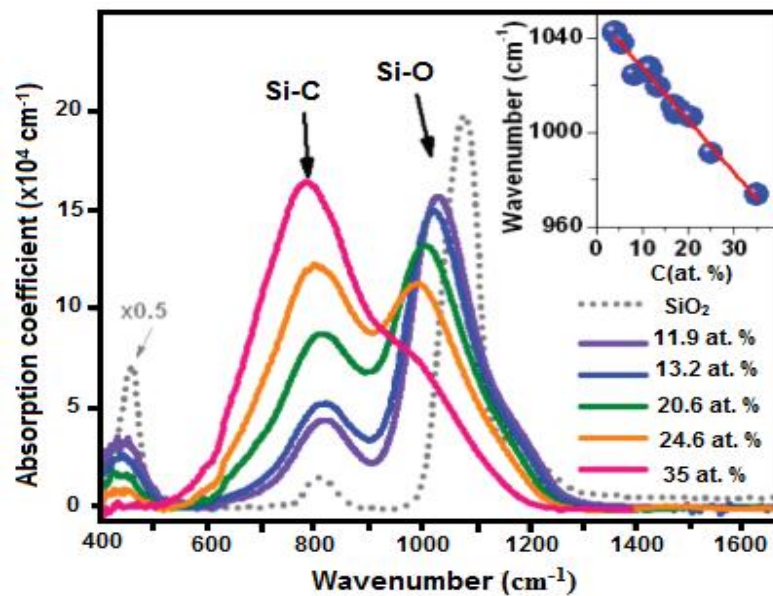


Figura 9.- Espectros FTIR de películas de SiC_xO_y obtenidas por TCVD [11].

Finalmente, se reporta que la alta respuesta de FL podría estar asociada a vacancias de oxígeno relacionadas con carbono (C-NOVs). Comportamientos similares ya habían sido

reportados previamente, implementando tratamientos térmicos [34]. En este trabajo de tesis se estudiará el comportamiento de las propiedades en películas de SiC_xO_y obtenidas por la técnica HFCVD, manipulando la temperatura de sustrato y el flujo de hidrógeno.

2.3.1. Estructura del oxicarburo de silicio

La estructura inter-atómica de enlaces que presentan las películas de SiC_xO_y es dependiente de la técnica en la que son crecidas y considerando los parámetros que se controlan durante el proceso de depósito. Como ejemplo, se presenta la estructura de una película de SiC_xO_y producida a partir de aceite de silicona y depositada por pirolisis en condiciones de H_2 y argón, calcinada a 900°C .

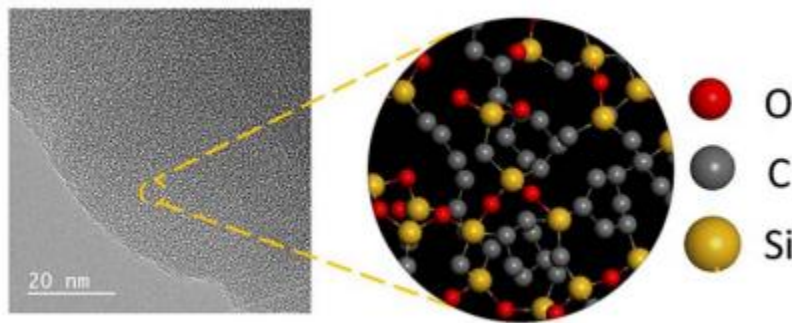


Figura 10.- Estructura atómica de SiC_xO_y crecida por técnica de pirolisis usando como fuente aceite de silicona, adaptada de referencia [35].

2.3.2. Teorías del origen de la luminiscencia en estructuras basadas en silicio

Las propiedades ópticas de las películas de SiC_xO_y han sido un tema importante de estudio por presentar una fuerte emisión fotoluminiscente en el rango visible (380-700 nm), dando lugar a aplicaciones en el área de la optoelectrónica. Desde el descubrimiento de la emisión luminiscente en el silicio poroso se plantearon las primeras teorías que explicaban el origen de este suceso, dentro de las teorías y/o modelos formulados se encuentra el confinamiento

cuántico y los defectos de interfaz con nanocristales de Si o en el SiO₂. Para detallar un poco, a continuación, se explican en breve estos dos modelos.

a) Confinamiento Cuántico

Los efectos asociados al Confinamiento Cuántico se pueden presentar cuando las dimensiones del material se encuentran en el orden de nanómetros en al menos una de sus dimensiones, donde el diámetro mínimo requerido es diferente para cada material. Para el caso del silicio se logran efectos de confinamiento cuántico cuando el tamaño del cristal está por debajo de los 4 nm. Uno de los problemas que presenta el silicio es tener que compensar el momentum durante una recombinación electrón-hueco. Ahora bien, recordando un poco la teoría de mecánica cuántica, se afirma que no es posible determinar con precisión y de manera simultánea algunos pares de variables físicas de un objeto, en este caso la posición y el momentum de un electrón. Esta idea es conocida como “Principio de incertidumbre”, la cual fue postulada por Heisenberg en 1925. Teniendo en mente este principio, si logramos confinar un electrón a un volumen muy reducido, por ejemplo, un nanocristal de silicio, se puede estimar con mucha precisión su posición, sin embargo, esto implica que ahora no tendremos certeza de su momentum. Como se puede ver en la figura 11, esta incertidumbre provoca un ensanchamiento en las funciones de onda asociadas al momentum de electrones y huecos, lo que produce un traslape entre ellas. Esto significa que ahora es posible una recombinación sin la asistencia de un fonón, es un proceso conocido como recombinación cuasi-directa, lo que incrementa significativamente las probabilidades de emitir un fotón [36].

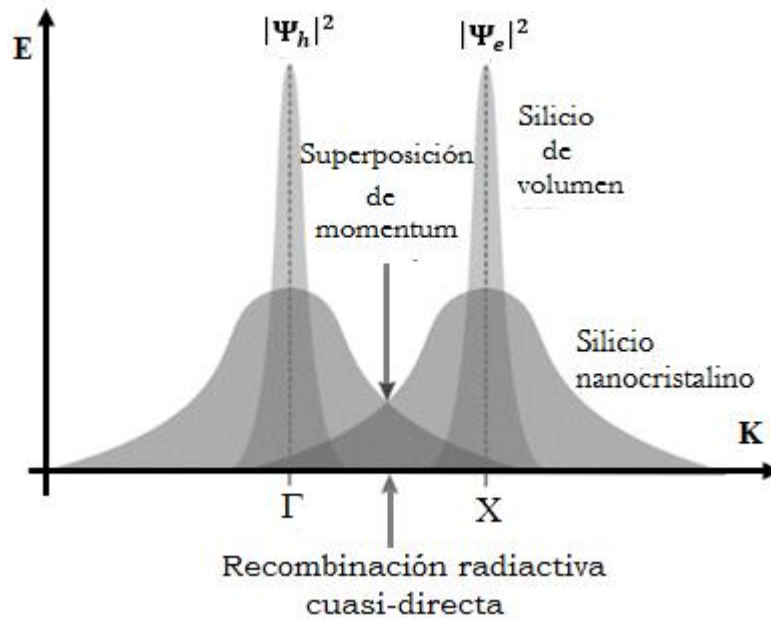


Figura 11.- Funciones de onda de electrones y huecos para silicio de volumen y nanocristalino [36].

Por otro lado, los primeros estudios pudieron detectar otro fenómeno de emisión en el silicio poroso, y es que, según la energía del gap del silicio (1.1 eV) se tendría la emisión de fotones con una longitud de onda cercana a 1000 nm, la cual corresponde al espectro infrarrojo. Como se sabe, los ojos de un ser humano están plenamente capacitados para detectar luz en un pequeño rango de longitudes de onda, comprendido entre 400 y 750, al que denominamos “espectro visible”, por lo que es imposible observar de manera directa luz infrarroja. Sin embargo, en el silicio poroso se observó emisión intensa de luz de tonalidad rojo-naranja, la cual se pensaba que no debería corresponder al silicio, dado que, ya se conocía en que rango producía su emisión. Pero ahora también se ha demostrado que esto también se debe a los defectos del confinamiento cuántico, lo que significa que no solo podemos incrementar la eficiencia con la que el silicio emite luz, sino que, también, podemos variar la tonalidad de la luz emitida. Actualmente, se ha demostrado que es posible modular la longitud de emisión desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, pasando por las diferentes longitudes del espectro visible [37]. Teniendo en cuenta que la longitud de onda de los fotones emitidos depende plenamente del diámetro del nanocristal. Tal como se muestra en la figura 12, al reducir el diámetro del nanocristal se induce un incremento

en el gap del material y un gap más amplio tiende a ir en dirección a los colores azul-violeta.

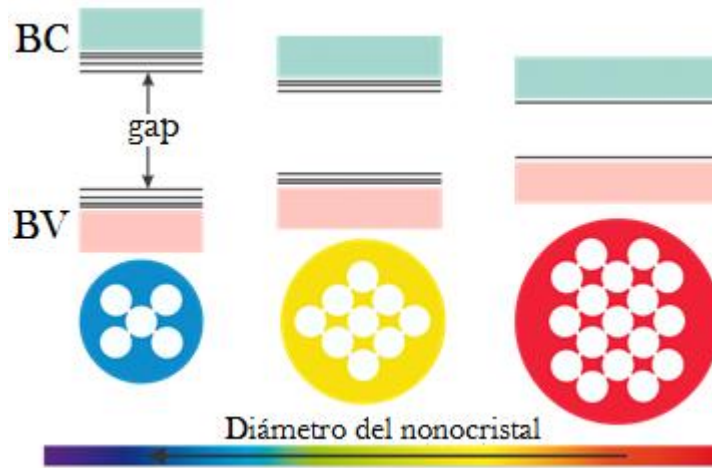


Figura 12.- Cambio de la energía del gap para nanocristales de diferentes diámetros [37].

b) Defectos superficiales

A pesar de la controversia del origen de la emisión en nanomateriales, el mecanismo de emisión debido a defectos es ampliamente utilizado como explicación de la emisión FL en estos materiales. Existen varios mecanismos, los cuales explican las propiedades luminiscentes debido a la presencia de estados superficiales localizados en la interface entre la superficie de los nanocristales de silicio y la capa de SiO₂, los cuales pueden ser clasificados en [38]:

- Luminiscencia por especies químicas como siloxanos.
- Defectos en la interface debido a enlaces de tipo Si=O.
- Defectos estructurales, fallas de apilamiento y estrés.

La figura 13, esquematiza la clasificación de los modelos de defectos superficiales. Todos estos modelos consideran a los defectos superficiales como niveles energéticos entre los cuales se pueden llevar a cabo transiciones de tipo radiactivos.

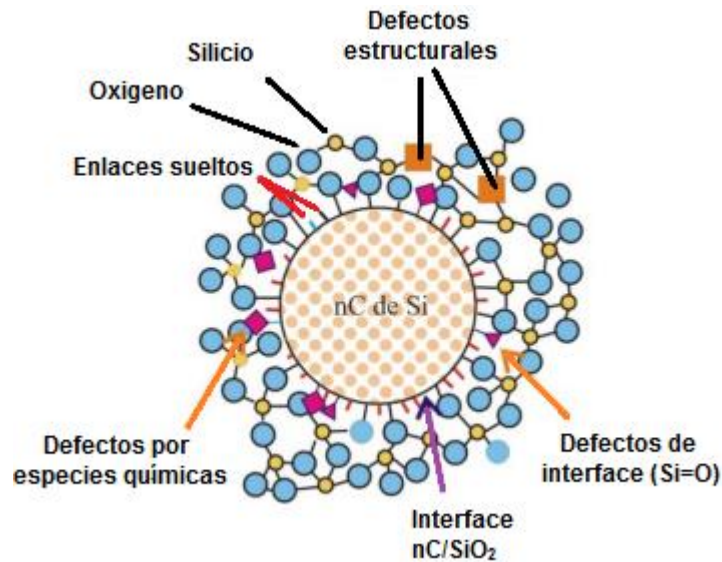


Figura 13.- Ilustración esquemática de los diferentes tipos de defectos en la interfaz de los nanocristales de silicio con la matriz aislante de SiO_2 , adaptada de la referencia [38].

La mayoría de estos modelos proponen que los estados superficiales provenientes de las interfaces silicio-oxígeno actúan como centros de recombinación provocando la fotoluminiscencia del material. Entonces, si la recombinación de los pares electrón-hueco es debida a la recombinación entre las bandas formadas entre los átomos de oxígeno y silicio es poco probable que los centros emisivos residan en la matriz estequiométrica de SiO_2 puesto que su banda prohibida es de 8 eV. Sin embargo, la recombinación puede darse en los centros emisivos presentes en un óxido no estequiométrico (SiO_x $1 < x < 2$) como el que se encuentra alrededor de los nC de Si. La banda prohibida de este óxido no estequiométrico posee valores menores a los 4 eV lo cual podría explicar la emisión fotoluminiscente observada. Además, los defectos debidos al óxido de silicio son conocidos por mostrar emisión en un amplio rango del espectro visible, desde el rojo hasta el azul. El mecanismo de emisión a través de defectos en la interfaz de los nC de Si con el SiO_2 está relacionado con la recombinación radiativa de portadores atrapados (electrones o excitones atrapados) en los estados localizados en la interfaz, los cuales se encuentran estabilizados en nanocristales con

un tamaño menor a 4 nm. El modelo también sugiere que en nanocristales de silicio pasivados con oxígeno, el estado del electrón (o banda de conducción) está localizado en el silicio mientras que el estado del hueco (banda de valencia) está formado en el oxígeno donde la recombinación radiactiva se realiza a través de excitones atrapados.

2.3.3. Aplicaciones del Oxicarbonuro de silicio

El oxicarbonuro de silicio (SiC_xO_y) ha sido ampliamente investigado debido a su amplio uso en la industria de semiconductores de 'Si' en aplicaciones que buscan materiales con una constante dieléctrica relativa lo más pequeña posible para el desarrollo de dispositivos microelectrónicos, capas de pasivación y capas de grabado por ataque químico. Además, la investigación del SiC_xO_y , ha estado explorando su uso en muchos otros usos tecnológicos, entre los más importantes destacan:

- La iluminación.
- Desarrollo de sensores ópticos.
- Aplicaciones biológicas.

Estos últimos, incluyen materiales emisores de luz blanca y azul, materiales de almacenamiento de hidrógeno, sensores de gas, materiales anódicos para baterías de litio y dispositivos biomédicos, entre otros. Los materiales basados en SiC_xO_y , pueden iluminar intensamente en un amplio rango espectral de emisión que abarca el espectro ultravioleta, visible e incluso el infrarrojo cercano, lo que ha llevado a considerar a dicho material, como una opción para el desarrollo de la novedosa tecnología basada en la fotónica de silicio, que actualmente, está en desarrollo y que busca establecer en los dispositivos una comunicación mucho más rápida a través de señales ópticas y, a un menor costo.

Aunque diferentes materiales han sido explotados para satisfacer las necesidades de la industria de la fotónica integrada, las plataformas bien establecidas como; SiO_2 , SiN , Si e InP están limitadas en su capacidad de ajuste del índice de refracción. El oxicarbonuro de silicio (SiC_xO_y), por otro lado, tiene la posibilidad de un amplio índice refracción sintonizable que varía desde vidrio de sílice hasta carburo de silicio amorfo, lo que lo hace útil, en la integración de dispositivos fotónicos en un solo chip.

Mostrando la versatilidad del material, hoy en día, el estudio de estructuras basadas en SiC_xO_y se direcciona hacia varias aplicaciones importantes que van desde fotoluminiscencia, estructuras multicapa para ondas superficiales de bloques, hasta dieléctrico entre capas. Sin embargo, a pesar de poseer excelentes propiedades, el oxicarbonuro de silicio aún no se ha establecido como una plataforma para la fotónica integrada.

Capítulo 3

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA HFCVD Y LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1. Técnicas de depósito químico en fase vapor

La técnica de CVD, se basa en un proceso químico para producir productos de alta pureza a partir de una mezcla de gases reactivos en el interior de una cámara de vacío (reactor), dando lugar a la formación de un material en forma de capa delgada (figura 14). El proceso se utiliza a menudo en la industria de semiconductores para producir películas delgadas. En un proceso CVD estándar, el sustrato (oblea) se expone a uno o más precursores volátiles, que reaccionan o se descomponen en la superficie del sustrato para producir el depósito deseado. Con frecuencia, también se producen subproductos volátiles, que son eliminados por medio de un flujo de gas que pasa a través de la cámara de reacción.

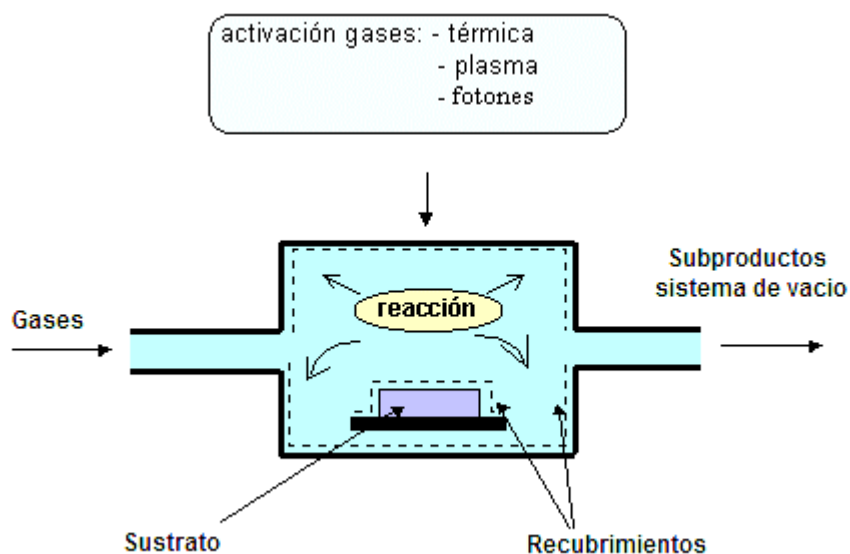


Figura 14.- Representación esquemática del depósito químico en fase de vapor [39].

3.1.1. Ventajas y desventajas del proceso CVD

Los procesos por CVD, presentan importantes ventajas que la hacen una técnica preferida en muchos casos. Estas ventajas se resumen a continuación [39]:

- **Gran capacidad de penetración:** En procesos a alta presión, como “Sputtering”, evaporación y PVD (deposición física de vapor), la región de flujo molecular se

restringe a la superficie externa de depósito. CVD en cambio tiene un alto poder de penetración, de forma que grietas, huecos, agujeros y otras configuraciones complejas de difícil acceso pueden ser recubiertas con relativa facilidad.

- **Procesos muy versátiles:** El equipamiento de CVD es relativamente simple, no requiere alto vacío, adaptándose a múltiples variaciones del proceso. Su flexibilidad es tal que permite múltiples cambios en la composición durante el depósito.
- **Recubrimientos de gran pureza y de elevada densidad:** No se usan disolventes con lo que se incorporan menos impurezas a la capa en crecimiento y es posible generar recubrimientos de alta densidad.
- Puede adaptarse a la producción a gran escala.
- Producción de **capas uniformes**, con una **adhesión razonable** a velocidades de depósito elevadas y fácilmente reproducibles.
- Proceso **relativamente económico**.
- **La velocidad de deposición puede controlarse fácilmente.** Para velocidades de depósito bajas se favorece el crecimiento epitaxial de capas finas destinadas a aplicaciones electrónicas. Sin embargo, con velocidades de depósito elevadas se consiguen películas de recubrimiento gruesas con carácter protector.

Sin embargo, la técnica CVD también presenta desventajas [39]:

- Cuando se requieren altas temperaturas el consumo de energía puede ser muy alto, lo cual supone un incremento del costo de operación.
- Requerimiento de precursores químicos con alta presión de vapor, los cuales son a menudo peligrosos y a veces extremadamente tóxicos, con lo cual se necesitan precauciones muy especiales para manipularlos. Los subproductos de estos precursores son también tóxicos y corrosivos y deben ser neutralizados, lo cual supone un incremento del costo de operación.
- La eficiencia del proceso (cantidad de recubrimiento obtenido relativa a la cantidad de precursor empleado) puede ser baja con lo que los costos de operación aumentan.

