



BUAP

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA ELECTRÓNICA

**“ESTUDIO ÓPTICO-ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DE SiC_xO_y SOMETIDAS A
TRATAMIENTOS TÉRMICOS”**

**TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO DE:
LICENCIATURA EN ELECTRÓNICA**

PRESENTA:

Juan Carlos Pérez Trinidad

DIRECTORES DE TESIS

Dr. Antonio Coyopol Solís

Dr. Marco Antonio Vásquez Agustín

Enero 2021

DEDICATORIA

A mis padres, Margarita Trinidad González y Edwin Pérez Bañuelos. A mis hermanos, Mariela Pérez Trinidad y Edwin Pérez Trinidad. A toda mi familia, mis tíos, primos, sobrina y a mi novia. Y a todas y cada una de las personas que me han apoyado día con día a lo largo estos años de formación y el transcurso de mi carrera universitaria por cada una de las veces que me brindaron su apoyo en los momentos necesarios, ya que sin ellos hubiese sido más difícil haberlo logrado...

ÍNDICE

GLOSARIO DE ABREVIACIONES.....	iii
AGRADECIMIENTOS	v
INTRODUCCIÓN.....	1
JUSTIFICACIÓN.....	4
OBJETIVOS	5
CAPÍTULO I: ESTADO DEL ARTE	6
1.1.Silicio.....	6
1.1.1. Propiedades.....	7
1.1.2. Semiconductores de banda directa e indirecta	7
1.1.3. Propiedades fotoluminiscentes del silicio.....	11
1.2.Mecanismos que dan efecto a la fotoluminiscencia.....	14
1.2.1. Efecto de confinamiento cuántico	14
1.2.2. Defectos radiativos y no radiativos	17
1.3.Tratamiento térmico en películas de SiC _x O _y	20
CAPÍTULO II: TÉCNICA HFCVD Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN..	26
2.1. Técnica CVD.....	26
2.2. Sistema HFCVD.....	27
2.2.1. Mecanismo de depósito de películas SiC _x O _y a través de la técnica HFCVD	31
2.3. Técnicas de caracterización	32
2.3.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	32
2.3.2. Fotoluminiscencia (FL)	34
CAPÍTULO III: CONDICIONES EXPERIMENTALES	36
3.1. Preparación de sustratos para el depósito de películas SiC _x O _y	36
3.2. Condiciones experimentales para el depósito de películas SiC _x O _y	38
3.3. Procedimiento experimental para el depósito de películas SiC _x O _y	40
3.3.1. Purgado del Sistema HFCVD	41

3.4.Procedimiento para realizar Tratamientos térmicos.....	42
3.4.1. Tratamientos térmicos a películas SiC_xO_y en H_2	43
3.4.2. Tratamientos térmicos a películas SiC_xO_y en N_2 y O_2	44
3.5. Especificaciones de los equipos utilizados en las técnicas de caracterización...	46
CAPÍTULO IV: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	48
4.1. Análisis de muestras sin tratamiento térmico.....	48
4.2. Análisis de muestras con tratamiento térmico en H_2	53
4.3. Análisis de muestras con tratamiento térmico en N_2	59
4.4. Análisis de muestras con tratamiento térmico en O_2	66
CONCLUSIONES	74
TRABAJO FUTURO	76
BIBLIOGRAFÍA	77

GLOSARIO DE ABREVIACIONES

Glosario de abreviaciones

SiC_xO_y	Oxicarburo de Silicio.
SP	Silicio Poroso.
SiN_x	Nitruros Ricos en Silicio.
SiO_x	Óxidos de Silicio no Estequiométrico.
SRO	Óxidos Ricos en Silicio.
SiN_xO_y	Oxinitruros Ricos en Silicio.
SRC	Carburos Ricos en Silicio.
SiO₂	Dióxido de Silicio.
H₂	Hidrógeno molecular.
H°	Hidrógeno atómico.
CVD	Depósito químico en fase vapor (Chemical Vapor Deposition).
PVD	Depósito físico en fase vapor (Physical Vapor Deposition).
VHF-PCVD	Depósito químico en fase vapor asistido por plasma de muy alta frecuencia (Very High Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition).
TCVD	Depósito químico en fase vapor activado térmicamente (Thermal Chemical Vapor Deposition).
PECVD	Depósito químico en fase vapor asistido por plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).
LPCVD	Depósito químico en fase vapor a baja presión (Low Pressure Chemical Vapor Deposition).
HFCVD	Depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (Hot Filament Chemical Vapor Deposition).
HW-CVD	Depósito químico en fase vapor asistido por alambre caliente (Hot Wire Chemical Vapor Deposition).
CMOS	Semiconductor complementario de óxido metálico (Complementary Metal-Oxide).
SiH₄	Silano.
CH₄	Metano.
NO₂	Dióxido de Nitrógeno.
C₂H₅OH	Etanol.
Dff	Distancia entre fuente-filamento.
Dfs	Distancia entre filamento-substrato.
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.
FL	Fotoluminiscencia.
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.
TEM	Microscopio Electrónico de Transmisión (Transmission Electron Microscopy).
RTA	Horno de Tratamiento Térmico Rápido (Rapid Thermal Annealing).
WOBs	Enlace de oxígeno débil (Weak Oxygen Bond).
ODC	Centros de deficiencia de oxígeno (Oxygen Deficiency Centers).
NOVs	Vacancias de oxígeno neutral (Neutral Oxygen Vacancies).
NBOH	Vacantes de oxígeno no enlazado (Nonbridging Oxygen Hole Centers).
NBOHC	Centros sueltos de oxígeno no enlazados (Non-Bridging Oxygen Hole Centers).
DB	Enlaces débilmente ligados (Dangling Bonds).