De todo esto, se deduce que el número de ventajas supera ampliamente al número de limitaciones, por lo que se confirma la importancia de la técnica para la obtención de

películas finas de recubrimientos sobre diferentes sustratos y sobre todo sobre superficies complejas y de difícil acceso.

3.1.2. Tipos de CVD

En general podemos clasificar a los sistemas CVD, por medio de dos características principales, **a) Métodos de activación CVD** y **b) Tipos de reactores CVD**, a continuación, se describe con más detalle.

a) Métodos de activación CVD

Se sabe que cada técnica CVD depende fuertemente de su modo de activación para generar la reacción durante el proceso de deposición, actualmente solo se han reportado tres métodos principales de activación los cuales son: CVD activado térmicamente, por plasma y por fotones.

Cada uno de estos métodos de activación tiene sus propias características y el producto formado puede presentar propiedades muy diferentes cuando el depósito es obtenido por uno u otro método. Por lo tanto, según sea la forma de realizar la activación se pueden distinguir los siguientes Métodos [40].

- CVD activado térmicamente. Cuando se hace por calentamiento directo de los reactivos. Este calentamiento se puede llevar a cabo bien ya sea mediante una resistencia externa, o por inducción de radiofrecuencia utilizando un sustrato conductor, o por radiación de infrarrojo mediante iluminación con lámparas de cuarzo.
- CVD activado por plasma. En este caso la activación se produce mediante una descarga eléctrica o plasma (de tipo luminoso) producido por dos electrodos o una bobina de inducción situados en la zona de reacción.
- CVD activado por fotones. La activación se produce mediante la excitación de las moléculas reactivas por iluminación con fotones de energía elevada (luz ultravioleta producida por lámpara de mercurio) o de intensidad elevada (radiación láser).

Además, existen básicamente dos tipos de reactores [41]:

➤ Reactor de pared caliente.

Éste está rodeado de un horno tubular lo cual implica que las paredes del reactor y el sustrato están prácticamente a la misma temperatura, por lo tanto, el depósito ocurre también sobre las paredes del reactor. Una ventaja de este reactor es que permite recubrir muchas piezas simultáneamente, pero a su vez, se introducen contaminantes provenientes de reacciones entre los gases y las paredes.

➤ Reactor de pared fría.

El sustrato se calienta por inducción electromagnética o infrarroja mediante una resistencia eléctrica colocada en contacto con el mismo, de esta manera, las paredes del reactor están más frías disminuyendo así los riesgos de contaminación. Una ventaja de este reactor es que el polvo no se deposita en la cámara, pero sólo pueden trabajar con sustratos de área transversal pequeña y los metales de baja conductividad térmica no pueden calentarse.

3.1.3. Técnica HFCVD

La técnica HFCVD es una técnica muy versátil para el depósito de películas a través de la disociación de H_2 usando descargas eléctricas o por medio de un filamento caliente, esto es posible con la utilización de un material refractario como el tungsteno que permite generar temperaturas de calentamiento de entre 1800 y 2400 °C [42]. Un diagrama esquemático con las características principales de dicho sistema se muestra en la figura 15.

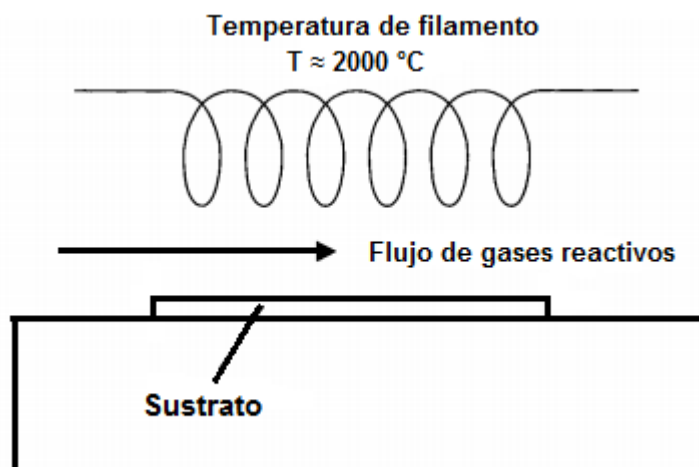


Figura 15. Diagrama esquemático del sistema de deposición CVD de filamento caliente [43].

En este método, los gases precursores, que comprenden una fuente de carbono como el metano (CH_4) o vapor de etanol (C_2H_6O) y el gas de hidrógeno, fluyen a través de un filamento de tungsteno o tántalo que se calienta por el paso de una corriente eléctrica a aproximadamente 2000 °C. Gases diluyentes adicionales de argón y nitrógeno también pueden ser incluidos.

El efecto del filamento caliente es disociar las moléculas de gas en especies atómicas, mejorando así su reactividad. La reacción posterior provoca el depósito de una película de material deseado sobre el sustrato adyacente.

3.1.3.1. Funcionamiento

A continuación, se presenta la estructura física del sistema HFCVD, con el cual se depositaron las películas de SiC_xO_y estudiadas en este trabajo de tesis (ver figura 16). El sistema fue implementado en el centro de investigación en dispositivos semiconductores (CIDS) de la BUAP, con la finalidad de estudiar una gran variedad de óxidos relacionados con silicio, pero principalmente dando importancia a materiales como el SRO (silicio rico en silicio) y SiC_xO_y (oxicarburo de silicio) por el gran auge que han mostrado para aplicaciones optoelectrónicas.

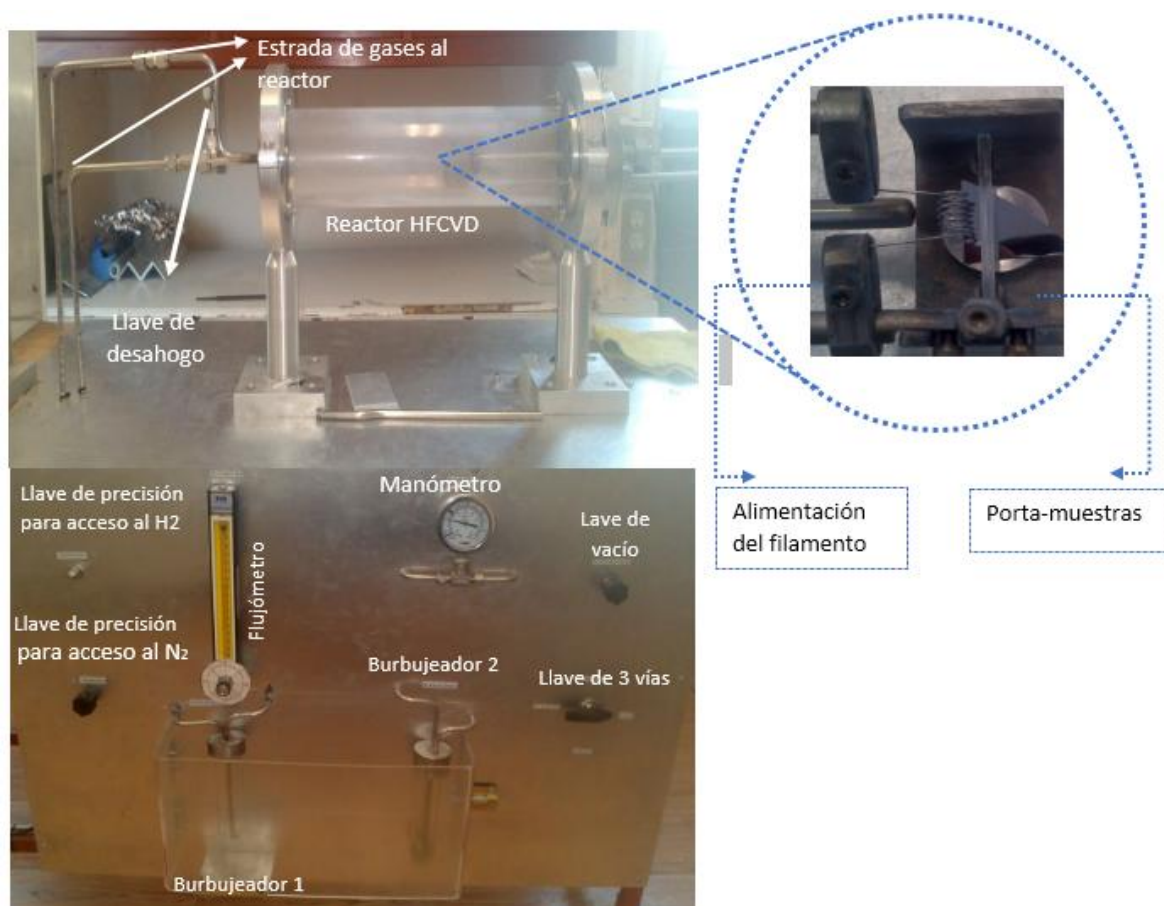


Figura 16.- Modelo físico del sistema HFCVD (Imagen otorgada por CIDS en BUAP).

En este trabajo de tesis, se utilizó un sistema HFCVD de tipo horizontal para la formación de películas de SiC_xO_y , este sistema corresponde a un sistema abierto de pared fría que activa sus reacciones mediante un filamento caliente.

Dicha técnica consiste básicamente en la disociación de hidrógeno molecular a partir de un filamento incandescente a temperatura de 2000 °C, lo que da lugar a especies como hidrógeno atómico, que es altamente reactivo y son usadas para el decapado de una fuente sólida la cual puede ser cuarzo (SiO_2) o silicio poroso (SP). Dichas fuentes reaccionan con este hidrógeno atómico (H°) dando lugar a precursores gaseosos, tales como: Silanos (SiH_4), óxidos (SiO) y vapor de agua (H_2O), entre otros. Posteriormente, se lleva a cabo el proceso de depósito CVD, que consiste en transportar las especies gaseosas hacia el sustrato para ser absorbidas, logrando con este proceso la formación de las películas del material de interés.

3.1.3.2. Mecanismo de formación de películas de SRO

Teniendo en cuenta que el H° generado por el filamento caliente, ataca químicamente al dióxido de silicio (cuarzo). Formando precursores gaseosos que son transportados y depositados en forma de película sobre la superficie de un sustrato (ver figura 17).

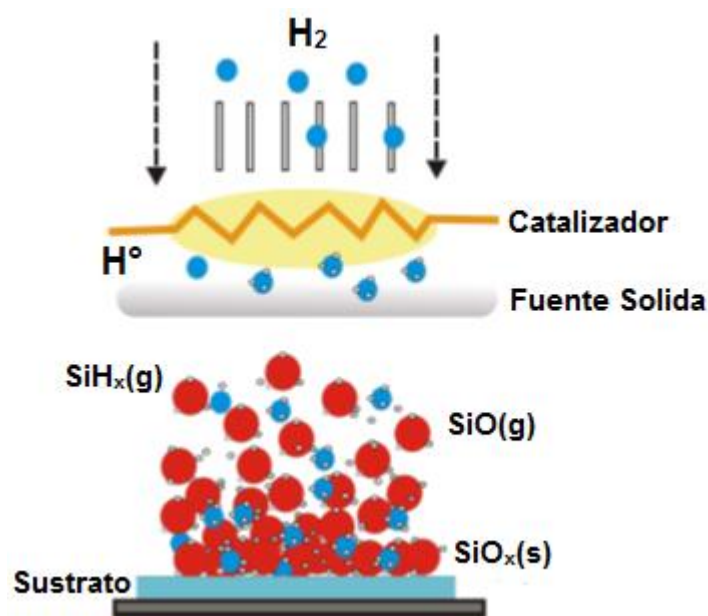
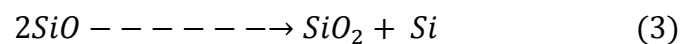
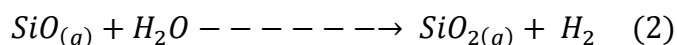
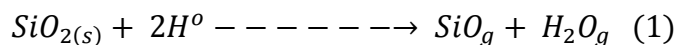


Figura 17.- Mecanismo de formación de las películas de SRO por HFCVD [16].

Considerando las variables y/o materiales que influyen durante el proceso de formación de películas de SRO (óxido de silicio rico en silicio) algunos trabajos han propuesto las siguientes reacciones químicas a partir de una fuente de cuarzo, las reacciones propuestas son las siguiente [16]:



Donde, las reacciones (1) y (2) se llevan a cabo en la superficie del sustrato después de que han sido transportadas desde la fase gaseosa. Sin embargo, debido a las posibles reacciones intermedias en fase gaseosa y/o en la superficie del sustrato, es probable obtener otros enlaces además de los que se tienen en las reacciones (2) y (3).

3.1.3.3. Mecanismo de formación de películas de SiC_xO_y

Para producir películas de SiC_xO_y por técnica HFCVD, se sigue un proceso bastante parecido al mecanismo de formación de películas de SRO, la diferenciación radica en la incorporación de una fuente de carbono mediante un sistema de control de burbujeo con etanol líquido ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), el cual es controlado por la presión de H_2 que entra a la cámara de reacción, tal como se muestra en la figura 18.

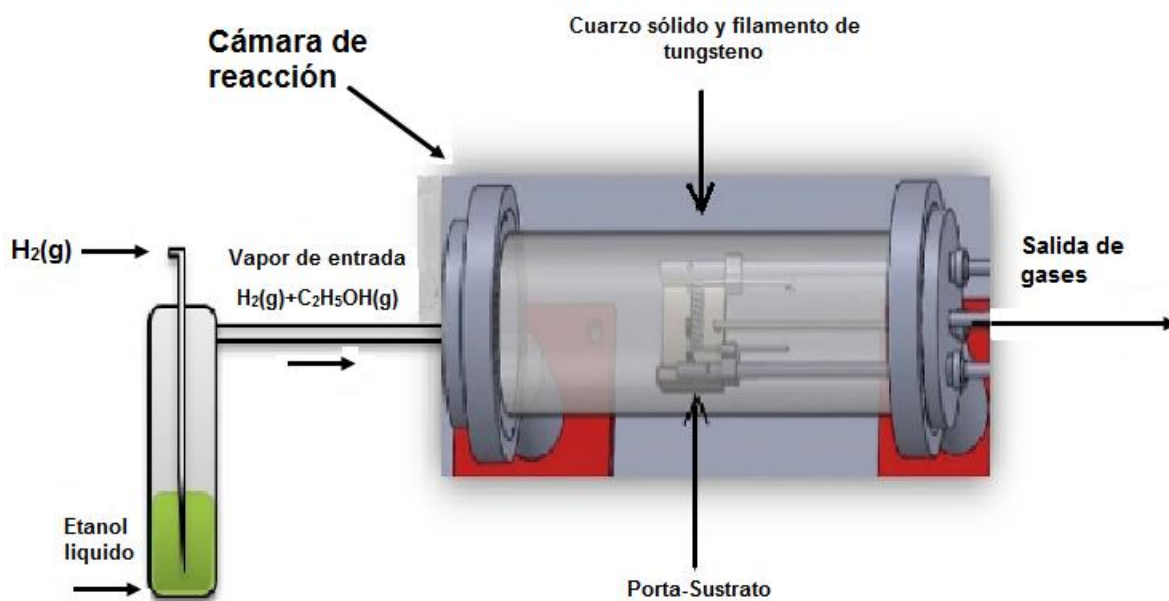
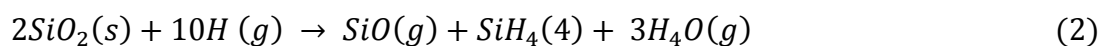


Figura 18.- Proceso de esquema experimental en el sistema HFCVD para el crecimiento de películas de SiC_xO_y [44].

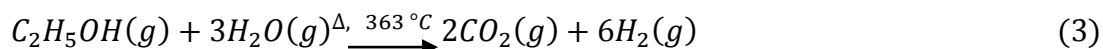
La formación de películas de SiC_xO_y , puede explicarse de la siguiente forma [44]:

Primero, el hidrógeno molecular que pasa a través del filamento de tungsteno calentado a $2000\text{ }^\circ\text{C}$ produce hidrógeno atómico (H°), que reacciona con una fuente sólida de cuarzo (SiO_2 -Quartz) formando precursores gaseosos de acuerdo con las reacciones 1 y 2.

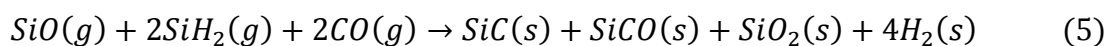
Por lo tanto, los precursores gaseosos tales como silanos (SiH_x (g)), vapor de agua H_2O (g) y monóxido de silicio (SiO (g)) se generan y transportan hacia el sustrato de Si, formando una película de SRO.



Por otro lado, cuando se incorpora vapor de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) a la cámara de reacción se disocia por la alta temperatura del filamento como se expresa en la ecuación (3), debido a la temperatura de autoignición de aproximadamente $363\text{ }^\circ\text{C}$. Del mismo modo, es probable que el dióxido de carbono reaccione con H_2 , produciendo monóxido de carbono y vapor de agua, como se indica en ecuación (4).



Finalmente, en la superficie del sustrato a una temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$, se propone la reacción 5 para explicar el mecanismo de reacción para el crecimiento de películas de SiC_xO_y . El monóxido de silicio (SiO) y el silano (SiH_4) reaccionan con el monóxido de carbono (ecuación (4)), produciendo carburo de silicio, oxicarburo de silicio, dióxido de silicio e hidrógeno molecular como se expresa en la ecuación (5).



Una representación gráfica de la estructura interna del reactor donde se llevan a cabo los procesos de formación de películas de SiC_xO_y y SRO, se puede ver en la figura 19.

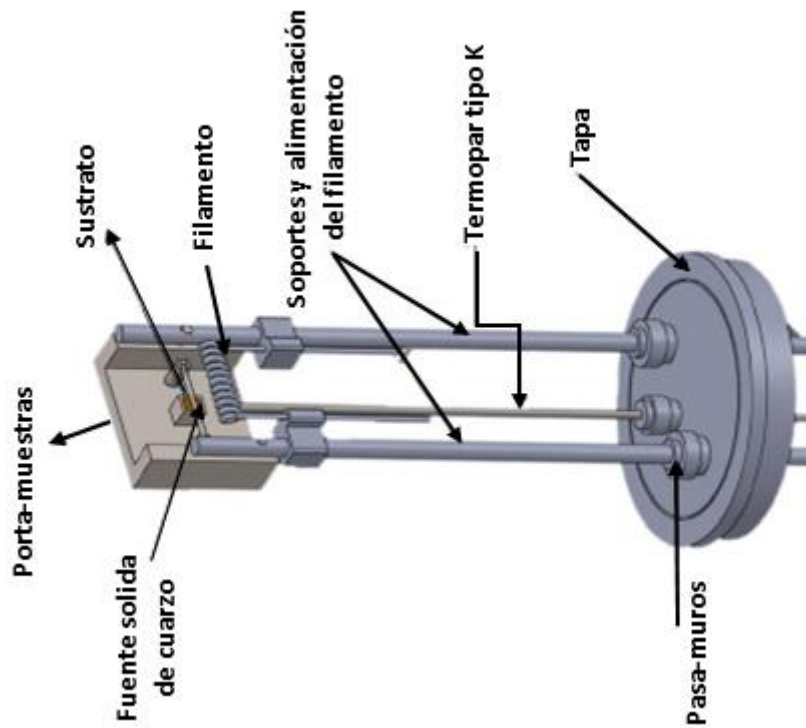


Figura 19.- Representación gráfica donde se lleva a cabo el crecimiento de películas dieléctricas, imagen adaptada de referencia [45].