nC	Nanocristales.
Band gap (E_g)	Brecha de banda prohibida.
CIDS	Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores.
FCE	Facultad de Ciencias de la Electrónica.
PSI	Libra de fuerza por pulgada cuadrada (Pounds-Force Per Square Inch).
QD's	Puntos cuánticos semiconductores (Semiconductor Quantum Dots).
QC	Confinamiento cuántico (Quantum Confinement).

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las personas que me apoyaron para poder realizar este trabajo, a los Doctores, Antonio Coyopol Solís, Marco Antonio Vásquez Agustín, Alfredo Morales Sánchez que me han brindado su apoyo, las herramientas necesarias para la realización de este trabajo, por la dedicación puesta en mí todo este tiempo, por enseñarme lo necesario, por brindarme los recursos necesarios para poder realizar satisfactoriamente este trabajo de tesis y por todo el conocimiento compartido conmigo a lo largo de estos días.

Agradezco a los miembros de mi jurado, los Doctores, Dávila Píntle José Antonio, Zamora Mejía Gregorio y Castillo López Dulce Natalia por su tiempo, atención, comentarios y sugerencias.

Agradezco al Doctor Alejandro Palma Almendra, por la confianza, el apoyo brindado a lo largo de todo este tiempo y por el conocimiento compartido en el mismo.

INTRODUCCIÓN

Actualmente el silicio es la base de la industria microelectrónica. Aun así, su uso para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos se ha limitado a celdas solares y fotodetectores. El grupo de semiconductores III-V son los materiales más utilizados para el desarrollo de dispositivos emisores de luz. Sin embargo, la tecnología de silicio está bastante desarrollada y estudiada, por lo que el uso de materiales a base de silicio podría significar ventajas importantes para el desarrollo de estos dispositivos emisores de luz. Con ello se pretende integrar en un futuro dispositivos optoelectrónicos con tecnologías desarrolladas a bajo costo, esto como una solución a la gran demanda de niveles extremos de integración que se genera con el avance de la tecnología, promoviendo una miniaturización de dispositivos microelectrónicos. Dicha integración a gran escala está llegando a su límite, provocando la formación de capacitancias parasitas las cuales reducen la velocidad de respuesta del dispositivo. Además, se presenta el calentamiento de los dispositivos ya que el consumo de potencia para su funcionamiento incrementa, provocando un aumento de temperatura en el dispositivo, esto ocasiona el calentamiento de pequeñas líneas situadas sobre el sustrato de silicio que funcionan como líneas de transmisión de información, afectando de este modo su desempeño [1, 2]. Tales problemáticas han llevado a explorar nuevas opciones para transmitir información a través de señales ópticas, en busca de eficientar la integración microelectrónica basada en silicio. El reto inicial es convertir bajo distintos tratamientos químicos o físicos al Silicio en bulto, en un material luminiscente en la región del espectro visible. Estudios previos realizados por L.T. Canham en 1990 [3], demostraron la fotoluminiscencia del silicio poroso (SP). Con dicho descubrimiento se revolucionó un nuevo campo de estudio en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos a base de silicio [2, 4]. Desafortunadamente el SP es muy inestable óptica y estructuralmente debido a la oxidación superficial que presenta al estar expuesto al medio ambiente. En base a esto, nuevas alternativas fueron sugeridas para sintetizar materiales, buscando el mismo fenómeno que da lugar a la emisión en el SP, conocido como efecto de “confinamiento cuántico” y defectos debido a la presencia de nano cristales [5, 6]. Estos fenómenos de emisión están presentes en el silicio cuando es

sintetizado en forma de nanoestructura, incluso tomando como base una matriz dieléctrica circundante en forma de película delgada. Entre las películas dieléctricas fotoluminiscentes destacan; SiN_x (Nitruros Ricos en Silicio) [9], SiO_x (Óxidos de Silicio no estequiométrico) u SRO (Óxidos Ricos en Silicio) [8–10], SiN_xO_y (Oxinitruros de Silicio) [11, 12], SRC (Carburos Ricos en Silicio) [15] y SiC_xO_y (Oxicarburo de Silicio) [14–18].

Particularmente para la obtención de películas de SiC_xO_y , existen diferentes métodos tales como; depósito de microplasma a presión atmosférica [14, 19], depósito químico en fase vapor potenciado por plasma de muy alta frecuencia (VHF-PCVD) [15, 20], depósito por pulverización catódica con magnetrón [18], depósito químico en fase vapor (CVD) [23], depósito térmico en fase vapor (TCVD) [17, 18, 22], implantación de C + en SiO_2 [25], depósito químico en fase vapor asistida por plasma (PECVD) [26], Sputtering [18], Sol-gel [27], HFCVD [28] entre los más importantes.

Con respecto a la técnica HFCVD, esta técnica posee muchas ventajas. Una de estas es la formación de precursores gaseosos a partir de una fuente sólida y no de manera directa mediante la introducción de gases reactantes como silano (SiH_4), metano (CH_4) y óxido de nitrógeno (NO_2) [24, 27]. Los cuales son de combustión peligrosa y dañina para la salud e incrementan el costo de síntesis de los materiales dieléctricos como el SRO y el SiC_xO_y . El enfoque y estudio de la emisión en películas dieléctricas con nanopartículas de silicio son objeto de estudio debido a sus propiedades y a las diversas aplicaciones hacia dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos principalmente [6]. Destacando: 1) los emisores de luz, 2) dispositivos fotodetectores y 3) su aplicación a celdas solares, lo que repercutirá en la obtención de energía a través de radiación solar y de bajo consumo de potencia, área de gran necesidad para el desarrollo de nuestro país.

En este trabajo de tesis, los precursores usados para el depósito de películas de SiC_xO_y , se encuentran en fase gaseosa, dichos precursores gaseosos se introducen en la cámara de reacción del sistema HFCVD, donde reaccionan por efecto de la temperatura para producir compuestos intermedios de carbono-oxígeno-silicio. La generación de compuestos gaseosos de carbono ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (g)) se logrará mediante el burbujeo de etanol líquido ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) con hidrógeno molecular (H_2). Para la generación de compuestos gaseosos de SiO (g), será a partir del ataque de una fuente sólida de cuarzo (SiO_2) con hidrógeno atómico (H°) generado por un filamento de tungsteno mantenido a una temperatura de $\sim 2000^\circ\text{C}$. Ambos precursores gaseosos SiO (g) y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (g) generados

por el decapado de la fuente sólida de cuarzo y la descomposición de los compuestos gaseosos de etanol respectivamente, reaccionaran en el sustrato través de procesos CVD, formando una película de Oxidocarburo de Silicio (SiC_xO_y) y posiblemente algunos otros enlaces derivados de la reacción [28].

El presente trabajo de tesis, iniciara a partir de la obtención de películas fotoluminiscentes de SiC_xO_y a través de un sistema HFCVD que se encuentra en el Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores (CIDS) de la BUAP [30]. Posteriormente las películas obtenidas serán tratadas térmicamente en atmósferas de hidrógeno, nitrógeno y oxígeno con el fin de estudiar los cambios en su emisión fotoluminiscente y enlaces moleculares. Cabe señalar que el desarrollo de esta tesis generara información de interés para la comunidad científica, debido a la obtención de fotoluminiscencia en la región visible adecuada para la posible fabricación de dispositivos emisores de luz basados en silicio y la realización de un estudio a SiC_xO_y a través de tratamientos térmicos.

JUSTIFICACIÓN

Debido a la importancia de los materiales semiconductores para la fabricación de dispositivos emisores de luz, principalmente la capa activa. Es de suma importancia conocer las propiedades ópticas y estructurales de ésta para el desarrollo de dispositivos emisores de luz basados en silicio. Este tema ha sido de gran interés para la comunidad científica, lo que ha ocasionado que diferentes centros de investigación realicen trabajos enfocados en la búsqueda de un material con buenas propiedades luminiscentes que podrían integrarse con la tecnología CMOS que se encuentra bastante desarrollada. Como resultado de los trabajos de investigación, se tienen algunos materiales como el SP, Oxinitruro de Silicio, Nitruro Rico en Silicio, Oxido de Silicio no Estequiométrico u Oxido Rico en Silicio y el Oxicarburo de Silicio.

En el centro de investigación donde se desarrolló este trabajo de tesis, se ha reportado el proceso de obtención de películas SiC_xO_y por HFCVD [28]. Sin embargo, no se conocen cuáles son las propiedades de las películas sometidas a tratamientos térmicos bajo diferente temperatura y atmosfera. Por lo tanto, en este trabajo de tesis se propone depositar películas de SiC_xO_y por HFCVD y posteriormente someterlas a tratamientos térmicos bajo diferentes atmosferas (N_2 , H_2 y O_2). Esto con el fin de estudiar los cambios en la fotoluminiscencia en las películas de SiC_xO_y antes y después del tratamiento térmico. Este trabajo es muy importante porque conduciría en un futuro no muy lejano a la fabricación de dispositivos emisores usando como capa activa el SiC_xO_y .

OBJETIVOS

- **General**

Estudiar las propiedades ópticas y estructurales de las películas de SiC_xO_y sometidas a tratamientos térmicos en diferentes atmosferas (N_2 , H_2 y O_2).