3.2. Técnicas de Caracterización

3.2.1. Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojos es una técnica de análisis ampliamente usada por más de 60 años. Los espectros de infrarrojo representan los picos de absorción correspondientes a las frecuencias de vibración entre los enlaces de los átomos que conforman el material a analizar. Debido a que cada material contiene una combinación única de átomos, no existen dos compuestos que produzcan exactamente el mismo espectro infrarrojo. Por lo que, las ventajas de la espectroscopia de infrarrojos son: no es una técnica destructiva, puede identificar materiales desconocidos, determina la calidad del material y la cantidad de componentes en una mezcla. Los espectrómetros más modernos conocidos como espectrómetros de infrarrojos por transformada de Fourier están basados en el interferómetro de Michelson el cual se muestra en la figura 20.

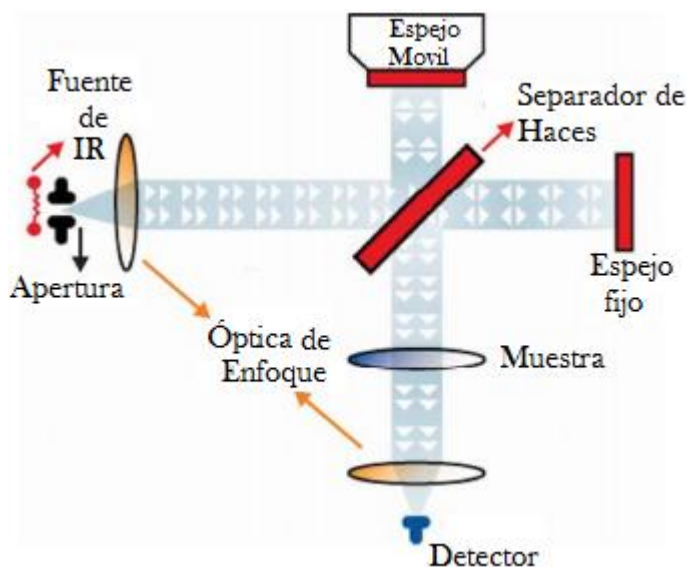


Figura 20.- Esquema básico del sistema de espectroscopia de rayos infrarrojos por transformada de Fourier [38].

Éste consiste en un divisor de haces, donde un espejo móvil y un espejo fijo preservan la información de frecuencia e intensidad reemplazando el monocromador convencional. La

mayoría de los interferómetros usan un separador de haz el cual toma los rayos infrarrojos y los divide en dos rayos ópticos. Uno es reflejado en un espejo fijo y el otro sobre un espejo móvil. Los dos rayos una vez reflejados son recombinados una vez que han regresado al separador de haz. Debido al cambio constante del rayo reflejado la señal en el interferómetro es la resultante de dos rayos interfiriendo uno con otro, lo que es llamado interferograma. Éste interferograma tiene la característica que cada punto que compone la señal resultante contiene la información de cada frecuencia usada por la fuente. Por lo que, para hacer un buen análisis del espectro este debe ser interpretado mediante la conocida técnica matemática de transformación de Fourier.

3.2.2. Fotoluminiscencia (FL)

La técnica espectroscopia óptica de fotoluminiscencia es una técnica de caracterización que usa la interacción de la luz con la materia como una función de la longitud de onda o la energía para obtener información acerca del material analizado como por ejemplo la emisión (fotoluminiscencia) o la absorción. La fotoluminiscencia es la creación de pares electrón-hueco por la excitación de radiación óptica que posteriormente puede recombinarse de forma radiactiva mediante emisión de fotones. Los nanocristales de silicio, como muchas otras nanopartículas, presentan luminiscencia mediante la absorción de fotones de alta energía.

Cuando la muestra es excitada mediante una fuente óptica, típicamente con energías $h\nu = E_g$, se generan pares electrón-hueco (ehp), los cuales pueden recombinarse por uno de tres mecanismos: recombinación radiactiva (banda a banda), Shockley-Read-Hall (asistido por trampas) o recombinación Auger (energía perdida de otro portador). En la espectroscopia de emisión, un haz de luz producido por una lámpara de Xenón se pasa a través del monocromador para seleccionar una longitud de onda de excitación particular la cual es enfocada en la muestra. La emisión resultante se observa a ciertos ángulos, se analiza espectralmente y se recibe por un detector apropiado. Tal luminiscencia es causada por el decaimiento radiactivo desde los estados excitados creados por el haz de luz de excitación, los cuales regresan a su estado base.

La figura 21. Ilustra un esquema básico de un sistema de medición fotoluminiscente, donde, la muestra es excitada mediante un monocromador y la emisión fotoluminiscente es registrada mediante un fotodetector [28].

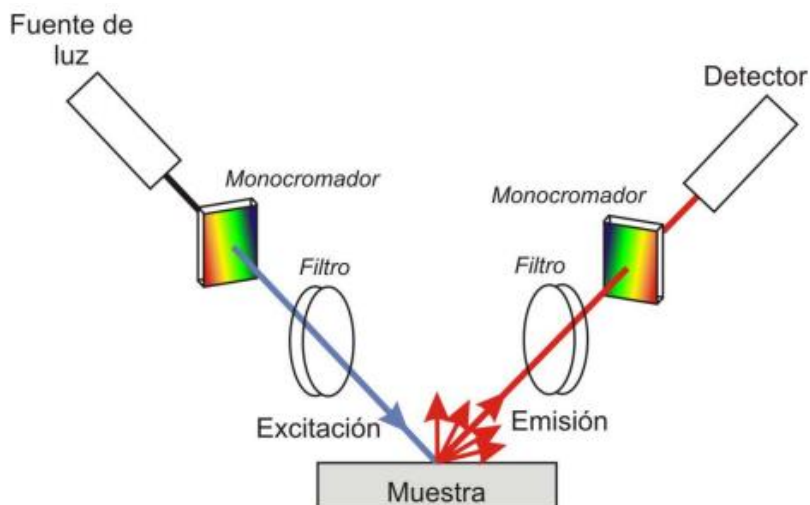


Figura 21.- Diagrama esquemático de un espectrofluorómetro para la medición de FL [28].

Para poder medir la eficiencia de emisión cuántica en muestras que contiene nanocristales de silicio es necesario usar espectrofotómetros con esferas integradoras. Esto debido a que en muestras que no son transparentes la monitorización es más complicada. Las esferas integradoras proporcionan medida todo el flujo radiante reflejado o radiado por una muestra sin importar la dirección hacia donde refleja o radia.

3.2.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica es ideal para el análisis de la rugosidad superficial a escalas nanométricas. Permite visualizar la textura, forma y estructura superficial de diversos materiales tales como; polímeros, compuestos orgánicos y nanomateriales; nanocristales de silicio. Las ventajas de esta técnica de caracterización recaen en el hecho de no ser una técnica destructiva y de su capacidad de visualizar estructuras en tres dimensiones. Además, puede operar sin necesidad de una cámara de vacío.

El AFM mide la fuerza de interacción (de atracción y repulsión) entre la punta de prueba y la superficie de la muestra. El principio de medición se ilustra esquemáticamente en la figura 22, donde, se muestra que el sistema de medición consta principalmente de un cantiléver flexible con una fina punta sólida montada sobre él, una fuente de luz láser y un fotodetector sensible al movimiento.

El sistema óptico que consta de un fotodetector seccionado que mide la deflexión del rayo láser que rebota en la parte posterior reflexiva del cantiléver, reportando las variaciones que son proporcionales a la fuerza usada. La punta de prueba se mueve sobre la superficie y la variación en la deflexión del cantiléver es continuamente monitoreada mediante un sistema de retroalimentación que cambia la altura de la punta de prueba sobre la superficie para mantener una fuerza constante. Este movimiento es grabado para formar un mapa topológico de la superficie de la muestra para su posterior análisis.

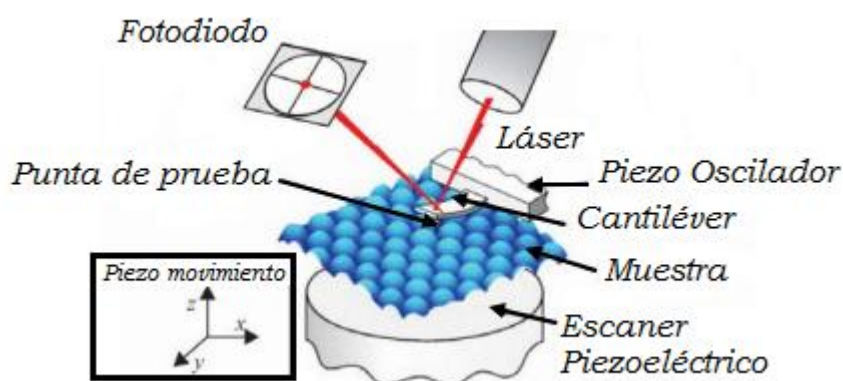


Figura 22.- Ilustración esquemática del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica [38].

Existen ciertos consejos para obtener una buena medición en AFM:

1. Repetividad en una medición (un grupo de mediciones en la misma zona deben de verse igual).
2. Cambios sistemáticos en la orientación (ángulo de barrido) y en la posición son recomendados.
3. Se sugiere empezar con dimensiones pequeñas de escaneo en muestras que se desconocen un antecedente a la superficie ($<1 \text{ um}$).
4. Se sugiere cambios en la velocidad de barrido. Especialmente cuando se sospecha de propiedades periódicas en la superficie.

En el modo de contacto, el AFM usa la retroalimentación para regular la fuerza sobre la muestra. El AFM no sólo mide la fuerza sobre la muestra, sino también lo regula, lo que permite la adquisición de imágenes a fuerzas muy bajas.

3.2.4. Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS)

El SIMS usa un haz de iones primarios energéticos (0.5-20 KeV) para bombardear la superficie de la muestra, produciendo la emisión de partículas secundarias ionizadas (iones secundarios) que son detectados mediante un espectrómetro de masas. La figura 23, ilustra esquemáticamente los elementos básicos que componen un experimento de SIMS. Los iones primarios pueden ser O_2^+ , O^- , Cs^+ , Ar^+ , Xe^+ , Ga^+ y algunos otros [46].

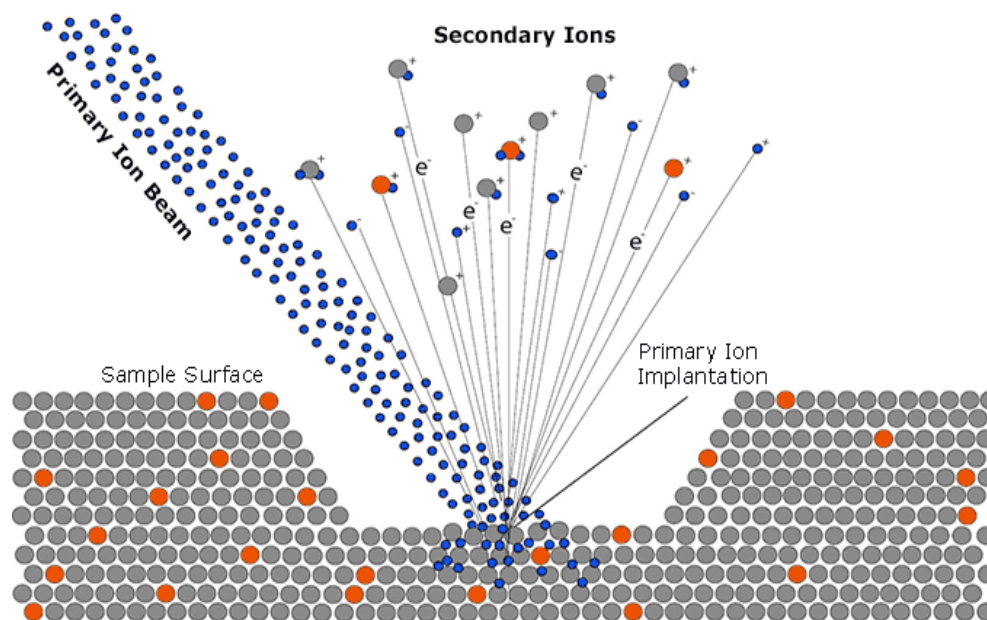


Figura 23.- Representación esquemática del mecanismo de erosión atómica por técnica SIMS [46].

O_2^+ es típicamente usado para la detección de especies electropositivas, Cs^+ para las especies electronegativas y Ar^+ para el análisis de superficies. El haz de iones primarios puede incidir sobre la superficie de la muestra con diferentes ángulos de inclinación, típicamente en el rango que va desde 0° a 60° respecto a la normal.



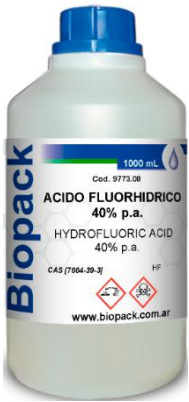


El bombardeo o ataque químico consiste en la implantación de las especies primarias dentro de la muestra, y en la emisión de átomos y moléculas superficiales debido a la energía perdida por las especies primarias dentro del material, este proceso se denomina erosión catódica (Sputtering). Cuando la partícula primaria incide sobre la superficie del sólido con una energía E_0 , parte de la energía puede perderse por excitaciones electrónicas pero la mayor parte se transfiere por un mecanismo de frenado nuclear en una cascada de colisiones elásticas. Algunas colisiones se dirigen hacia la superficie en un aproximado de 1-2 nm de profundidad, provocando la expulsión de átomos y moléculas fuera del material. Finalmente algunas partículas emitidas se ionizan al abandonar la superficie y pueden ser analizadas mediante un espectrómetro de masas.







Capítulo 4

CONDICIONES EXPERIMENTALES

4.1. Proceso de limpieza de materiales y equipos

Es de vital importancia realizar un proceso de limpieza a todo el sistema HFCVD antes de realizar cualquier depósito sobre un material específico, con el objeto de eliminar completamente cualquier residuo adherido al sistema durante los procesos de depósito de cualquier otro material, ya que esto puede causar modificaciones estructurales en los depósitos que se deseen obtener e impedir llegar a los resultados esperados. Por esta razón, en el centro de investigación de dispositivos semiconductores (CIDS), se emplea un proceso de limpieza estándar de MOS (metal-óxido-semiconductores), utilizado para limpiar las piezas importantes del reactor CVD, así como los sustratos de silicio utilizados para depósito de las películas de SiC_xO_y , este método involucra los siguientes solventes, materiales y equipos:

Reactivos y Solventes			
1) Xileno 2) Acetona 3) Metanol		3) 	
4) Etanol 5) Agua desionizada 6) Acido fluorhídrico	4) 	5) 	6) 

Materiales	
7) Guantes 8) Papel Aluminio	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>7)</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>8)</p>  </div> </div>
9) Pinzas de laboratorio 10) Vasos de precipitado	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>9)</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>10)</p>  </div> </div>
Equipos	
11) Baño ultrasónico 12) Campana de flujo laminar	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>11)</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>12)</p>  </div> </div>

Lavado de piezas del sistema HFCVD

Procedimiento

Las piezas metálicas de acero inoxidable, se deben colocar en un vaso de precipitado. Posteriormente, se vierte el xileno hasta que las piezas queden completamente cubiertas y con un pedazo de papel aluminio de 5x5 cm se cubre la tapa del vaso de precipitado para evitar derrame durante el tiempo de limpieza, inmediatamente se vierte el agua desionizada en el equipo de baño ultrasónico a un nivel medio y se coloca dentro de la campana de extracción. En este momento se coloca el vaso de precipitado con las piezas a limpiar en el interior del ultrasonido durante 10 minutos.

Después de finalizar el primer proceso de limpieza con xileno se pasan las piezas metálicas cuidadosamente con ayuda de unas pinzas de laboratorio a otro vaso de precipitado limpio. Posteriormente, se vierte acetona a las piezas hasta que queden cubiertas completamente, este solvente permitirá retirar los residuos de xileno que quedaron adheridos a las piezas metálicas durante el primer baño ultrasónico, se coloca el vaso de precipitado con acetona y las piezas metálicas en el interior del ultrasonido durante otros 10 minutos.

Finalmente, se repite el mismo procedimiento, pero ahora utilizando algún alcohol pudiendo ser etanol o metanol durante otros 10 minutos en el baño ultrasónico. Se retiran las piezas del vaso con metanol, se dejan secar y se guarda en papel aluminio para evitar que se contaminen.

Lavado de sustratos de silicio

Procedimiento

Los sustratos de silicio, se deben colocar de forma ordenada dentro del vaso de precipitado (preferente usar un porta muestras de teflón o plástico para ordenar mejor las muestras y evitar que se rompan) y se repite el mismo proceso utilizado para lavar piezas metálicas.

1. Realizar tres enjuagues a los sustratos con agua desionizada para retirar las partículas del mismo material incrustadas durante el corte.
2. Posteriormente someter los sustratos a un baño ultrasónico en xileno durante 10 min aproximadamente, esto permitirá retirar las grasas adheridas al silicio.
3. Para evitar los residuos de xileno posteriormente se emplea otro baño ultrasónico en acetona durante 10 min.
4. De igual forma para evitar los residuos de acetona se emplea un último baño ultrasónico con algún alcohol puede utilizarse etanol, metanol o isopropanol.

Finalmente se prepara una mezcla de HF y agua desionizada en un recipiente de plástico a una proporción de 1% ácido fluorhídrico (HF) y 10 % agua desionizada. Se introducen los sustratos durante 10 segundos para remover el óxido nativo adherido al silicio (nota: esta solución se hace en un vaso de precipitados de plástico, ya que el cuarzo y el vidrio son atacados por el HF). Finalmente, se sacan los sustratos y se enjuagan nuevamente con agua desionizada y por último se dejan en un recipiente con etanol para evitar que se contaminen nuevamente y puedan ser utilizados en su respectivo momento.

4.2. Condiciones experimentales de depósito

Las películas de SiC_xO_y se depositaron en un reactor CVD de filamento caliente tipo horizontal. Como fuente se usó una barra de cuarzo fundido (SiO_2) de 3 cm de largo por 2 mm de grosor, se utilizó hidrógeno molecular (H_2) como gas portador y reactivo, el cual al fluir hacia el interior del sistema comienza a arrastrar vapor de etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)(g) generado por burbujeo, logrando introducir al reactor una mezcla de vapor de etanol e hidrógeno molecular. Se utilizó como catalizador un filamento de alambre de tungsteno de (0.5 mm de diámetro del alambre) con una resistencia de 0.16 Ohm y 12.5 cm de longitud con una geometría de espirales de diámetro 4 mm, para generar una temperatura aproximada de 2000°C , ésta temperatura se logró con ayuda de un variador de voltaje cuyas características máximas son 100V a 50 A, de estos valores solo fue necesario aplicar 12 voltios con una corriente de 28 amperios para poder ajustar la temperatura deseada, es importante mencionar que, el filamento se fijó a 1.5 mm de distancia entre filamento-fuente (dff), la presencia del filamento toma un papel importante ya que, es el encargado de disociar hidrógeno molecular (H_2) de pureza ultra alta que fluye hacia el reactor a diferentes presiones, logrando producir hidrógeno atómico (H°).

Las películas se depositaron sobre sustratos de silicio cristalino tipo p dopado con boro con orientación (100) y resistividad de 1 a 20 ohm, además, los sustratos se limpiaron cuidadosamente con un proceso de limpieza estándar, y el óxido nativo se eliminó con una solución de HF diluido al 10% (óxido fluorhídrico) antes de ser introducido en el reactor.

Primero, se comenzó por buscar las condiciones idóneas para obtener depósitos con características reproducibles, la búsqueda de estas condiciones se inició variando la separación de filamento a fuente (F-F) y distancia fuente-sustrato (F-S), con el fin de encontrar hasta qué punto era posible obtener un oxicarbono de silicio bien definido. La figura 24, muestra las distancias que se manipularon en cada proceso de depósito.

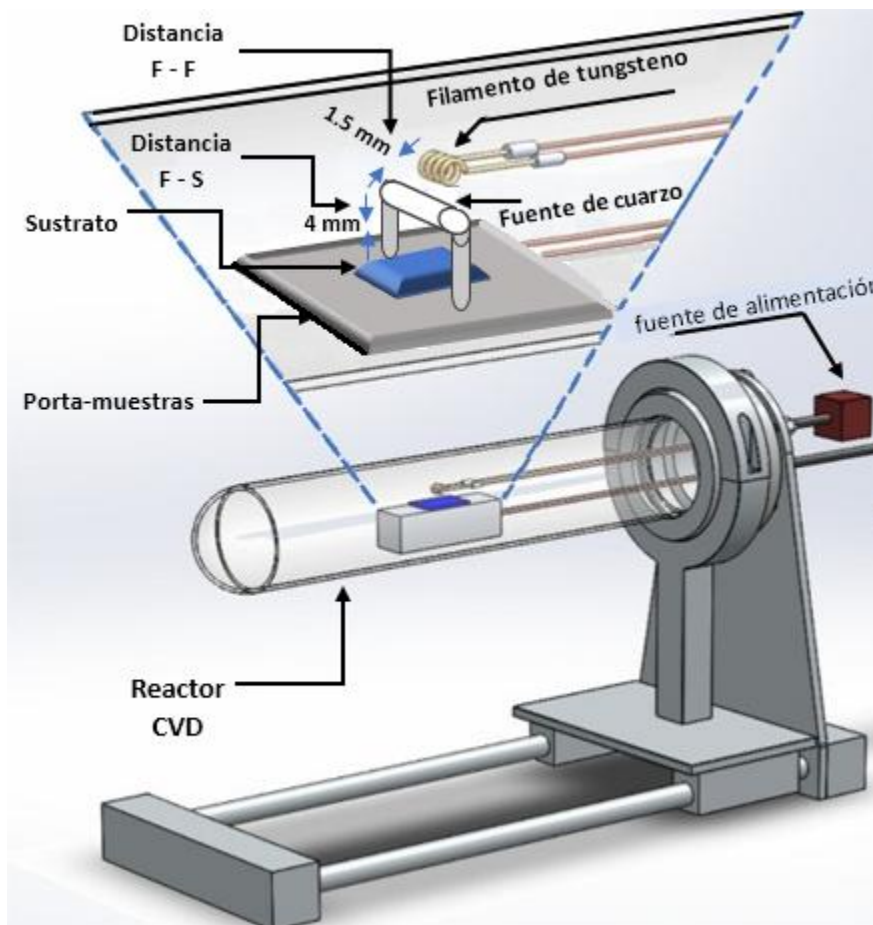


Figura 24.- representación esquemática, para ajustar distancias filamento – fuente (F-F) y filamento-sustrato (F-S) durante el montaje de una muestra.

Como se puede observar en la figura 24, la distancia entre filamento-fuente se varió con ayuda de las tenazas de acero que sujetan al filamento de tungsteno y la distancia fuente-sustrato, se modificó con ayuda de los tornillos niveladores que sirven de soporte a la fuente de cuarzo.

Posteriormente, después de varios procesos, se encontró que la distancia entre filamento-fuente más adecuada es de 1.5 mm, la cual permaneció fija en cada proceso. Por otro lado la distancia fuente-sustrato se modificó en cada depósito, se encontró después de varios depósitos que distancias mayores a 5 mm ya no se obtiene una películas de SiC_xO_y bien definida, en su lugar se forma una delgada capa de polvo blanco del mismo material, lo cual permitió concluir, realizar procesos de depósito con distancias de fuente-sustrato de 2, 3 y 4

mm. Estas distancias corresponden a temperaturas de sustrato de 1000, 900 y 800 °C, respectivamente. Estas temperaturas fueron medidas previamente con ayuda de un termopar.

Conociendo las temperaturas de sustrato a las cuales se obtienen películas de SiC_xO_y bien definidas, se procedió a modificar otra variable importante, **el flujo de hidrógeno**. Se realizaron procesos iniciales considerando los siguientes flujos de hidrógeno (H_2): 62.4, 124.8, 187.2 y 249.6 (sccm), la modificación de esta variable se realizó con la intención de fijar las presiones óptimas a las cuales se pueden producir películas de oxycarburo de silicio con características reproducibles.

Finalmente, con ayuda de una lámpara de luz UV, se excitaron las películas depositadas, y se encontró que, para depósitos considerando las primeras tres presiones de hidrógeno propuestas, presentan una alta fotoluminiscencia (esta revisión se realizó a simple vista al iluminar las muestras con la lámpara de luz UV), aunque, cuando se experimentaron depósitos con presiones de 249.6 sccm, la fotoluminiscencia se reduce considerablemente lo cual permitió sugerir lo siguiente:

- ❖ Para los experimentos llevados a cabo en este trabajo se contemplaron temperaturas de sustrato de 1000, 900 y 800 °C.
- ❖ Las presiones de hidrógeno usadas son: 62.4, 124.8 y 187.2 sccm.
- ❖ Los parámetros que se mantuvieron constantes durante los depósitos son: la distancia filamento a fuente (1.5 mm), el voltaje aplicado al filamento (13 volts), la corriente aplicada al filamento (28 A) y el tiempo de depósito (2 min).

4.3. Proceso para el depósito de películas de SiC_xO_y

A continuación, se describe el proceso experimental para el depósito de películas de oxycarburo de silicio mediante la técnica HFCVD. Se describen los principales materiales y equipos utilizados en el proceso.

Materiales

- ★ Sustratos de silicio tipo p dopados con boro con orientación (100), con dimensiones de 2x2 cm.

- ★ Varilla de cuarzo de 3 cm de largo por 2 mm de ancho.
- ★ Etanol líquido (C₂H₅OH).
- ★ Filamento de tungsteno de 1 cm de ancho con 7 espiras.
- ★ Termopar tipo k.

Equipos

- ★ Sistema HFCVD.
- ★ Bomba de vacío.
- ★ Variac (100 V, 50 A).
- ★ Amperímetro analógico de gancho.
- ★ Multímetro digital.

Paso 1. En este paso se realiza el montaje de la muestra dentro del sistema, para ello, primero se debe ajustar el filamento, la fuente de cuarzo y el sustrato en el porta muestras, aquí mismo se debe calibrar la distancia de filamento a fuente (fija a 1.5 mm) y distancia fuente-sustrato (establecido anteriormente) teniendo cada elemento calibrado se procede a introducir el porta-muestras dentro del reactor.

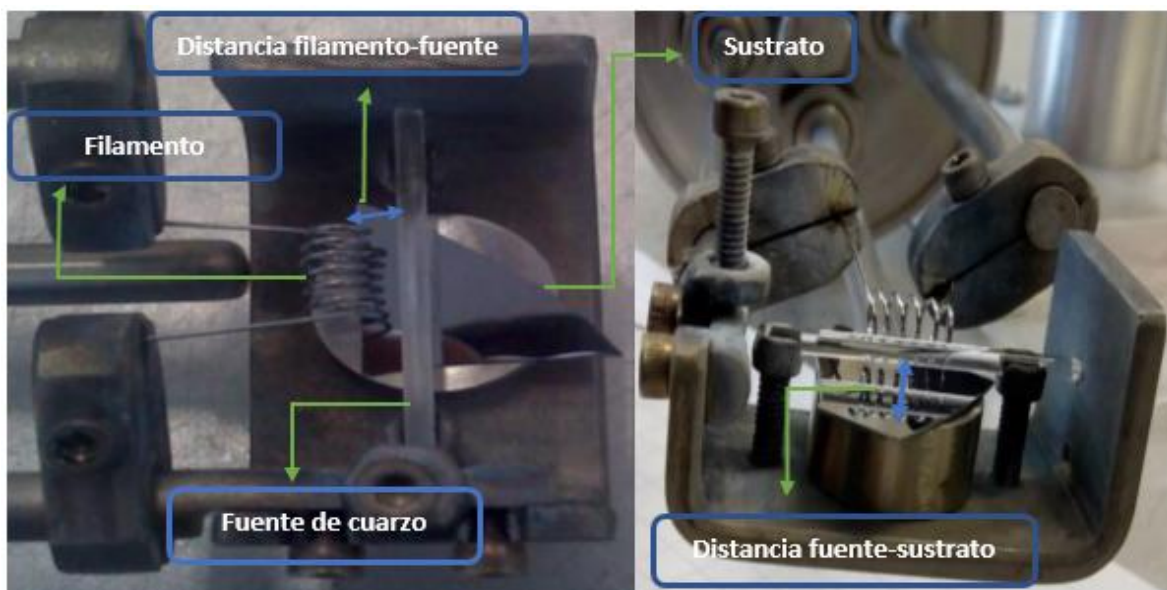


Figura 25.- Fotografía del montaje de una muestra y ajuste de parámetros en el sistema HFCVD.

Paso 2. Después, se procede a realizar el purgado dentro del sistema, que consiste en realizar vacío dentro del reactor con una bomba mecánica de vacío, este paso es manipulado en la parte de control manual del sistema HFCVD, ver Figura 16 (capítulo 3). El proceso es el siguiente:

- a. Se habilita el paso hacia la bomba de vacío con llave de control de 3 vías colocándola en opción de “vacío” y se enciende la bomba.
- b. Comienza la producción de vacío en el sistema hasta alcanzar los 61 cmHg indicados por el manómetro (al llegar se cierra llave de vacío).
- c. Se introduce hidrógeno dentro del reactor hasta alcanzar una presión de 1 psi como máximo indicado por el manómetro (al llegar se cierra llave de paso de hidrógeno).
- d. Nuevamente, se produce vacío en el sistema hasta alcanzar los 61 cmHg.
- e. Introducir nuevamente hidrógeno hasta una presión de 1 psi como máximo. En este último paso antes de que el manómetro marque 1 psi, e incluso un poco antes de 0 psi, se deja la liberación gradual de hidrógeno al exterior con un flujo constante (al criterio) al mismo tiempo en el sistema de control se gira la llave de tres vías a la dirección que activa la salida a la intemperie.

Paso 5. En la parte de control se ajusta un arreglo de llaves para que el hidrógeno pase por el burbujeador 1, que es donde se encuentra el etanol líquido, con la intención de hacer fluir dentro del sistema una mezcla de hidrógeno molecular (H_2) y vapor de etanol que integrara átomos de carbono.

Paso 4. Se conecta el variac al reactor y se pone un voltaje de 13 volts (monitoreado por el multímetro) y una corriente de 28 A (monitoreado con amperímetro de gancho), para alcanzar una temperatura aprox. a $2000^{\circ}C$ en el filamento. La temperatura en el sustrato es medida con un termopar tipo K y codificada por el multímetro digital para su monitoreo.

Paso 5. Se deja depositar durante 2 minutos, observando cualquier variación en el proceso.

Nota: Usar las gafas polarizadas para proteger la vista y no acercarse a observar a una distancia menor a 10 cm.

Paso 6. Al pasar los 2 minutos, cerrar la llave de hidrógeno y poner el sistema en vacío. Esperar a que se enfríe 5 min y retirar la muestra.

En la siguiente tabla se muestran los parámetros de depósito de las películas de SiC_xO_y obtenidas en este trabajo de tesis.

Tabla 2.-Parámetros de depósito de muestras depositadas por la técnica HFCVD, agrupadas en función del flujo de hidrógeno y diferente temperatura de sustrato.			
Grupo 1A			
Muestra	Flujo de hidrógeno	Temperatura de sustrato	Distancia fuente sustrato
X2	62.4 sccm	800 °C	2 mm
Y2	62.4 sccm	900 °C	3 mm
Z2	62.4 sccm	1000 °C	4 mm
Grupo 2A			
Muestra	Flujo de hidrógeno	Temperatura de sustrato	Distancia fuente sustrato
X4	124.8 sccm	800 °C	2 mm
Y4	124.8 sccm	900 °C	3 mm
Z4	124.8 sccm	1000 °C	4 mm
Grupo 3A			
Muestra	Flujo de hidrógeno	Temperatura de sustrato	Distancia fuente sustrato
X5	187.2 sccm	800 °C	2 mm
Y5	187.2 sccm	900 °C	3 mm
Z5	187.2 sccm	1000 °C	4 mm

4.4. Proceso para obtener mediciones por FTIR y FL

Con el motivo de conocer cómo se encuentran enlazados los átomos de silicio, carbono, oxígeno e hidrógeno en las películas de SiC_xO_y estudiadas en este trabajo de tesis por mediciones de FTIR, se usó un espectrómetro Bruker Vector 22, el cual tiene la capacidad de hacer un barrido a la muestra excitándola con un láser con una longitud de onda de excitación de 630 nm y una potencia de 2mW, finalmente la señal medida fue recolectada en un rango de medición de 400 a 4000 cm^{-1} . En la siguiente figura se presenta una imagen otorgada por el centro de dispositivos semiconductores de la BUAP, del equipo donde se realizaron las mediciones para obtener los espectros de absorción de las muestras estudiadas.



Figura 26.- Espectrómetro Bruker Vector 22 (Imagen otorgada por CIDS en BUAP)

Primero, es importante mencionar que antes de realizar cualquier medición de absorbancia el equipo se somete a un proceso de calibración utilizando un sustrato de silicio sin película para obtener el background del silicio, si el espectro es reproducible entonces se procede a realizar las mediciones de las muestras con película para generar los espectros de absorbancia, siguiendo los cuidados que se describen a continuación.

Para garantizar reproducibilidad en las mediciones se consideraron los siguientes cuidados:

- 1.- Usar guantes látex y pinzas de acero inoxidable para manipular las muestras.
- 2.- Se enciende la computadora.

- 3.- Se abre el programa OPUS-6 el cual comunica con el espectrómetro.
- 4.- Se enciende el espectrómetro Bruker Vector 22.
- 5.- Se abre la compuerta superior del equipo y se introduce en la ventana de prueba un sustrato limpio (sin película).
- 6.- Se obtiene un espectro de referencia (con el compartimento de la muestra vacío), para esto seleccione del menú **Medir** la opción **Medición avanzada** e introduzca los siguientes datos en la ventana llamada **Avanzado**:
Tiempo de escaneo: 32 scans
Guardar datos desde: 4000 cm^{-1} to 400 cm^{-1} .

7.- **Espectro resultante:** Absorbancia.

Una vez establecidos los parámetros seleccione de la ventana **Configuración básica** la opción **Canal Simple de la Referencia**.

Al aparecer en la parte inferior de la ventana de **OPUS** la leyenda **Ninguna tarea Activa**, coloque la muestra a analizar en el compartimento y en la opciones **Avanzada y Básica** introduzca los datos de la muestra (etiqueta o nombre).

8.- Para medir la muestra se activa la opción **Canal simple de muestra**, si la muestra se considera correcta se activa la opción **Comenzar Medición** en caso contrario se elige **Abortar**.

9.- Al terminar la medición de la muestra se procesa para ser guardada como un archivo “.txt” con los valores que conforman el espectro de absorbancia, para posteriormente ser graficado y manipulado por el programa **Originpro 8.5**.

La forma de garantizar reproducibilidad respecto a los depósitos obtenidos por la técnica HFCVD, consiste en comparar dos muestras de SiC_xO_y con las mismas condiciones de depósito, en donde los espectros de absorbancia tienden a mostrar comportamiento similar en los modos de vibración, a continuación, se muestran los espectros de absorbancia de dos grupos de muestras depositadas por la técnica HFCVD, bajo las mismas condiciones de depósito con flujo de hidrógeno a 62.4 sccm y modificando la temperatura en 1000, 900 y 800 °C.

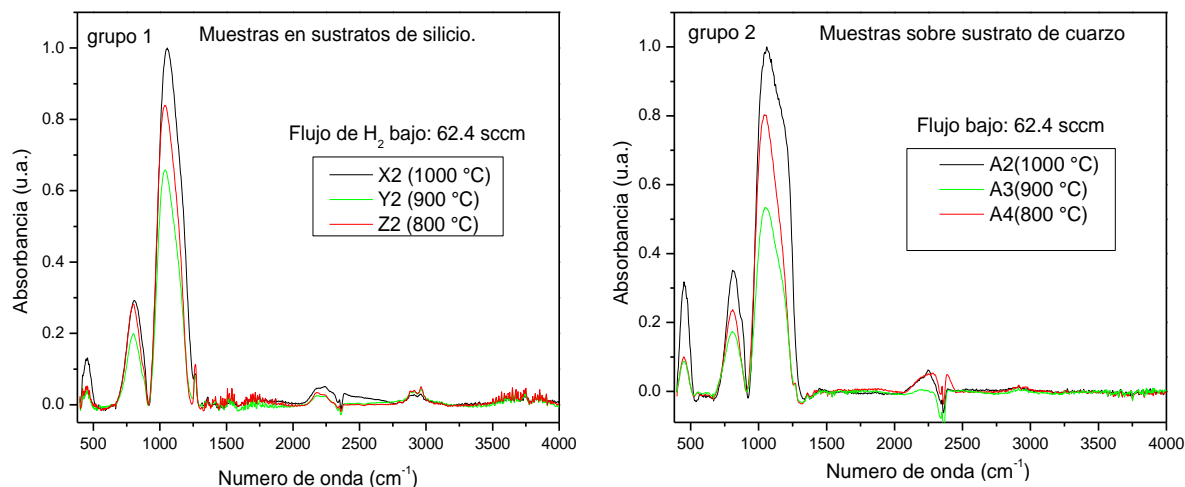


Figura 27.- Comparativa mediciones FTIR, grupo 1 y 2 bajo las mismas condiciones de depósito.

En este trabajo de tesis para conocer las propiedades ópticas, fotoluminiscencia, que presentan las películas de oxycarburo de silicio crecidas por la técnica HFCVD, las mediciones de fotoluminiscencia se realizaron a temperatura ambiente con un espectrofluorómetro modelo Fluoromax-3 de la compañía HORIBA Jovin Yvon. Las muestras fueron excitadas usando un láser con longitud de onda de 300 nm. La señal de fotoluminiscencia fue recogida a partir de 370 nm (1.8 eV) a 720 nm (3.4 eV) con una resolución de 1 nm. En la siguiente figura se presenta una imagen del equipo donde se realizaron las mediciones para obtener los espectros de fotoluminiscencia de las muestras estudiadas.



Figura 28.- Espectrofluorómetro modelo Fluoromax-3.

Del mismo modo, antes de realizar mediciones de fotoluminiscencia se calibra el espectrofluorómetro utilizando un sustrato de silicio sin película para obtener el background del silicio, si el espectro de FL es reproducible entonces se procede a realizar las mediciones de las muestras con película para obtener los espectros de fotoluminiscencia.

Pasos para obtener mediciones fiables de fotoluminiscencia:

- 1.- Usar guantes látex y pinzas de acero inoxidable para manipular las muestras.
- 2.- Se enciende la computadora y el espectrofluorómetro.
- 3.- Se ejecuta el programa **Instrument Control Center** y elegimos **Run Experiment**.
- 4.- Se introduce la muestra a analizar cuidadosamente en la ventana de prueba.
- 5.- Se configura el programa para realizar un barrido de muestreo desde 300 nm a 1100 nm con una resolución de 1 nm, así mismo se etiqueta la muestra.

Se debe escoger el tiempo de integración, los incrementos y el número de escaneos para dar un resultado preciso.

6.- Al terminar la medición de la muestra ésta se procesa para ser guardada como un archivo “.txt” con los valores que conforman el espectro de fotoluminiscencia, para posteriormente ser graficado y manipulado por el programa **Originpro 8.5**.

Además, la forma de garantizar repetibilidad en los depósitos obtenidos por la técnica HFCVD, se comparan los espectros de fotoluminiscencia de dos muestras de SiC_xO_y con las mismas condiciones de depósito, flujo de hidrógeno a 62.4 sccm y modificando la temperatura en 1000, 900 y 800 °C, en donde los espectros de fotoluminiscencia tienden a mostrar comportamiento similar en intensidad (ver figura 29).