- **Específicos**

- Realizar depósitos de SiC_xO_y , a través de la técnica de HFCVD sobre substratos de Silicio.
- Realizar tratamientos térmicos en atmosfera de H_2 a temperaturas de 700, 900 y 1000 °C, durante 10 minutos.
- Realizar tratamientos térmicos en atmosfera de N_2 a temperaturas de 300, 700 y 900 °C, durante 10 minutos.
- Realizar tratamientos térmicos en atmosfera de O_2 a temperaturas de 500, 600 y 700 °C, durante 10 minutos.
- Caracterizar las películas obtenidas de SiC_xO_y mediante FTIR y FL.

CAPÍTULO I

ESTADO DEL ARTE

1.1. Silicio

El silicio es uno de los elementos químicos, su símbolo es "Si", pertenece al grupo 14 o IVA de la tabla periódica. Por su abundancia (2.57×10^5 ppm.) es el segundo elemento que más se encuentra en la corteza terrestre después del oxígeno (4.95×10^5 ppm). Este material compone alrededor del 20% de la corteza terrestre. Forma parte, en la tabla periódica, de la familia del carbono, pero, a diferencia de éste, no se lo encuentra en la naturaleza en estado puro sino, generalmente, combinado con oxígeno en su mayoría formando **óxidos de Si** (SiO_2 , dióxido de silicio) y **silicatos**.

El **silicio cristalino**, es pieza clave para el desarrollo de la industria microelectrónica y fotovoltaica. Este presenta un aspecto metalizado y es de difícil dilución, es atacado por ácidos como el fluorhídrico, nítrico y combinaciones de estos. Es un material muy duro.

El silicio amorfo es un polvo de tipo grisáceo, más activo químicamente que la gran variedad cristalina.

El Si es un semiconductor, sustenta la industria de la microelectrónica, la revolución de la informática, la era de la información y otras áreas de rápido crecimiento revolucionadas por la electrónica moderna. Actualmente el silicio es un elemento muy importante en numerosos procesos industriales. Por sus propiedades semiconductoras se usa en la fabricación de transistores, celdas solares y todo tipo de dispositivos semiconductores [31].

1.1.1. Propiedades

El silicio tiene número atómico 14, lo cual significa que un átomo de Si aislado tiene 14 protones (partículas cargadas positivamente) en su núcleo y 14 electrones (partículas cargadas negativamente) orbitando alrededor de él. Diez de los 14 electrones están, estrechamente, ligados al núcleo y tienen menos importancia para las uniones químicas con otros elementos. Los cuatro electrones restantes determinan cómo los átomos de silicio se organizan entre sí para formar el material de silicio sólido como se muestra en la figura 1.1. Debido a que en ocasiones el silicio actúa como aislante y si se lo excita actúa como un conductor, se le denomina material “semiconductor”. En relación a sus propiedades químicas el Si en su forma cristalina es un material muy duro (6.5 en la escala de Mohs), su punto de fusión es 1687 K y el de ebullición es 3173 K [31]. El silicio en estado puro puede presentarse en forma cristalina o amorfa. Se denomina cristalina cuando existe un orden en la disposición de los átomos que, dependiendo del alcance de este orden [32], se denomina microcristalino, policristalino y monocristalino, presenta un brillo metálico y color grisáceo.

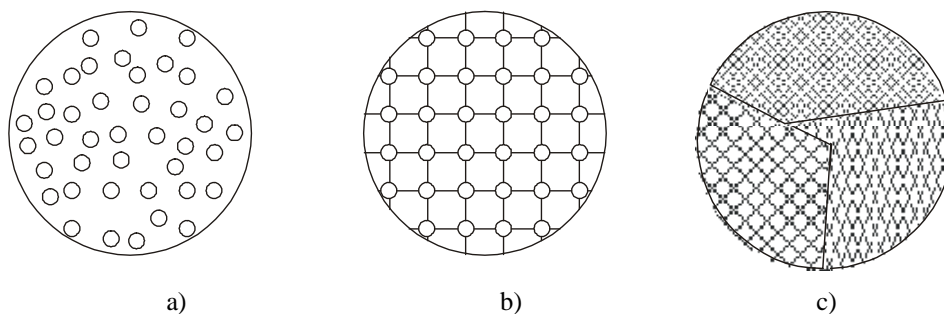


Figura 1.1. Esquema de la estructura. a) Material amorfo b) Material cristalino c) Material policristalino [32].

En cuanto a sus características ópticas transmite más del 95% de las longitudes de onda del espectro de radiación infrarroja.