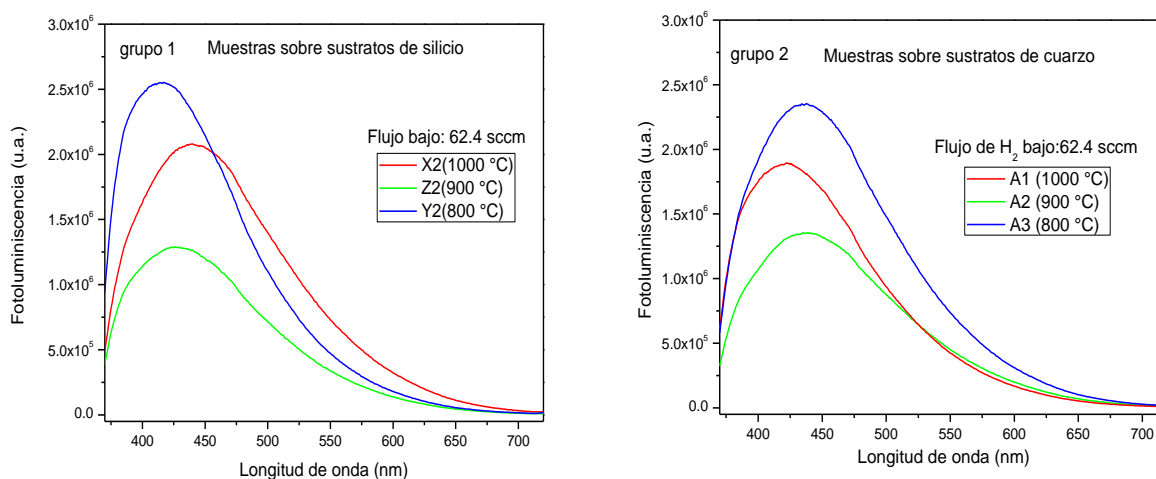


Figura 29.- Comparativa mediciones FL, grupo 1 y 2 bajo las mismas condiciones de depósito.

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIONES

De acuerdo a la tabla 2, que se presentó en el capítulo anterior (capítulo 4), en el presente trabajo de tesis se fabricaron películas de oxycarburo de silicio bajo condiciones de depósito diferentes, las cuales se reordenaron en tres grupos de acuerdo al flujo de hidrógeno y temperatura de sustrato. Sin embargo, dado que resulta complejo analizar todas las muestras para obtener resultados por SIMS y AFM, solo se consideraron algunas muestras representativas, con la finalidad de poder argumentar de manera adecuada el comportamiento de las propiedades óptico- estructural de las películas de SiC_xO_y , obtenidas por la técnica de HFCVD.

Las muestras seleccionadas para su estudio se muestran en la tabla 3 y 4, el primer grupo etiquetado como “grupo 1A”, corresponde a muestras depositadas manteniendo el flujo de hidrógeno constante (62.4 sccm) y se varió la temperatura de sustrato, mientras que, para el segundo grupo etiquetado “grupo 1B”, la temperatura de sustrato se mantuvo constante (1000 °C) y se varió el flujo de hidrógeno, como se observa en las tablas 3 y 4, además se agregan imágenes de las muestras obtenidas en el laboratorio, figura 30 y 31.

Tabla 3.- Características de depósito y concentraciones atómicas de Si, C, H de las muestras de SiC_xO_y , correspondientes al grupo 1^a.

Muestra	Temperatura de sustrato (°C)	Flujo de H ₂ (sccm.)	Si % at.	C %at.	H %at.	Espesor (nm)
X2	1000	62.4	35	11	0.72	475
Y2	900	62.4	36	10	0.67	480
Z2	800	62.4	41	5	0.30	630



Figura 30.- Fotografías de las películas de SiC_xO_y correspondientes con la tabla 3.

Tabla 4.- Características de depósito y concentraciones atómicas de Si, C, H de las muestras de SiC_xO_y , correspondientes al grupo 1B.

Muestra	Temperatura de sustrato (°C)	Flujo de H_2 (sccm.)	Si % at.	C %at.	H %at.	Espesor (nm)
X2	1000	62.4	35	11	0.72	475
X4	1000	124.8	41	6	0.39	2060
X5	1000	187.2	-----	-----	-----	4120



Figura 31.- Fotografías de las películas de SiC_xO_y correspondientes con la tabla 4.

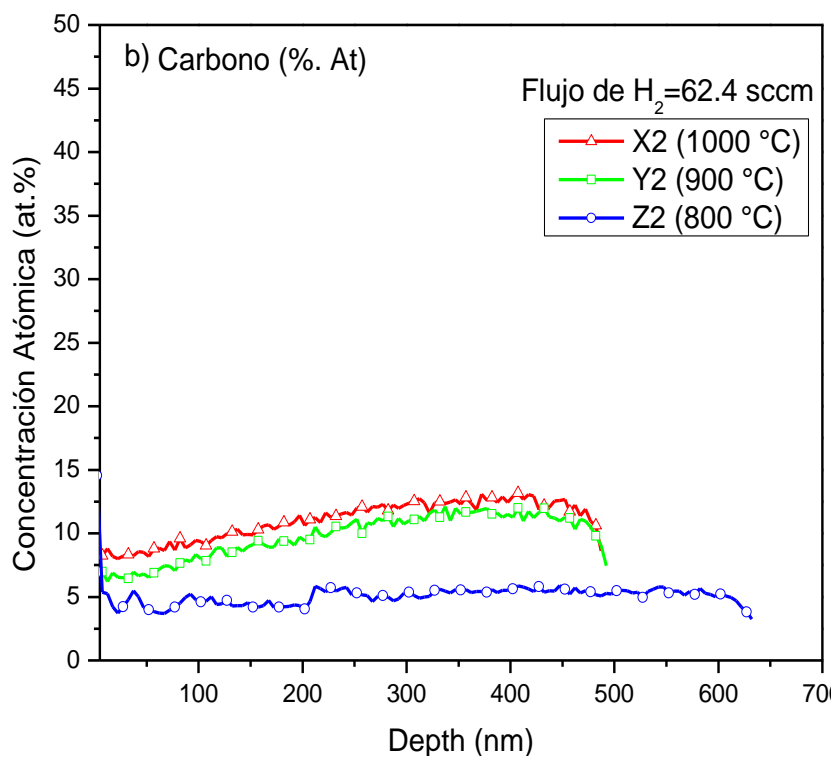
5.1. Resultados de SIMS

La técnica SIMS nos proporciona información cualitativa y cuantitativa de la composición de cualquier material. Una ventaja de esta técnica es que, el análisis químico puede ser superficial o en profundidad. El análisis en profundidad se realiza para determinar concentración atómica de los elementos que componen al material a diferentes profundidades de erosionado (nm).

Antes que nada, cabe aclarar que los resultados originales obtenidos por la técnica de SIMS de las muestras presentadas en la tabla 3 y 4, fueron medidos en función de la densidad de átomos por unidad de volumen (atm/cm^3), aunque, lo que se desea conocer son los distintos porcentajes atómicos en masa (% atm) en función de la profundidad, por lo que fue necesario realizar una conversión.

A demás, los perfiles de concentración que se presentan a continuación, no mostraron la concentración atómica de oxígeno, debido a que la muestra fue bombardeada por iones de oxígeno (O_2^+) para poder ionizar la muestra y captar los perfiles de Si, C e H en función de la profundidad, pero, fue posible conocer la concentración de oxígeno, aplicando un ajuste lineal basado en datos de un trabajo previo [45], en donde se hizo uso de la misma técnica HFCVD y se logró determinar para el grupo de muestras crecidas con un flujo de hidrógeno de 62.4 sccm, una concentración atómica de oxígeno de aprox. 53.06 % at. Mientras que para las muestras crecidas con un flujo de hidrógeno de 124.8 sccm, se estimó una concentración atómica de oxígeno de aprox. 52.22 % at. Sin embargo, para complementar y obtener un valor más preciso de la concentración de oxígeno, este grupo de muestras se enviarán para su análisis por XPS (trabajo a futuro).

En la figura 32, se muestran los perfiles de concentración atómica de Si, C e H correspondientes al conjunto de muestras del grupo 1A, cuyas características de depósito son; flujo de hidrógeno constante (62.4 sccm) variando temperatura de sustrato a: 800 °C, 900 °C y 1000 °C.



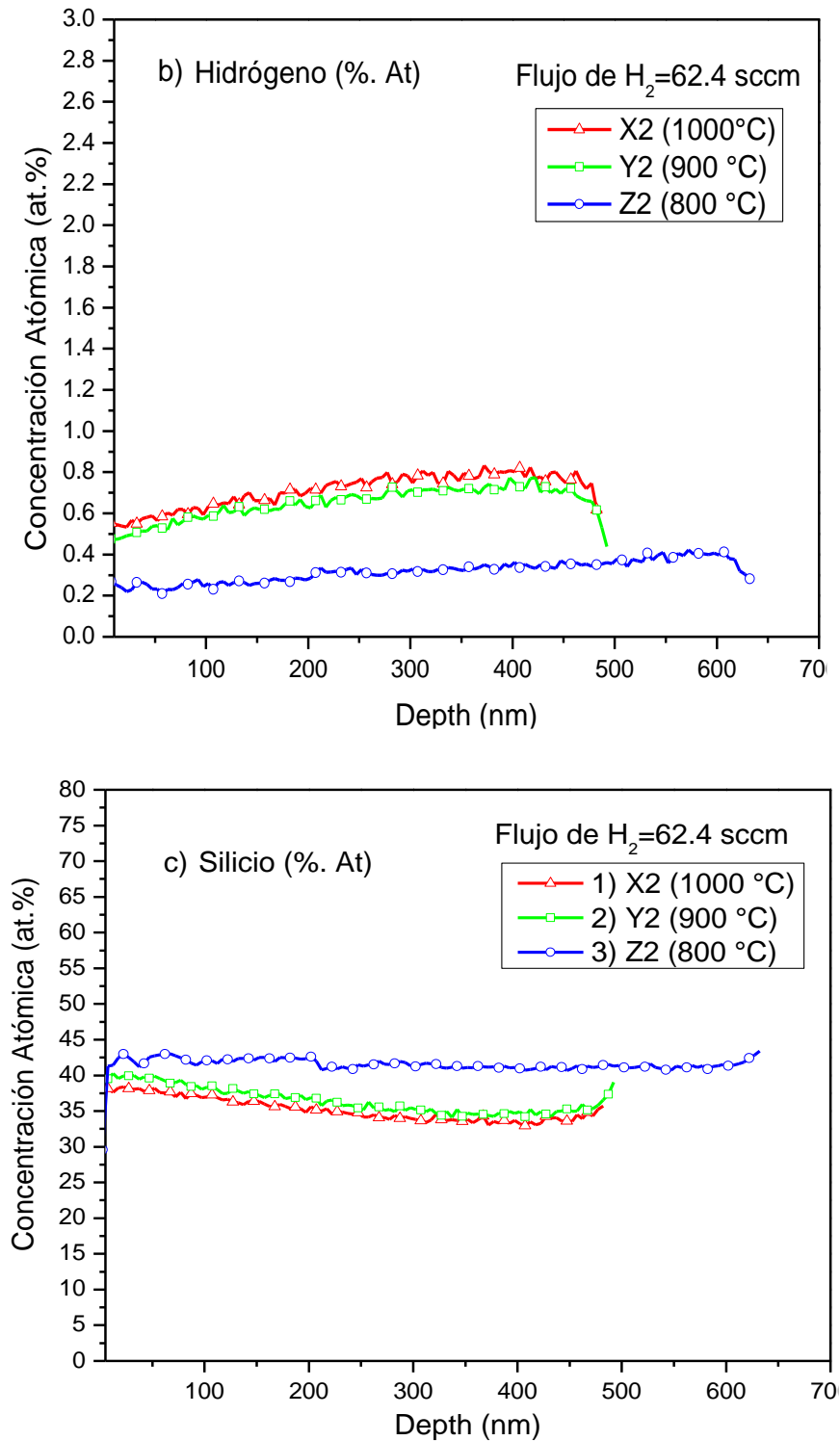
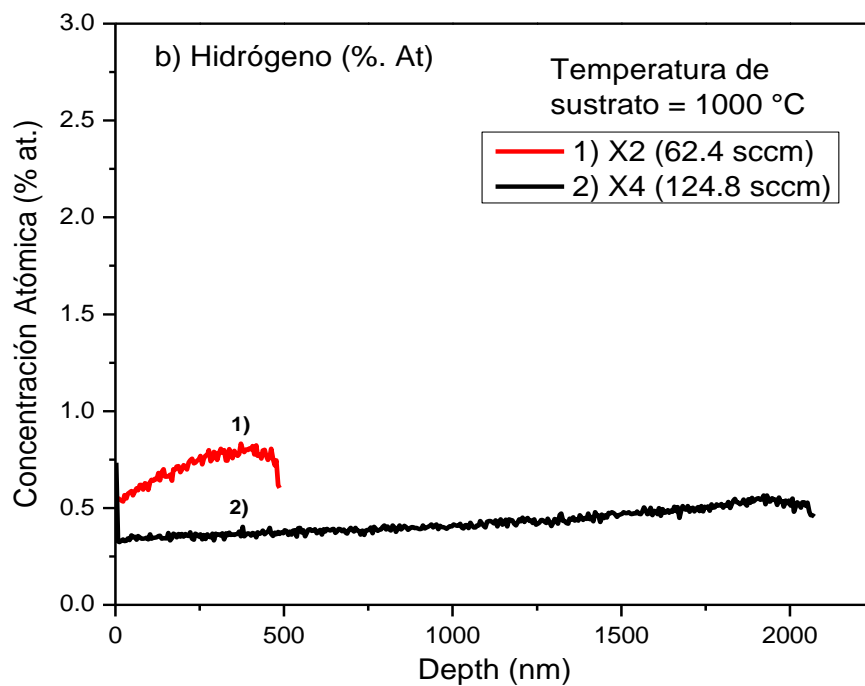
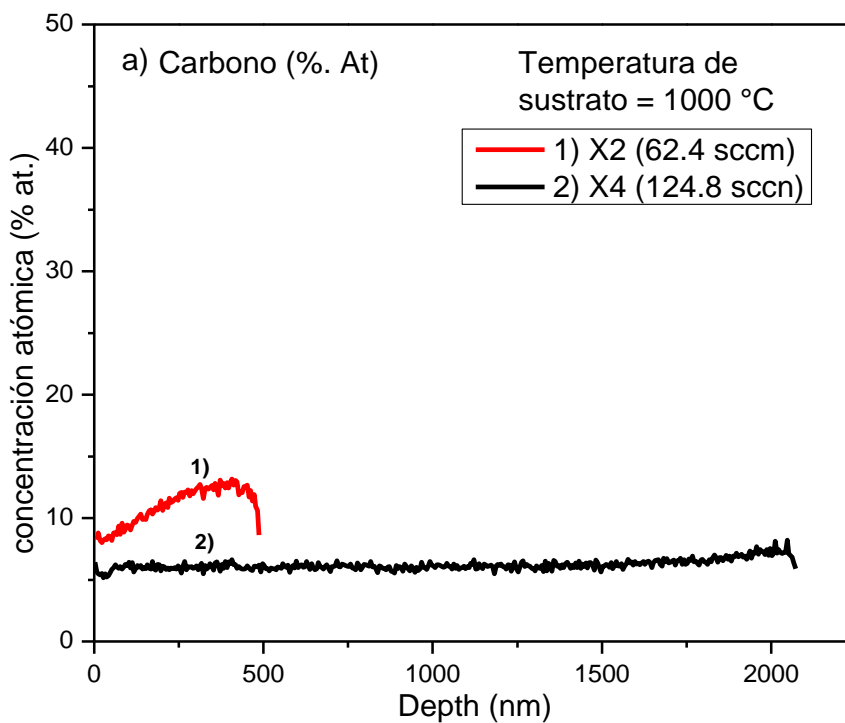


Figura 32.- Perfiles de concentración atómica de; *a) Carbono, b) Hidrógeno y c) Silicio en %. at, en profundidad, para las muestras del grupo 1A.*

A continuación, se presentan los perfiles de concentración de las muestras crecidas a temperatura de sustrato constante (1000 °C) y variando el flujo de hidrógeno a: 62.4 y 124.8 sccm (grupo 1B).



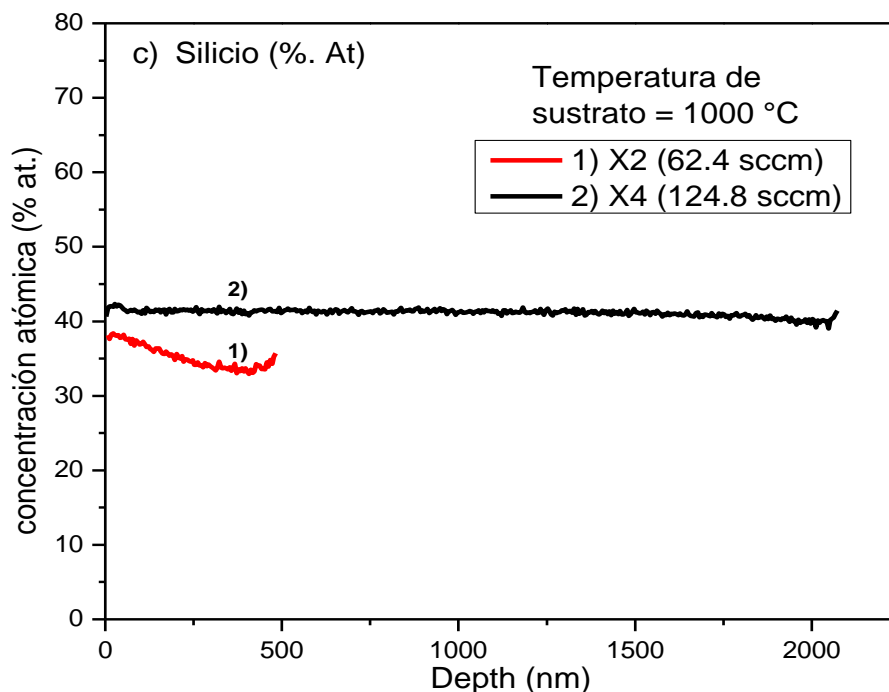


Figura 33.- Perfiles de concentración atómica de; a) Carbono, b) Hidrógeno y c) Silicio, en % at, en profundidad, para las muestras del grupo 1B.

De la figura 32, que corresponde al grupo 1A, se puede apreciar que a medida que disminuye la temperatura de sustrato y el flujo de hidrogeno se mantiene constante la concentración atómica de los diferentes elementos en la película se reduce. El mismo comportamiento se observa cuando se aumenta el flujo de hidrógeno y se mantiene constante la temperatura de sustrato (grupo 1B), por lo que se puede concluir que el porcentaje de concentración de carbono en las películas de SiC_xO_y , no es el único factor determinante en la intensidad de la fotoluminiscencia para estos grupos de muestras, más bien es importante conocer cómo estos átomos de hidrógeno se encuentran enlazados dentro de la película de SiC_xO_y que está directamente relacionado con la cinética de los átomos de carbono por el efecto de la temperatura de crecimiento.

Por otra parte, también se puede apreciar de la tabla 3, que la temperatura de sustrato es un factor importante que controla el espesor en las películas, haciendo que, a altas temperaturas de depósito se obtengan películas más delgadas, como es el caso de la muestra X2, de tal forma que cuando la temperatura de depósito decrece el espesor de las películas aumenta,

esto se puede apreciar comparando las muestras Y2 y Z2 cuyos espesores se presentaron en la tabla 3. El mismo comportamiento se observa con el segundo grupo de muestras (grupo 1B, tabla 4), cuando el flujo de hidrógeno aumenta a 124.8 sccm, las películas se vuelven notablemente más gruesas (muestra X4) respecto a la muestra X2, crecida a un flujo de hidrógeno de 62.4 sccm. Así que, tanto la temperatura de depósito como el flujo de hidrógeno, son variables importantes en la estructuración de los átomos presentes en las películas de SiC_xO_y , durante el proceso de depósito afectando directamente la fotoluminiscencia en las películas, estudio que se discutirá más adelante por mediciones de FL.

Finalmente, de los espectros de SIMS presentados en las figuras 32 y 33, se puede ver que, en cada uno de los perfiles no se tiene un comportamiento constante a medida que la muestra fue analizada a distintas profundidades, por lo que, en este trabajo de tesis se consideraron valores promedio.

5.2. Resultados de FL

En la figura 34, se muestran los espectros de fotoluminiscencia de muestras de SiC_xO_y , en un intervalo de emisión de 1.8 a 3.4 eV con un máximo centrado entre 2.8 y 3.0 eV, correspondientes al grupo 1A (flujo de hidrógeno a 62.4 sccm y la temperatura de sustrato se varió a 800, 900 y 1000 °C).

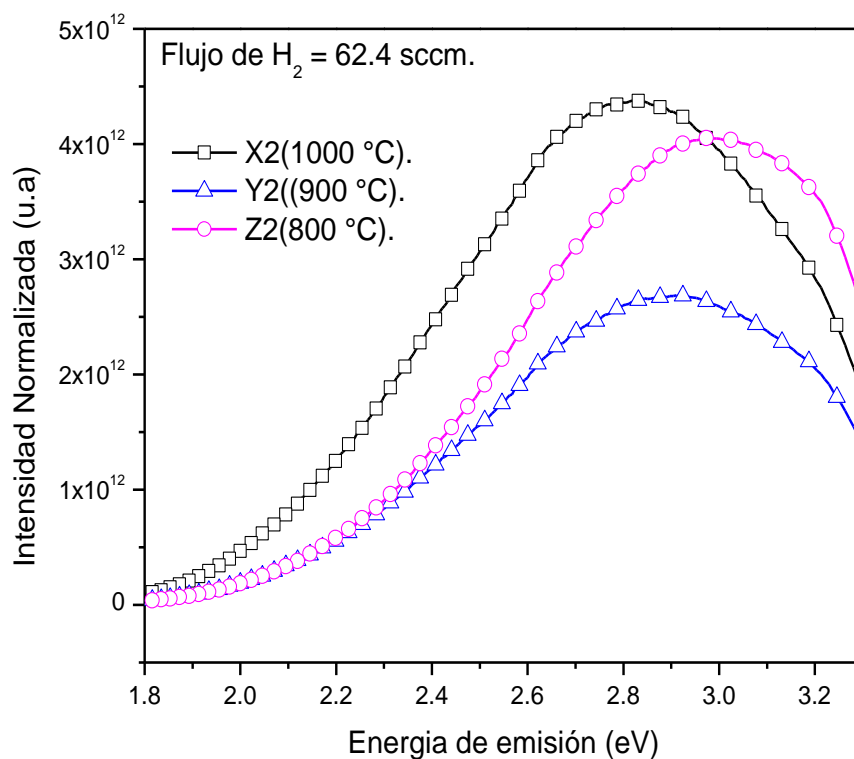


Figura 34.- Espectros de fotoluminiscencia de muestras de SiC_xO_y , crecidas con flujo de hidrógeno de **62.4 sccm** y temperatura de sustrato variable.

Para determinar los mecanismos de emisión en las películas de SiC_xO_y , los espectros de fotoluminiscencia de las muestras se deconvolucionaron a 3 bandas de emisión de acuerdo a la discusión que se realizó en el capítulo 2 (Propiedades del Oxicarbonuro de Silicio “ SiC_xO_y ”) localizados en 3 eV, 2.5 eV y 2 eV, correspondientes a las bandas azul, verde y roja, respectivamente [11, 34]. Estas bandas están asociadas a defectos luminiscentes, como vacantes de oxígeno relacionadas con silicio (Si-NOVs), centros de deficiencia de oxígeno

relacionados con silicio (Si-ODCs) y vacantes de oxígeno no enlazados (NBOHCs) [11, 34]. El resultado de esta deconvolución para cada una de las muestras, se muestra en la figura 35.

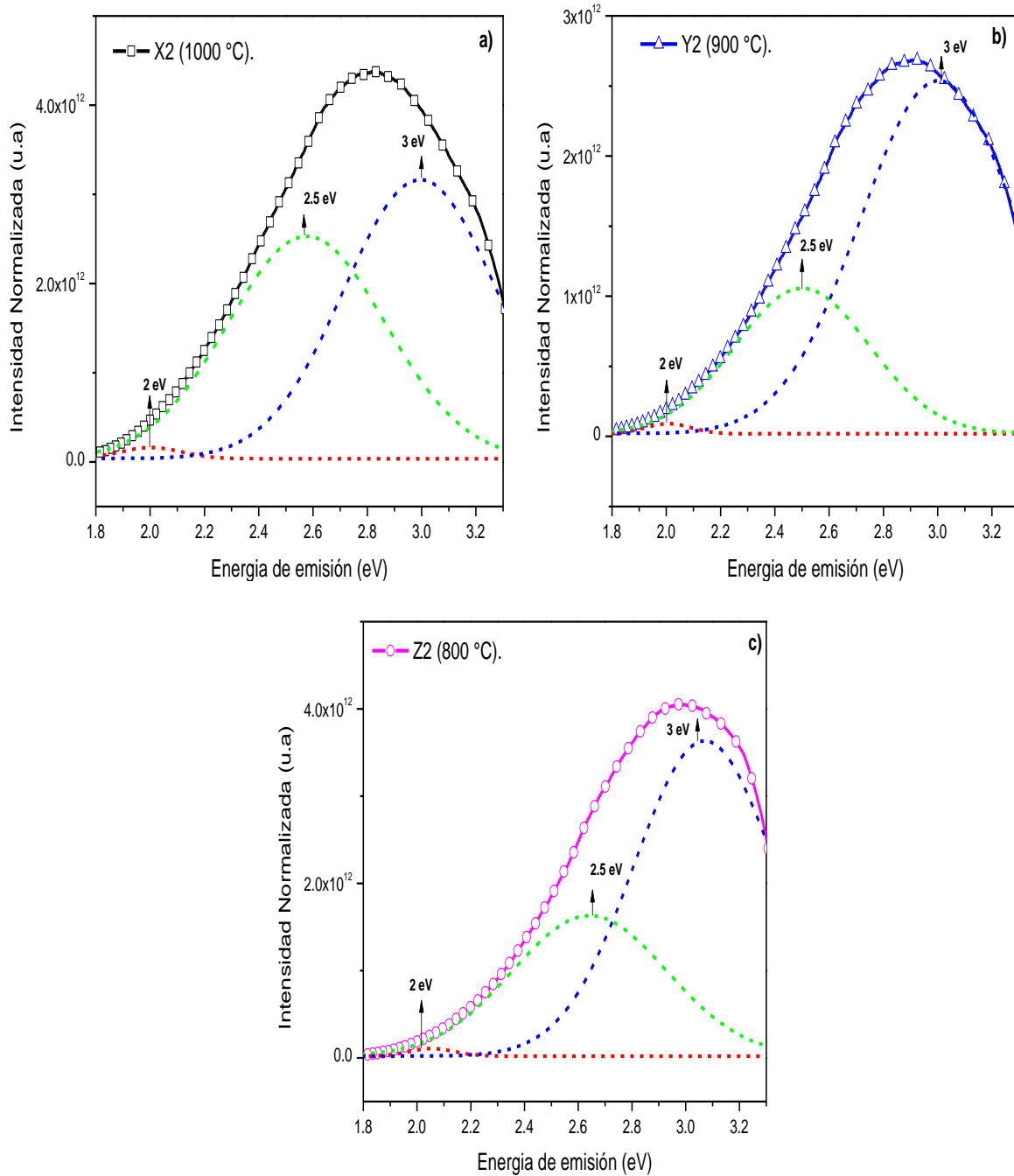


Figura 35.- Deconvolución de las muestras crecidas con flujo de hidrógeno (62.4 sccm) y variando temperaturas de sustrato en, **a)** X2 (1000 °C), **b)** Y2 (900 °C), **c)** Z2 (800 °C).

Para una mayor claridad en la figura 36, se muestran las intensidades de los picos usados para la deconvolución considerando las 3 muestras del grupo 1A, es decir considerando la temperatura de sustrato durante el depósito y la concentración de carbono.

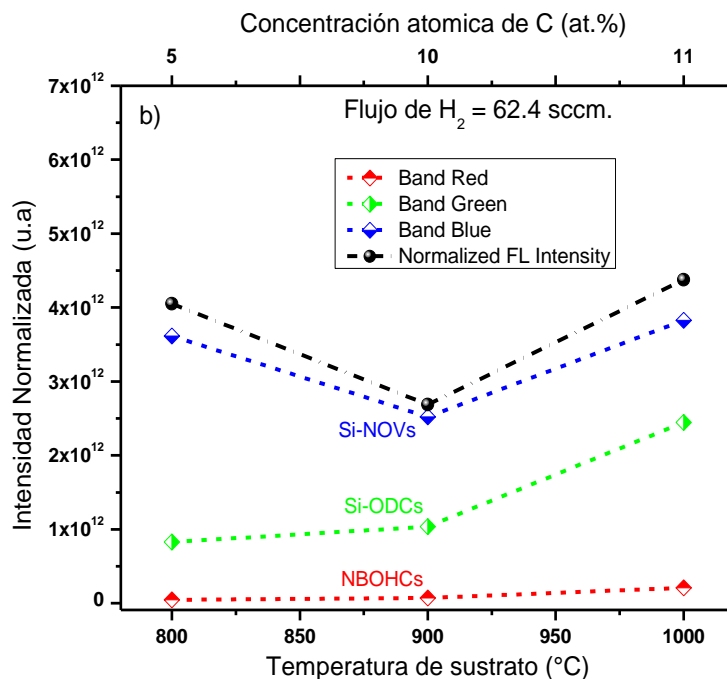


Figura 36.- Contribución de las bandas azul, verde y roja al espectro FL completo para las películas de SiC_xO_y con diferente concentración de carbono.

Se puede observar en la figura 36, que la muestra crecida a 800 °C y 1000 °C, correspondientes a una concentración atómica de carbono de 5 y 11 % at. la banda azul es dominante, lo que indica una mayor densidad de defectos luminiscentes asociados a vacantes de oxígeno relacionadas con silicio (Si-NOVs). A demás, la muestra crecida a 1000° C también presenta una importante contribución de los defectos asociados a Si-ODCs, respecto a las muestras crecidas a 900 y 800 °C, lo que nos permite señalar que la temperatura de depósito es un parámetro muy importante en la formación de los defectos Si-NOVs y Si-ODCs, responsables de la intensidad luminiscente en las películas de SiC_xO_y .

Además, respecto a la muestra crecida a 900 °C, se puede señalar que la densidad de defectos luminiscentes Si-NOVs, se ve reducido respecto de las muestras crecidas a 800 °C y 1000 °C, mostrando un comportamiento similar al espectro FL, presentado en la figura 29, lo cual nos lleva a pensar que la fotoluminiscencia en este grupo de muestras (grupo 1A) está

relacionada principalmente por los defectos asociados a vacantes de oxígeno relacionadas con silicio (Si-NOVs). Esto último nos lleva a la necesidad de saber por FTIR cómo se encuentran enlazados los átomos de Si, C, O e H en estas películas, para dar una mejor interpretación del fenómeno responsable de la intensa respuesta de FL.

A continuación, se presenta el espectro de fotoluminiscencia del segundo grupo de muestras (grupo 1B) cuyas características de depósito fueron; temperatura de depósito constante y se varió el flujo de hidrógeno, ver figura 37.

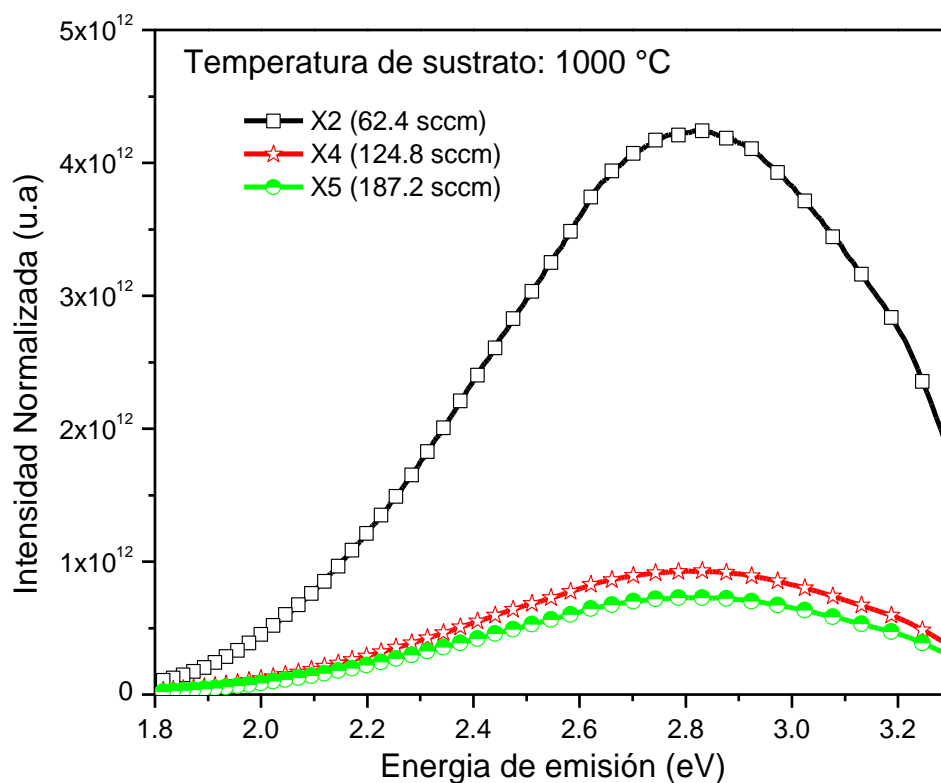
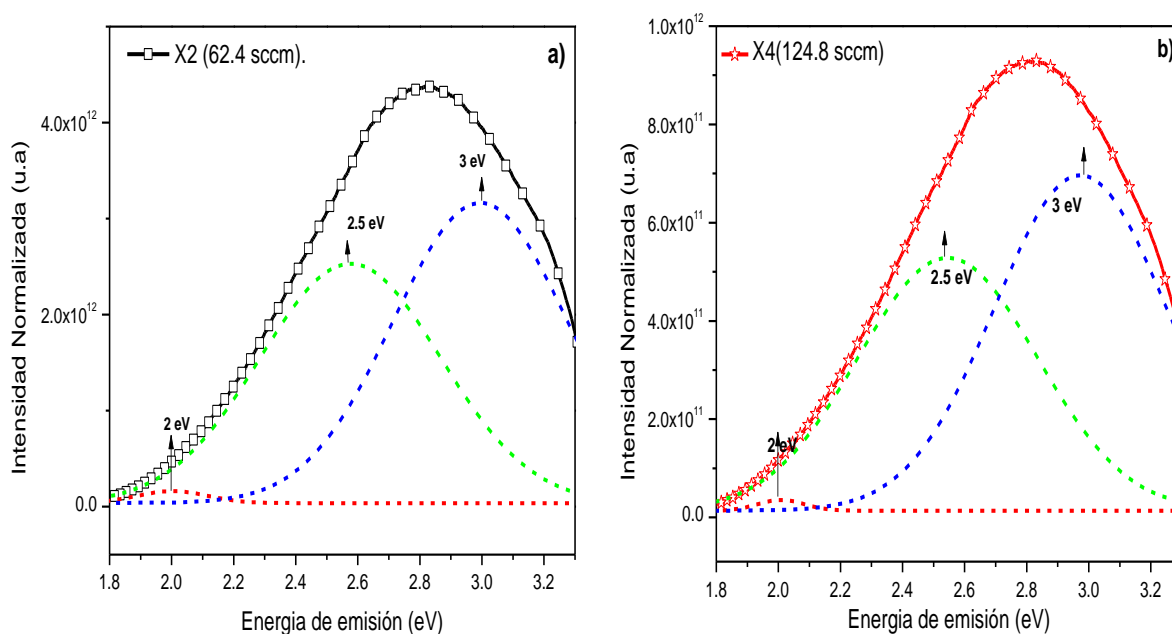


Figura 37.- Espectros de fotoluminiscencia de muestras de SiC_xO_y , crecidas manteniendo la temperatura de sustrato constante a 1000 °C y flujo de hidrógeno variable.

Se puede observar de esta figura que la muestra crecida con un flujo de hidrógeno de 62.4 sccm (muestra X2) presenta una intensa emisión fotoluminiscente y tiende a reducirse cuando el flujo de hidrógeno aumenta a 124.8 sccm (muestra X4) y 187.2 sccm (muestra X5).

Por otra parte, en la tabla 4 mostrada al inicio del capítulo 5, se encuentran los porcentajes de concentración de Si, C e H y un aproximado de oxígeno solo de las muestras crecidas con

flujo de hidrógeno de 62.4 y 124.8 sccm. Lo primero que podemos notar es que, las concentraciones de C e H tienden a reducirse a medida que aumenta el flujo de hidrógeno, siguiendo un comportamiento similar a lo que se mencionó con el primer grupo de muestras. La forma en que influye el flujo de hidrógeno con el porcentaje atómico de carbono para este grupo de muestras, podría usarse para justificar la baja intensidad de fotoluminiscencia observada en las películas. Por lo tanto, al igual que el grupo anterior se realizó la deconvolución de cada una de las muestras, ajustando nuevamente a tres bandas de emisión centradas en 2 eV, 2.5 eV y 3 eV, de acuerdo a lo que se ha reportado en la discusión anterior y basándonos en trabajos previos [11, 34, 44]. Tales bandas, son responsables de generar defectos en la estructura del SiC_xO_y , principalmente defectos asociados a vacancias de oxígeno relacionadas con silicio (Si-NOVs), centros deficientes de oxígeno relacionadas con silicio (Si-ODCs) y vacancias de oxígeno no enlazadas (NBOHCs), el resultado de esta deconvolución se muestra en la figura 38.



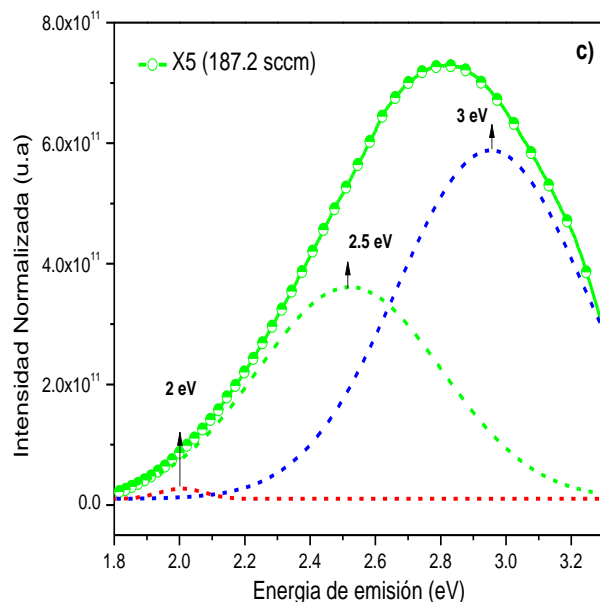


Figura 38.- Deconvolución de las muestras crecidas a temperatura de sustrato de (1000 °C) y variando flujo de hidrógeno en, **a)** X2 (62.4 sccm), **b)** X4 (124.8 sccm), **c)** X5 (187.2 sccm).

Haciendo una comparativa de las intensidades de los picos usados para la deconvolución considerando las 3 muestras del grupo 1B, en función del flujo de hidrógeno, el resultado obtenido se muestra en la siguiente figura 39.