1.1.2. Semiconductores de banda directa e indirecta

La absorción óptica de la luz incidente depende de la longitud de onda de los fotones de excitación, es decir su energía. La absorción del material depende de la longitud de onda incidente y de su coeficiente de absorción. La ecuación 1.1 muestra la

dependencia teórica del coeficiente de absorción (α) para un semiconductor de banda directa.

$$\alpha = A(\hbar\omega - E_g)^p = A\left(\frac{hc}{\lambda} - E_g\right)^p \quad (1.1)$$

En donde A y p son parámetros característicos del material, $\hbar\omega$ es la energía del fotón del láser, y E_g es la energía de la banda prohibida de la estructura. En donde se observa que la absorción es proporcional a la diferencia entre la energía del fotón absorbida y el ancho de banda prohibida.

La absorción de un material también se puede calcular de la ecuación 1.2, la cual se aplica a semiconductores de banda directa e indirecta. Aquí C es una constante, n_i y n_f son las densidades de estados inicial y final, respectivamente y P_{if} es la probabilidad de una transición del estado inicial al estado final [33].

$$\alpha = C \sum n_i n_f P_{if} \quad (1.2)$$

Por otro lado, la fotoluminiscencia es proporcional al número de pares electrón-hueco creados y para que la FL sea efectiva, $\alpha(\hbar\omega_{exc})$ debe tener un valor alto. Esto es cuando $\hbar\omega_{exc} > E_g$, es decir para energías de excitación mayores que la banda prohibida del material. Usualmente $\hbar\omega_{exc}$ es más grande que E_g y por consiguiente los portadores tienen un exceso de energía cinética considerablemente mayor que la energía térmica promedio de la red. Los portadores fotoexcitados tienden a alcanzar un equilibrio térmico con la red, proceso conocido como *termalización*, y consecuentemente se relajan hasta el borde de la banda perdiendo el exceso de energía cinética.

Los procesos que contribuyen a la termalización son las interacciones portador-portador, y las portador-fonón. El tiempo de la interacción portador-fonón puede variar 0.1 picosegundos (ps) hasta decenas de picosegundos. Los tiempos de la interacción portador-portador dependen de la densidad de portadores. A altas densidades los portadores termalizan en tiempos cortos, del orden de *femtosegundos* (10^{-15} s).

En general los fotones de energía más alta que el mínimo de la banda de conducción causan que varios fonones sean creados antes que la luminiscencia ocurra. De

la misma manera, una baja energía de excitación induce pocas emisiones de fonones. Si la energía de excitación es menor que la diferencia de energía entre el estado base y un primer estado excitado, no existirá absorción óptica y tampoco emisión de fotones.

La absorción óptica en bandas directas e indirectas se muestra en la figura 1.2. En la recombinación directa (figura 1.2 (a)) un electrón de la banda de conducción y un hueco de la banda de valencia se recombinan sin la participación de ningún estado intermedio. Puesto que en dicha transición se debe conservar la cantidad de movimiento los vectores \vec{k} satisfacen la relación 1.3 [30, 31].

$$\vec{k}_{electron} + \vec{k}_{hueco} = 0 \quad (1.3)$$

Los semiconductores en los cuales el mínimo de la banda de conducción coincide verticalmente con el máximo de la banda de valencia como es el caso del GaAs, se les conoce como semiconductores de banda directa. Este tipo de semiconductores permiten una transición directa de electrones de la banda de conducción a la de banda de valencia, por lo cual, pueden liberar su exceso de energía en forma de luz. La figura 1.2 (a) muestra el diagrama de bandas para un cristal real de GaAs, el cual es un semiconductor de banda directa.

Para un material de banda indirecta (Figura 1.2 (b)) la conservación del momentum se conserva vía la interacción de un fonón, como establece la relación 1.4:

$$\vec{k}_{electron} + \vec{k}_{hueco} + \vec{k}_{fonon} = 0 \quad (1.4)$$

Los semiconductores en los cuales el mínimo de la banda de conducción no coincide verticalmente con el máximo de la banda de valencia (como es el caso del silicio), se requiere de un cambio en el momento (fonón) del cristal para llevar a cabo dicha transición; a este tipo de semiconductores se conocen como de banda indirecta. La figura 1.2 (b) muestra el diagrama de bandas para un cristal de silicio, el cual es un semiconductor de banda indirecta [32].

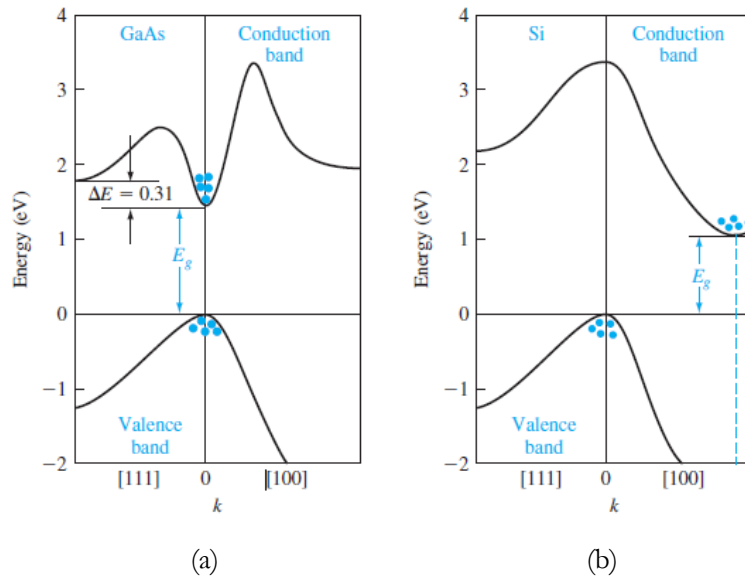


Figura 1.2. Absorción óptica o estructura de bandas directa (a) e indirecta (b) [34].

La tabla 1.1. Nos muestra la relación de las bandas prohibidas (E_g) de algunos semiconductores representativos, de banda directa e indirecta respectivamente [35].

Tabla 1.1. Banda prohibida de energía entre las bandas de valencia y de conducción. (<i>i</i> = banda indirecta; <i>d</i> = banda directa) [35]							
Cristal	Banda	E_g, eV		Cristal	Banda	E_g, eV	
		0 K	300 K			0 K	300 K
Diamante	<i>i</i>	5.4	-	HgTe*	<i>d</i>	-0.30	-
Si	<i>i</i>	1.17	1.11	PbS	<i>d</i>	0.286	0.34—0.37
Ge	<i>i</i>	0.744	0.66	PbSe	<i>i</i>	0.165	0.27
α Sn	<i>d</i>	0.00	0.00	PbTe	<i>i</i>	0.190	0.29
InSb	<i>d</i>	0.23	0.17	CdS	<i>d</i>	2.582	2.42
InAs	<i>d</i>	0.43	0.36	CdSe	<i>d</i>	1.840	1.74
InP	<i>d</i>	1.42	1.27	CdTe	<i>d</i>	1.607	1.44
GaP	<i>i</i>	2.32	2.25	ZnO	-	3.436	3.2
GaAs	<i>d</i>	1.52	1.43	ZnS	-	3.91	3.6
GaSb	<i>d</i>	0.81	0.68	SnTe	<i>d</i>	0.3	0.18
AlSb	<i>i</i>	1.65	1.6	AgCl	-	—	3.2
SiC(hex)	<i>i</i>	3.0	—	AgI	-	—	2.8
Te	<i>d</i>	0.33	—	Cu ₂ O	<i>d</i>	2.172	—
ZnSb	-	0.56	0.56	TiO ₂	-	3.03	—

* El HgTe es un semimetal; las bandas se traslapan.

Por lo que podemos observar en la tabla 1.1. Así como de la estructura de bandas de la figura 1.2 (b). El silicio es un semiconductor de banda indirecta.

1.1.3. Propiedades fotoluminiscentes del silicio

El silicio como material óptico resulta ser un material pobre. Sus propiedades ópticas no favorecen a la emisión de luz, por lo cual no puede emplearse para la fabricación de dispositivos emisores de luz. La razón de esto es que el silicio, es un semiconductor de banda indirecta [35]. Como se puede ver en la figura 1.2 (b), las propiedades optoelectrónicas del silicio no son favorables. Por lo cual, no es un material adecuado para la fabricación de dispositivos ópticos. Actualmente se sabe que bajo ciertas condiciones o características es posible sintetizar u obtener fotoluminiscencia en materiales a base de silicio. Diversos investigadores han mostrado interés en esto debido a la fotoluminiscencia presente en el SP [3] y en materiales obtenidos con nanocristales de silicio integrados, un ejemplo de esto son los Óxidos de Silicio no estequiométricos o películas de SRO [36].

Este material poroso es creado por una disolución acuosa en un electrolito basado en HF (Ácido fluorhídrico); el ácido fluorhídrico decaja lentamente al cristal de Si en una razón de un nanómetro por hora. Sin embargo, pasando una corriente eléctrica entre el ácido y el substrato de silicio podemos acelerar el proceso considerablemente, creando un arreglo de poros profundos (alambres cuánticos) que generalmente son perpendiculares a la superficie del substrato de silicio. Una propiedad que hace importante este material es la medida de los poros encontrados, que está en el orden de nanómetros, por otro lado, la profundidad de la capa porosa está en el orden de micras. Estos dos parámetros son importantes en las propiedades del SP y pueden ser modificadas variando los parámetros de crecimiento (densidad de corriente, tiempo de crecimiento, concentración de soluciones entre otros). En la figura 1.3 se muestran imágenes TEM (Transmission Electron Microscopy) de la morfología superficial y transversal de ciertas películas porosas reportadas en la literatura [37].