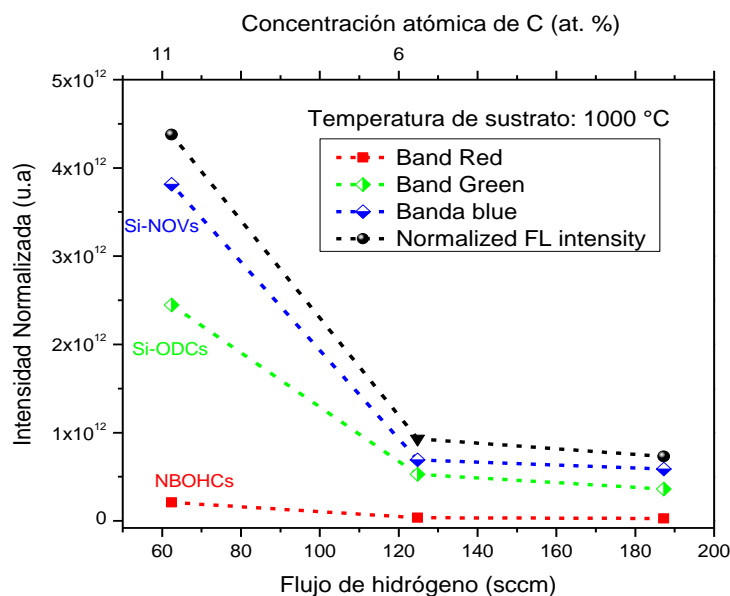


Figura 39.- Contribución de las bandas azul, verde y roja al espectro FL completo para las películas de SiC_xO_y con diferente flujo de hidrógeno.

En la figura 39, se puede observar que la banda azul y verde son dominantes en intensidad en la muestra crecida con flujo de hidrógeno bajo ($X2 \Rightarrow 62.4$ sccm), analizando un poco, observemos que la muestra X2, aparece en ambos grupos (grupo 1A y grupo 1B) bajo condiciones de depósito diferentes y en ambos casos predomina en intensidad respecto a las demás muestras dependientes de cada grupo, lo que nuevamente indica la posible presencia de vacantes de oxígeno relacionadas con el Si (Si-NOV) y defectos de luminiscencia de los centros de deficiencia de oxígeno relacionados con el Si (Si-ODC), causando en las películas de SiC_xO_y una gran cantidad de defectos radiactivos cuando el flujo de hidrógeno es bajo (62.4 sccm) y la temperatura de sustrato es alta (1000 °C). Por otro lado, la intensidad de la banda azul y verde se reduce notablemente cuando el flujo de hidrógeno aumenta, dicho de otra forma, considerando las concentraciones de carbono, se estima una intensa fotoluminiscencia cuando la concentración de carbono es alta 11 % at. Con forme la concentración de carbono se reduce a 6 % at, comparando las muestras (X2 y X4) la intensa fotoluminiscencia tiende a disminuir, mostrando un comportamiento similar al grupo 1A, discutido anteriormente, para poder llegar a una conclusión se requiere de revisar los resultados de la caracterización de las muestras por FTIR.

5.3. Resultados de FTIR

Para complementar la información que hasta este momento se ha presentado y con la finalidad de tener más argumentos que ayuden a obtener una interpretación adecuada a los resultados que se tienen en función de las variables que se modificaron durante el proceso de depósito de las películas, se analizaron las muestras por mediciones de FTIR. Es bien conocido que, FTIR es una técnica no destructiva que determina los enlaces moleculares mediante la vibración de las moléculas en función del número de onda y la radiación infrarroja. Para las muestras del grupo 1A, los espectros de FTIR normalizados al espesor se muestran en la figura 40.

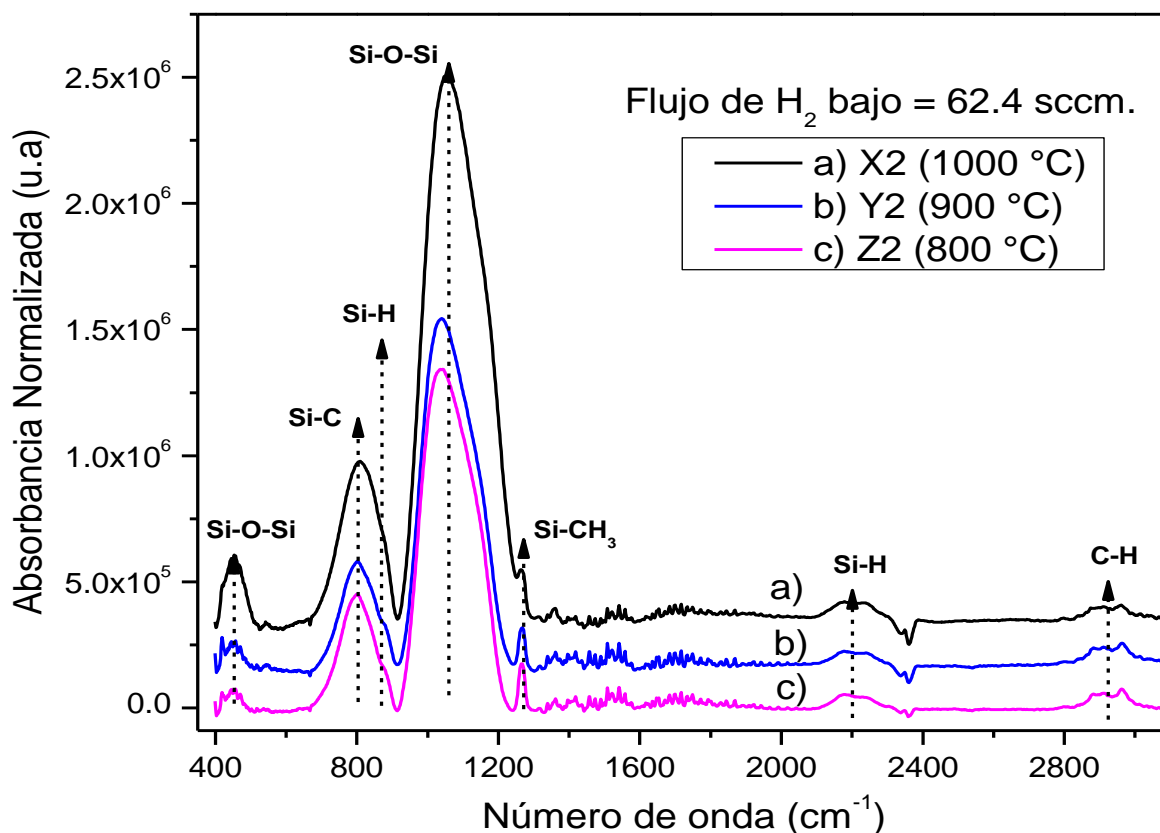


Figura 40.- Espectros FTIR de películas crecidas a diferente temperatura de sustrato: [1000, 900 y 800 °C] y flujo de H₂ constante.

Podemos notar que los espectros exhiben tres bandas de absorción características al óxido de silicio, asignadas a los modos rocking Si-O-Si, modos stretching Si-C y modo antisymmetric

stretching Si-O-Si, centrados en 453, 816 y 1066 cm^{-1} respectivamente [33, 48, 49]. Además, podemos observar las bandas asociadas al hidrógeno, principalmente Si-H y C-H localizadas en 2096 a 2337 cm^{-1} y 2850-300 cm^{-1} , respectivamente [33], [49-51].

En la tabla 5 se enlistan los modos de vibración y las posiciones de acuerdo a la temperatura de sustrato a la que fueron crecidas las muestras correspondientes al grupo 1A.

Tabla 5.- Posición de los picos característicos y tipo de vibración de las muestras crecidas a temperaturas de sustrato de; 1000, 900 y 800 °C, manteniendo el flujo de H_2 a: 62.4 sccm.

Tipo de vibración	Posición de picos principales de las películas SiC_xO_y (cm^{-1}).			Referencia
	1000 °C	900 °C	800 °C	
Si-O-Si , rocking	453	447	445	[33, 49]
Si-C , stretching	816	800	792	[33, 49]
Si-H , bending	880	880	880	[49, 50]
Si-O-Si , antisymmetric stretching	1062	1041	1038	[33, 48, 49]
Si-CH₃ , bending	1272	1267	1263	[49, 51]
Si-H , stretching	2135-2337	2110-2337	2096-2337	[48, 50]
C-H , stretching	2850-3000	2850-3000	2850-3000	[33, 49, 51]

Se puede observar en la tabla 5, que conforme la temperatura de sustrato aumenta (800→1000 °C), la posición del pico principal asociado al modo antisymmetric stretching (Si-O-Si) se corre de 1038 cm^{-1} a 1066 cm^{-1} . Con el objetivo de asociar la respuesta de fotoluminiscencia con estos modos de vibración obtenidos por FTIR, se realiza una comparativa base de los espectros de FTIR en un intervalo de número de onda de entre 300 y 1200 cm^{-1} como se muestra en la figura 41.

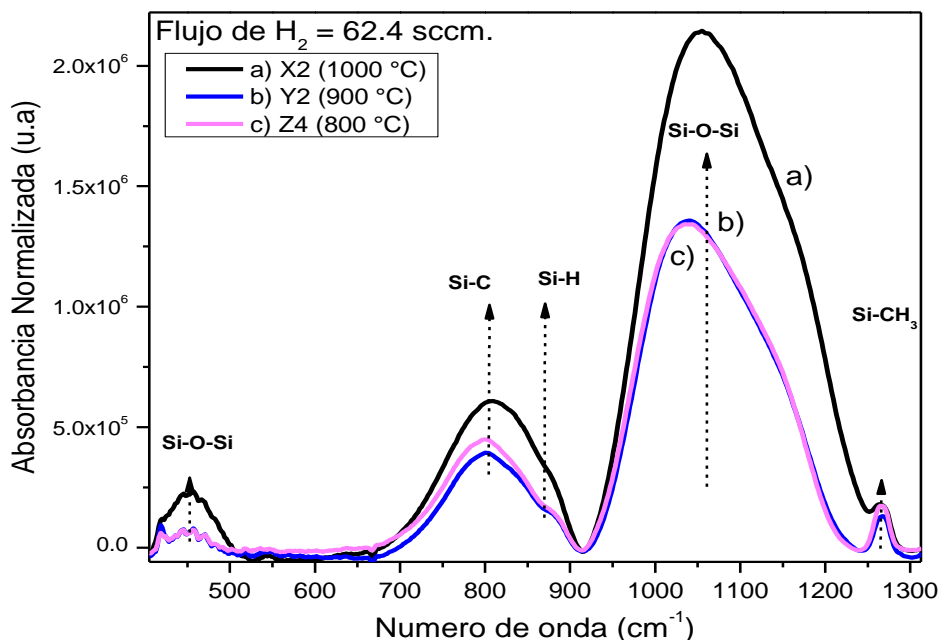


Figura 41.- Comparativa base de los espectros FTIR del conjunto de muestras del grupo 1A.

Se puede ver que la muestra crecida a una temperatura de sustrato de 1000 °C (muestra X2), exhibe una intensa banda asociada al modo antisymmetric stretching Si-O-Si en $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$, y una banda débil asociada al modo bending Si-CH₃ en $\sim 1272 \text{ cm}^{-1}$, notemos que cuando la temperatura de sustrato disminuye a 900 °C (muestra Y2) la intensidad de estas bandas decrece, la banda Si-O-Si decrece notablemente y además se corre a 1041 cm^{-1} , mientras que la banda Si-CH₃ en 1272 cm^{-1} solo se reduce en intensidad. Posteriormente, a medida que se sigue reduciendo la temperatura a 800 °C (muestra Z2), se presenta un ligero crecimiento en los modos de vibración Si-O-Si y Si-CH₃ respecto de la muestra crecida a 900 °C.

Estos espectros de FTIR están ligados directamente con los modos de vibración de los enlaces que componen la película de SiC_xO_y, la densidad del modo de vibración en 800 cm^{-1} asociado a Si-C se acopla perfectamente a la respuesta de fotoluminiscencia en este tipo de películas. De hecho, si recordamos justo este mismo comportamiento se tiene en los espectros de fotoluminiscencia (figura 34) del grupo 1A. Lo que permite señalar ahora que la intensidad de la respuesta de fotoluminiscencia está relacionado a la forma en cómo se tienen los enlaces de Si-C en las películas de SiC_xO_y y no precisamente al porcentaje de concentración de C incorporado en las películas de SiC_xO_y, únicamente para este grupo de muestras.

Por otra parte, los modos de absorción relacionados con el hidrógeno para la muestra crecida a 1000 °C disminuyeron, mientras que los picos de absorción asociados al enlace Si-O-Si se volvieron nítidos y se corrieron de aproximadamente de 1038 a 1062 cm^{-1} . Estos resultados indican que posiblemente los enlaces Si - H se rompieron y se transformaron en enlaces Si - O después de experimentar el proceso de crecimiento a alta temperatura produciendo un óxido más estequiométrico como se observa en los espectros por el corrimiento a más altos números de onda del pico antisymmetric stretching del enlace Si-O-Si.

Por lo tanto, se sugiere que el aumento de la intensidad de fotoluminiscencia que presentaron los espectros está estrechamente relacionada con los enlaces químicos, particularmente los enlaces Si-C en las películas de SiC_xO_y .

A continuación, se presenta los espectros de FTIR correspondientes para el grupo de muestras (grupo 1B), ver figura 42.

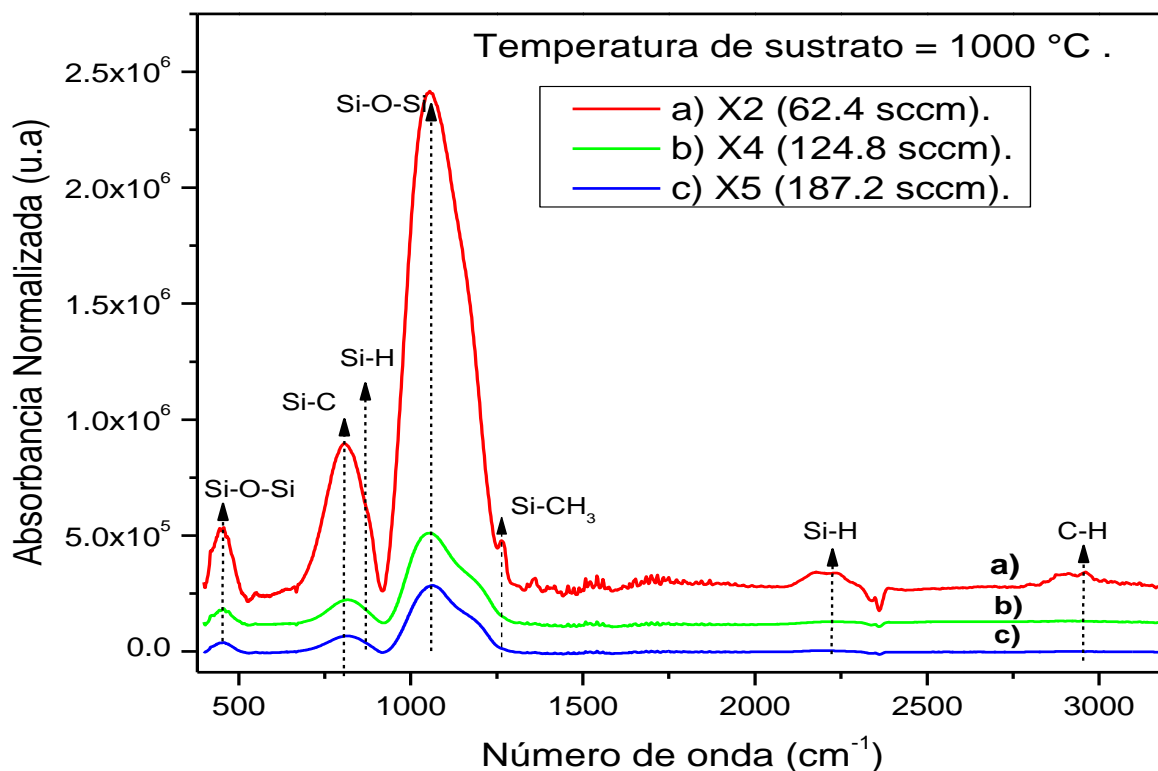


Figura 42.- Espectros FTIR de películas crecidas a diferentes flujos de H_2 : 64.2, 124.8 y 187.2 (sccm) y temperatura constante de 1000 °C.

Podemos notar la presencia de 3 picos principales alrededor de, 450 cm^{-1} , 800 cm^{-1} y 1038 cm^{-1} atribuidos a enlaces, rocking Si – O – Si, stretching Si – C y antisymmetric stretching Si – O – Si, respectivamente [33, 48, 49]. Además, debido a la presencia de hidrógeno en la cámara de reacción, enlaces Si-H y modos de vibración Si-CH₃ son detectados en aproximadamente 880 cm^{-1} y 1266 cm^{-1} [49-51]. Por otro lado, a longitudes de onda más altas, también se observan bandas de absorción relacionadas con hidrógeno principalmente, modos stretching asociados a enlaces Si-H y C-H, localizados en aproximadamente 2176 cm^{-1} y $2850\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$. [33],[49-51]. Sin embargo, estos modos de vibración solo se presentan en la muestra depositada a un flujo de hidrógeno de 62.4 sccm (muestra X2).

A modo de resumen en la tabla 6, se listan los enlaces según el flujo de hidrógeno usado durante el depósito.

Tabla 6.- posición de los picos característicos y tipo de vibración de las muestras crecidas en flujos de H₂ desde 64.2, 124.8 y 187.2 sccm, manteniendo temperatura de sustrato a 1000 °C.

Tipo de vibración	Posición de picos principales de las películas SiC _x O _y (cm ⁻¹).			Referencia
	62.4 sccm Muestra(x2)	124.8 sccm Muestra (x4)	187.2 sccm Muestra (x5)	
Si-O-Si, rocking	447	447	447	[33, 49]
Si-C, stretching	801	799	798	[33, 49]
Si-H, bending	880	880	880	[49, 50]
Si-O-Si, antisymmetric stretching	1038	1038	1038	[33, 48, 49]
Si-CH ₃ , bending	1266	-----	-----	[49, 51]
Si-H, stretching	2179	-----	-----	[49, 50]
C-H, stretching	2850-3000	-----	-----	[33, 49, 51]

Se puede notar que la intensa absorción de la banda Si – O – Si, decrece considerablemente cuando el flujo de hidrógeno incrementa, dicha banda ha sido atribuida por algunos autores a la variación de fase en la composición del óxido [48]. Además, como se puede ver en la figura 42, para la muestra crecida a un flujo de hidrógeno de 62.4 sccm, las bandas antisymmetric stretching y stretching asociada con los enlaces Si-O-Si y Si-C son más

intensas respecto a las bandas de las muestras crecidas a flujos más altos 124.8 y 187.2 sccm, lo que sugiere una alta formación de enlaces de carbono y oxígeno incorporado en películas de SiC_xO_y cuando el flujo de hidrógeno es bajo, tal comportamiento se piensa que es causado por la alta velocidad de reacción química causada por el hidrógeno atómico a la fuente de cuarzo que produce principalmente compuestos de SiO (g) y algunos compuestos de carbono generados por el vapor de etanol [44]. Por lo tanto, se cree que la fase SiC_xO_y coexiste dentro de una red SiO_x que tiende a una estructura similar al SiO_2 a medida que aumenta el flujo de hidrógeno, dado que la concentración de carbono disminuye notablemente de aprox. 11 % a 6 % at. tal como, se reportó en los resultados de SIMS.

A demás, el pico característico relacionado a vibraciones Si- CH_3 que se presenta en $\sim 1270 \text{ cm}^{-1}$ en la muestra deposita con flujo de 62.4 sccm (muestra X2), se caracteriza por mostrar una intensa absorción y tiende a desaparecer con forme la tasa de flujo de hidrógeno incrementa a 128.4 sccm (muestra X4) y 187.2 sccm (muestra X5), dicho modo de vibración mencionado, en conjunto con el modo stretching Si-H, relacionan y justifican el comportamiento de las bandas de absorción relacionadas a modos de estiramientos Si-C localizadas en aproximadamente 800 cm^{-1} , ya que, se ha reportado en la literatura, que enlaces Si-C exhiben un mayor carácter debido a la reticulación de los grupos terminales Si- CH_3 y Si-H [52].