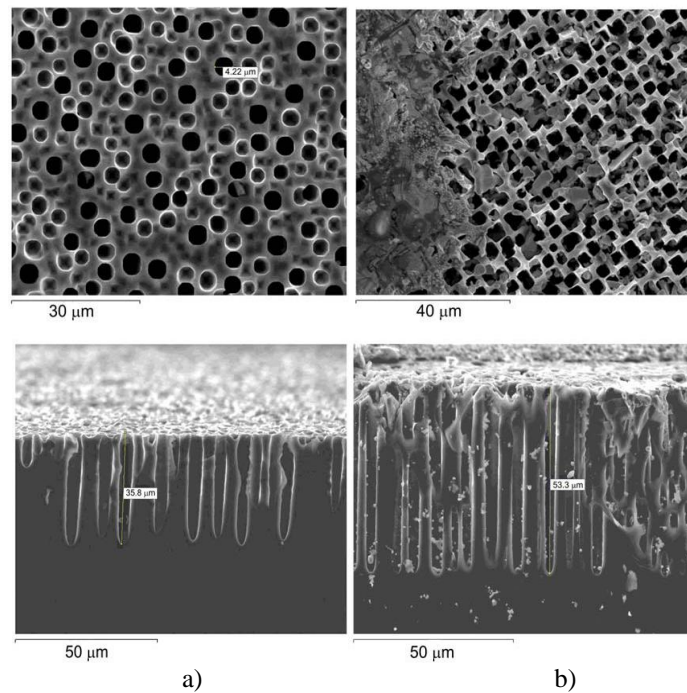


Figura 1.3. Imágenes TEM de las superficies para las muestras de silicio macroporoso en una oblea tipo-n con un tiempo de ataque de a) 75 y b) 95 min, en una concentración acuosa de HF (2.5%) [37].

La figura 1.4 muestra el espectro de fotoluminiscencia de una muestra de SP recién obtenido por ataque anódico de substratos p^- y p^+ . Ambas capas presentan una banda de fotoluminiscencia cerca del band gap del silicio cristalino [3].

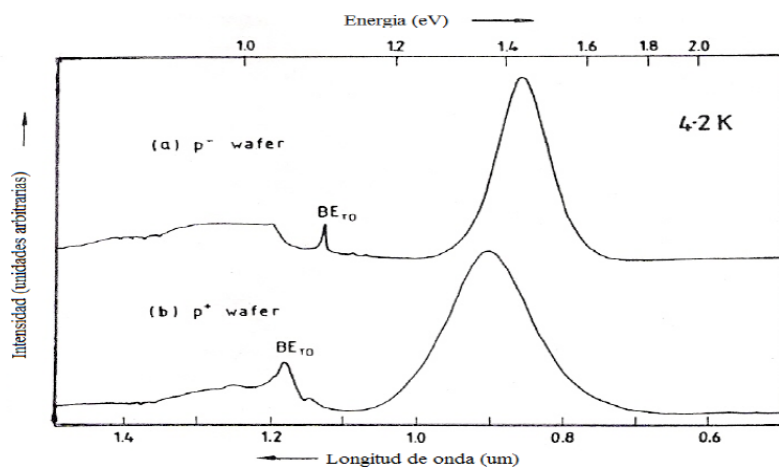


Figura 1.4. Fotoluminiscencia a baja temperatura de una oblea de silicio recién anodizada (a) 10-35 Ω -cm, tipo p^- anodizada a 20 mAcm^{-2} durante 5 minutos, en una solución de HF al 20 %. (b) 0.001 – 0.04 Ω cm, tipo p^+ , anodizada a 100 mAcm^{-2} por un 1 minuto en una solución de HF al 20 % [3].

El efecto causado sobre la fotoluminiscencia a temperatura ambiente del substrato de capa porosa p^- , de una disolución química con una concentración acuosa de HF (40 %) se muestra en la figura 1.5 [3]. La porosidad de la capa aumenta gradualmente de un 70 a 80 %, presentando cambios en su coloración pasando de un marrón oscuro a un color amarillo oro al sumergir la muestra en HF concentrado (40 %) durante un tiempo aproximado de 6 horas en un ambiente sin excitación de luz UV. La fotoluminiscencia se hace más intensa, presentando un corrimiento en la longitud de onda de la banda, del intervalo infrarrojo al visible. Dicho efecto se asocia al tamaño del filamento que cada vez se hace más pequeño conforme al ataque de HF aumenta. El comportamiento de los electrones en estos filamentos se asemeja al comportamiento de una partícula en un pozo de potencial con dimensiones nanométricas, entre más angosto sea el pozo de potencial el band gap de la nanoestructura sufrirá un incremento que se verá reflejado en el corrimiento de la banda de máxima emisión de fotoluminiscencia hacia bajas longitudes de onda [3].

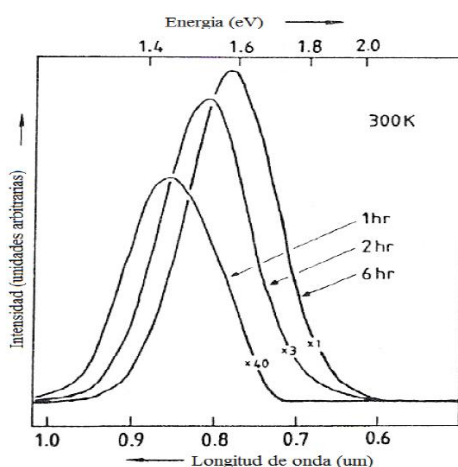


Figura 1.5. Fotoluminiscencia obtenida a temperatura ambiente de la muestra anodizada tipo p^- , después de la inmersión en una solución acuosa de HF (40%) por los tiempos indicados. El espectro fue tomado con una luz incidente de 5145 Å con 200 mW de potencia [3].