Por lo tanto, la intensa luminiscencia causada en este grupo de muestras, está estrechamente relacionada a la forma en cómo se encuentran unidos los enlaces químicos, particularmente los enlaces Si-C y Si-O en las películas de SiC_xO_y .

5.4. Resultados obtenidos de AFM

A continuación, se presentan las mediciones de AFM únicamente de las muestras del grupo 1A, el cual hemos venido estudiando a lo largo de esta tesis, ver figura 42. La técnica de AFM nos permite visualizar el cambio morfológico superficial de las películas de SiC_xO_y conforme la temperatura de sustrato decrece de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$ manteniendo un flujo de hidrógeno constante.

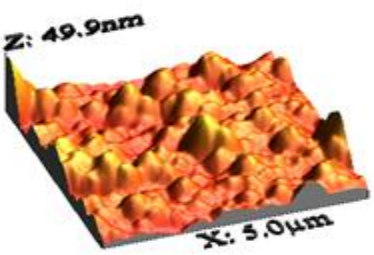
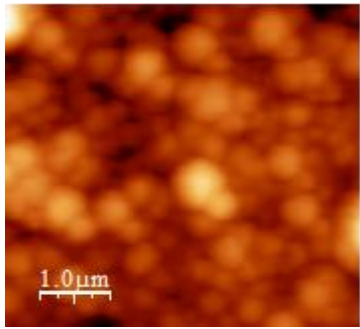
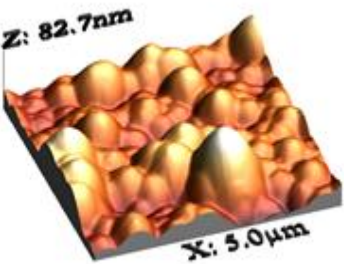
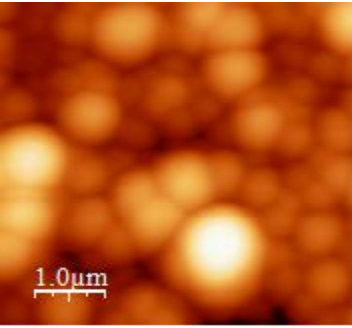
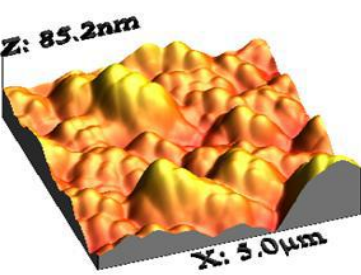
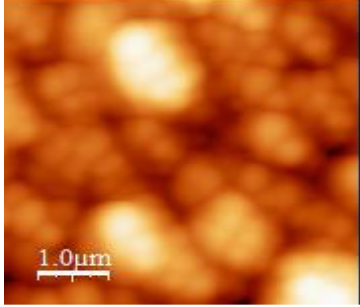
Muestras (grupo 1A)		
<p>X2</p> <p>Dfs = 2 mm ($1000\text{ }^\circ\text{C}$)</p> <p>Flujo de H_2 = 62.4 sccm.</p> <p>RMS por AFM = 14.51 nm</p>		
<p>Y2</p> <p>Dfs = 3 mm ($900\text{ }^\circ\text{C}$)</p> <p>Flujo de H_2 = 62.4 sccm.</p> <p>RMS por AFM = 13.35 nm</p>		
<p>Z2</p> <p>Dfs = 2 mm ($800\text{ }^\circ\text{C}$)</p> <p>Flujo de H_2 = 62.4 sccm.</p> <p>RMS por AFM = 6.01 nm</p>		

Figura 43. - Resultados de AFM de películas de SiC_xO_y crecidas con diferentes condiciones de crecimiento usando fuente de cuarzo.

Podemos señalar en este caso que los resultados de AFM nos muestran la morfología de las películas. Sin embargo, no es posible apreciar una diferencia importante entre estas muestras.

Las mediciones de AFM permitieron conocer los coeficientes de rugosidad en las películas dando valores de 14.51 nm (1000 °C), 13.35 nm (900 °C) y 6.01 nm (800 °C). Con estos valores se logró concluir que las películas crecidas a temperaturas más altas (1000 °C) tienden a ser más rugosas respecto a temperaturas más bajas.

Conclusiones generales

Se fabricaron películas de oxycarburo de silicio (SiC_xO_y) a distintas temperaturas de sustrato y diferentes flujos de hidrógeno mediante la técnica HFCVD. Se eligieron únicamente algunas muestras representativas a las cuales se realizaron estudios de composición atómica (SIMS), fotoluminiscencia (FL), espectroscopia infrarroja (FTIR) y morfología (AFM) para obtener información básica sobre las características de las mismas

Las mediciones de SIMS, ayudaron a determinar los distintos niveles de concentración de Si, C, H y un aproximado de O, presentes en las muestras de SiC_xO_y , gracias a los resultados obtenidos por SIMS, se logró corroborar que efectivamente las películas de SiC_xO_y estudiadas en este trabajo de tesis, se ven influenciadas por pequeños porcentajes atómicos de carbono e hidrógeno, cuando estas son depositadas bajo ciertas condiciones de depósito.

Las mediciones de FL mostraron espectros amplios de 1.8 a 3.3 eV con un máximo centrado entre 2.8 y 3.0 eV, obteniéndose la mayor emisión para aquellas muestra que fueron crecidas considerando un flujo de hidrógeno de 62.4 sccm, pertenecientes al conjunto de muestras etiquetadas como (grupo 1A). La deconvolución realizada a las muestras del grupo 1A, mostró que la intensa emisión fotoluminiscente se ve afectada por la temperatura de crecimiento (temperatura de sustrato) principalmente porque beneficia la formación de defectos tales como; vacantes de oxígeno relacionadas con silicio (Si-NOVs) y centros de deficiencia de oxígeno relacionados con silicio (Si-ODCs) en crecimientos a altas temperaturas (1000 °C), defectos (Si-NOVS) también tomaron importancia en la muestra crecida a (800 °C), aunque, la intensidad de tales defectos luminiscentes se redujo notablemente para la muestra crecida a 900 °C, ocasionando que la fotoluminiscencia de igual manera decreciera respecto de las muestras crecidas a 800 °C y 1000 °C. Adicionalmente, se obtuvieron mediciones de FL a un segundo grupo de muestras etiquetadas como (grupo 1B), en donde las condiciones de crecimiento fueron en función del flujo de hidrógeno, dentro de ambos grupos estudiados prevaleció una muestra en común etiquetada como (X2) cuyas características de depósito se consideró un flujo de hidrógeno bajo (62.4) y una temperatura de sustrato de 1000 °C y como era de esperarse fue la muestra que más sobresalió en cuanto a intensidad en ambos grupos, la deconvolucion realizada al grupo 1B,

ayudo a comprender que el flujo de hidrogeno (62.4 sccm) juega un papel muy importante en la intensidad fotoluminiscente en películas SiC_xO_y .

Los espectros de FTIR mostraron tres bandas características al oxycarburo de silicio ubicadas en 453, 816 y 1066 cm^{-1} correspondientes a modos de vibración, rocking Si-O-Si, stretching Si-C y antisymmetric stretching Si-O-Si, en ambos grupos de muestras. Las bandas de absorción del grupo 1A, mostraron que la intensidad de la respuesta de fotoluminiscencia puede ser originada a partir de la forma en cómo se encuentran ordenados los enlaces Si-C ubicados en 800 cm^{-1} en las películas de SiC_xO_y .

Además, también se propuso que la respuesta de fotoluminiscencia puede estar estrechamente relacionada con la reconstrucción de enlaces químicos, particularmente el aumento en la concentración de enlaces Si-O, formados a partir de la ruptura de enlaces Si-H después de experimentar el proceso de crecimiento a alta temperatura (1000 °C).

Por otra parte, las bandas de absorción del conjunto de muestras del grupo 1B, se caracterizaron por mostrar un comportamiento muy similar a su espectro de fotoluminiscencia correspondiente, se pudo identificar que crecimientos con flujos de 124 a 187 sccm generó un espectro IR, similar al dióxido de silicio (SiO_x) mostrando únicamente tres bandas características ubicadas en 457, 800 y 1038 cm^{-1} , asociadas a vibraciones rocking, bending y stretching, respectivamente. Sin bandas asociadas al hidrogeno como fue el caso del grupo 1A, lo cual tiene coherencia dado que, la concentración atómica de carbono en las películas de SiC_xO_y se redujo considerablemente cuando el flujo de hidrogeno incremento, ocasionando que las muestras depositadas a dichos flujos adoptarán características muy similares a un dióxido de silicio no estequiométrico.

Finalmente, en las mediciones de AFM se presentaron las diferentes morfologías formadas en la superficie de las películas de SiC_xO_y , con estos resultados se pudo identificar que las películas obtenidas por la técnica HFCVD se vuelven más rugosas cuando se depositan a altas temperaturas de crecimiento.

Trabajo a Futuro

Los resultados descritos en el presente trabajo de Tesis han demostrado el potencial del oxycarburo de silicio, principalmente la intensa emisión fotoluminiscente que éste puede presentar cuando se experimentan crecimientos manipulando condiciones de depósito propias de la técnica HFCVD. Sin embargo, aún hay mucho por hacer para poder llegar a la fabricación de un dispositivo electroluminiscente teniendo al oxycarburo de silicio como capa activa que pueda ser utilizado para aplicaciones optoelectrónicas.

Rescatando los resultados alcanzados en este trabajo de tesis, algunas de las perspectivas que se pretenden realizar a largo plazo son las siguientes:

- Sintetizar y caracterizar películas de oxycarburo de silicio considerando flujos de hidrógeno menores a (62.4 sccm) ya que fueron los que presentaron mejores características en fotoluminiscencia.
- Realizar una comparativa de muestras de oxycarburo de silicio en función de la temperatura de depósito tomando un mayor número de muestras principalmente entre 800 y 1000 °C, buscando obtener una idea más clara sobre la influencia del carbono incorporado en la película.
- Estudiar las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de películas de oxycarburo de silicio obtenidas por técnica HFCVD, sometidas a tratamientos térmicos.
- Modular el rango de emisión en películas de SiC_xO_y desde el azul-rojo del espectro visible mediante crecimientos térmicos a distintas temperaturas con diferentes ambientes como hidrógeno, oxígeno y nitrógeno .
- Aprovechar las propiedades luminiscentes que presentan las películas de SiC_xO_y para la fabricación de un dispositivo electroluminiscente.

Bibliografía.

- [1] J. Balenzategui, “Tecnología de células solares de silicio cristalino,” p. 50, 2008.
- [2] B. Hoefflinger, “Chips 2020,” *Chips 2020 A Guid. to Futur. Nanoelectron.*, pp. 161–174, 2012.
- [3] A. Santiago, M. Vázquez, E. Christian, and B. Álvarez, “Retos Sobre el Modelado del Transistor de Compuerta Flotante de Múltiples Entradas en Circuitos Integrados,” *ReCIBE*, vol. 1, no. 1, pp. 3–3, 2012.
- [4] L. T. Canham, “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 10, pp. 1046–1048, 1990.
- [5] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, “Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon,” *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 15, pp. 11024–11036, 1993.
- [6] M. I. Strashnikova, V. L. Voznyĭ, V. Y. Reznichenko, and V. Y. Gaivoronskiĭ, “Optical properties of porous silicon,” *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 93, no. 2, pp. 363–371, 2001.
- [7] A. Coyopol, M. A. Cardona, T. D. Becerril, L. Licea Jimenez, and A. M. Sánchez, “Silicon excess and thermal annealing effects on structural and optical properties of co-sputtered SRO films,” *J. Lumin.*, vol. 176, pp. 40–46, 2016.
- [8] K. Bi, Y. Liu, K. Liu, J. Jiang, and W. Peng, “Density improvement of silicon nanocrystals embedded in silicon carbide matrix deposited by hot-wire CVD,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 228, pp. 148–153, 2013.
- [9] A. V. Vasin et al., “The effect of deposition processing on structural and luminescent properties of a-SiOC:H thin films fabricated by RF-magnetron sputtering,” *J. Lumin.*, vol. 191, pp. 102–106, 2017.
- [10] M. Sopt and M. Sopt, “Monografías del SOPT: Tecnología de Semiconductores GaN y SiC,” *Sist. Obs. y Prospect. Tecnológica*, 2011.
- [11] V. Nikas et al., “The origin of white luminescence from silicon oxycarbide thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 6, Oct. 2014.
- [12] Y.-H. Pai and G.-R. Lin, “Spatially confined synthesis of SiO_x nano-rod with size-controlled Si quantum dots in nano-porous anodic aluminum oxide membrane,” *Opt. Express*, vol. 19, no. 2, p. 896, 2011.
- [13] D. Song et al., “Evolution of Si (and SiC) nanocrystal precipitation in SiC matrix,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 12, pp. 3824–3830, 2008.
- [14] J. Barbé et al., “Silicon nanocrystals on amorphous silicon carbide alloy thin films: Control of film properties and nanocrystals growth,” *Thin Solid Films*, vol. 522, pp. 136–144, 2012.
- [15] A. Coyopol, G. G. Salgado, T. Díaz, and E. R. H. Juárez, “Propiedades

fotoluminiscentes de películas de SiO_x crecidas por la técnica HFCVD,” *Superf. y vacío*, vol. 23, pp. 147–152, 2010.

- [16] Antonio Coyopol, “DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN SISTEMA CVD ASISTIDO POR FILAMENTO CALIENTE (HFCVD).,” puebla, 2012.
- [17] “silicio,” <http://solete.nichese.com/silicio.html>. .
- [18] D. A. Neamen et al., *Semiconductor Physics and Devices McGraw-Hill Higher-Education Library of Congress Cataloging-in-Publication Data*. 2003.
- [19] U. De Las and P. De Gran, “Fundamentos de dispositivos electrónicos.”
- [20] J. Wang et al., “Multidimensional quantum entanglement with large-scale integrated optics,” *Science* (80-.), vol. 360, no. 6386, pp. 285–291, 2018.
- [21] S. Silvestre, *Optoelectrónica, Fotónica Y Sensores*, TechPedia. 2016.
- [22] A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, “The structural and luminescence properties of porous silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 3, pp. 909–965, 1997.
- [23] V. Kochergin And H. Föll, *Porous Semiconductors: Optical Properties and Applications*, Springer-V. London, 2009.
- [24] A. Uhlir, “Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon,” *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 35, no. 2, pp. 333–347, 1956.
- [25] K. Imai and H. Unno, “FIPQS (Full - - Isolation by Porous Oxidized - Silicon) - Technology and Its Application to LS!’s,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-31, no. 3, pp. 297–302, 1984.
- [26] I. T. S. Applications and I. N. Silicon-on-insulator, “G. BOMCHIL, A. HALIMAOUI CLnrre,” vol. 42, pp. 604–613, 1988.
- [27] G. Bomchil, A. Halimaoui, and R. Herino, “Porous silicon: The material and its applications to SOI technologies,” *Microelectron. Eng.*, vol. 8, no. 3–4, pp. 293–310, 1988.
- [28] A. A. Gonzalez-Fernandez, “Estudio de Electroluminiscencia en SRO,” p. 86, 2009.
- [29] L. Acquaroli, “Propiedades ópticas de silicio poroso nanoestructurado,” p. 184, 2011.
- [30] S. Bertel Hoyos, “Preparación y Estudio Morfológico y Espectroscópico del Silicio Poroso para su uso como Sustrato en el Crecimiento de Hidroxiapatita,” *Universidad Nacional de Colombia*, 2015.
- [31] A. D. José Emanuel, “ESTUDIO DE LA FABRICACIÓN DE SILICIO POROSO Y DESARROLLO DE ESTRUCTURAS MULTICAPA,” *Universidad Autónoma de San Luis Potosí*, 2018.
- [32] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, “Porous silicon: A quantum sponge structure for silicon based optoelectronics,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 38, no. 1, pp. 1–126, 2000.

- [33] S. Gallis, V. Nikas, and A. E. Kaloyeros, "Silicon Oxycarbide Thin films and Nanostructures: Synthesis, Properties and Applications," *Mod. Technol. Creat. Thin-film Syst. Coatings*, no. May, 2017.
- [34] S. Gallis, V. Nikas, H. Suhag, M. Huang, and A. E. Kaloyeros, "White light emission from amorphous silicon oxycarbide (a-SiC_xO_y) thin films: Role of composition and postdeposition annealing," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 8, pp. 1–4, 2010.
- [35] C. Chandra and J. Kim, "Silicon oxycarbide produced from silicone oil for high-performance anode material in sodium ion batteries," *Chem. Eng. J.*, vol. 338, no. November 2017, pp. 126–136, 2018.
- [36] M. . C. R.S Juan Ramon, Y. Matsumoto, "FOTÓNICA DEL SILICIO," *Avance y Perspectiva*, 2019. [Online]. Available: <https://avanceyperspectiva.cinvestav.mx/fotonica-del-silicio/>.
- [37] K. Dohnalová, T. Gregorkiewicz, and K. Kůsová, "Silicon quantum dots: Surface matters," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, no. 17, 2014.
- [38] O. Cortazar Martínez, "Caracterización de Nanocristales de Silicio Obtenidos a Temperatura Ambiente," *Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica*, 2015.
- [39] "UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS BASE Bajo la dirección de los doctores Francisco Javier Pérez Trujillo," 2013.
- [40] Víctor Alejandro Arellano Reyes, "Introducción a la ciencia y tecnología de recubrimientos: CVD," *UNIVERSIDAD VERACRUZANA*, 2014.
- [41] "Tema 4: Metodos de Sintesis en Fase de Vapor." [Online]. Available: <http://prof.usb.ve/hreveren/Tema4.htm>.
- [42] K. Kabashi, *DIAMOND FILMS*, First edit. AMSTERDAM,USA,TOKIO,OXKORD,UK, 2005.
- [43] H. S. Nalwa, *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials*. Los angeles, California, USA, 2001.
- [44] A. Coyopol et al., "Strong white light emission from SiC_xO_y films grown by HFCVD technique," *Opt. Mater. (Amst)*, no. November, 2019.
- [45] D. A. Marco Antonio, "IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA HFCVD PARA LA OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DIELECTRICAS LUMINISCENTES DE SiOC," 2016.
- [46] L. F. Francisco, "Espectrometría de masas de iones secundarios: aportaciones a la técnica y caracterización de capas finas de a-C:H y de a-Si:H," 2009.
- [47] Y. Ding and H. Shirai, "White light emission from silicon oxycarbide films prepared by using atmospheric pressure microplasma jet," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 4, 2009.

- [48] L. B. Ma, A. L. Ji, C. Liu, Y. Q. Wang, and Z. X. Cao, "Low temperature growth of amorphous Si nanoparticles in oxide matrix for efficient visible photoluminescence," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 22, no. 6, pp. 2654–2657, 2004.
- [49] W. Niemiec, P. Szczygieł, P. Jeleń, and M. Handke, "IR investigation on silicon oxycarbide structure obtained from precursors with 1:1 silicon to carbon atoms ratio and various carbon atoms distribution," *J. Mol. Struct.*, vol. 1164, pp. 217–226, Jul. 2018.
- [50] J. Song et al., "Effect of nitrogen doping on the photoluminescence of amorphous silicon oxycarbide films," *Micromachines*, vol. 10, no. 10, 2019.
- [51] C. Y. Kim, H. S. Lee, C. K. Choi, Y. H. Yu, R. Navamathavan, and H. J. Lee, "Method of sealing pores in porous low-k SiOC(-H) films fabricated using plasma-assisted atomic layer deposition," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 62, no. 8, pp. 1143–1149, 2013.
- [52] R. Yao et al., "Blue photoluminescence from continuous freestanding β -SiC/SiO_xCy/C-free nanocomposite films with polycarbosilane (PCS) precursor," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 33, no. 4, pp. 635–642, 2011.