Este corrimiento en la fotoluminiscencia de películas de SP ha sido reportado por varios autores [3, 38, 39] y lo atribuyen a efectos de confinamiento cuántico, donde el diámetro del alambre es inversamente proporcional a la energía de emisión.

1.2. Mecanismos que dan efecto a la fotoluminiscencia

El primer modelo sugerido con el objetivo de explicar el efecto de fotoluminiscencia fue propuesto por L.T. Canham [3] y fue denominado el modelo de filamentos cuánticos. Sin embargo, el mecanismo que genera la emisión fotoluminiscente aún está en discusión. Existen principalmente dos teorías o mecanismos que tratan de explicar la fotoluminiscencia presente en materiales a base de silicio:

1. Teoría del efecto de confinamiento cuántico.
2. Teoría basada en defectos radiativos y no radiativos.

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

1.2.1. Efecto de confinamiento cuántico

La palabra confinar tiene varias acepciones: restringir, limitar, encerrar, privar de la libertad, detener el movimiento. Al hablar de confinamiento cuántico, se entendería que estas mismas acepciones aplican, solo que ahora sobre el llamado mundo cuántico; partículas elementales, electrones, etc. Al hablar de confinamiento cuántico debemos referirnos a nuevas leyes de la física y profundizar en cada uno de estos nuevos alcances. En base a la naturaleza ondulatoria de la materia, el movimiento de todo corpúsculo tiene asociada una propagación ondulatoria. Si el ancho del confinamiento cuántico, es decir, el espacio permitido al corpúsculo para moverse es comparable con la longitud de onda de su onda asociada, llamada onda de De Broglie, entonces aparece un fenómeno conocido como, **efecto de confinamiento cuántico**. Los entes confinados en estas dimensiones que resultan interesantes en el análisis electrónico son los llamados portadores de carga, que pueden ser electrones o huecos. Y en estos ambientes, cuando las leyes de la mecánica cuántica se hacen notables; este fenómeno altera drásticamente la mayoría de las propiedades de un sistema, altera su espectro energético, quedando anuladas las leyes clásicas para explicar su comportamiento [40].

Existe una gran familia de estructuras dentro de las heteroestructuras con dimensiones nanométricas. Lo que permite el confinamiento de electrones, uní-, bi-, o tridimensional. Estas estructuras se llaman pozos cuánticos, alambres o puntos cuánticos respectivamente. Debido a que los puntos cuánticos en semiconductores (QD's) representan nuevas propiedades ópticas y eléctricas han llevado a incrementar el interés por obtener QD y comprender los procesos nanométricos. Se piensa que a fotoluminiscencia se debe al efecto de confinamiento cuántico (QC) en pequeñas regiones de Si cristalino, los puntos cuánticos. El efecto de QC ocurre debido a que los espaciamientos en la energía de los estados electrónicos en geometrías confinadas son mayores que aquellos en geometrías no confinadas. Por lo tanto, el efecto de confinamiento cuántico incrementa la eficiencia óptica e incrementa brecha de energía prohibida desde el valor de bulto de 1.2 eV a la región visible (1.5-3 eV).

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

El espacio abierto entre las bandas de conducción y valencia es una medida para el color de la luz que el nanocristal emite. En un cristal en "bulto" la distancia entre estas bandas es menor que en un nanocristal. Una gran diferencia entre estas bandas corresponde a una menor longitud de onda de la luz emitida. Esto significa que el color de la luz se mueve desde el rojo hacia el azul dependiendo del tamaño del nanocristal de silicio. Se han desarrollado diferentes modelos matemáticos que involucran el diámetro del nC-Si y la energía de emisión. L. E. Brus [41] reporta uno de los primeros modelos para calcular los estados electrónicos excitados en un cristal semiconductor que son suficientemente pequeños y que difieren del valor del bulto, es decir; un material semiconductor a mayor escala. Usando un modelo para un par electrón-hueco confinado (excitón) en una esfera de

radio R y constante dieléctrica ϵ_s , Brus mostró que las bajas energías del par electrón-hueco están dadas aproximadamente por:

$$E_N = E_g + \frac{1}{2m_r} \left(\frac{\hbar\pi}{d} \right)^2 \quad (1.5)$$

Donde, E_g es la energía del gap para el material que contiene a los nC-si, \hbar la constante de Planck, m_r es la masa efectiva reducida $m_r = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$ del par electrón-hueco y d , el diámetro de la nanopartícula.

La ecuación 1.5 también puede ser expresada de la siguiente forma:

$$E_N = E_{bulk} + \frac{C}{d^2} \quad (1.6)$$

Donde como mencionamos E_{bulk} , es la energía de bulto y C es el parámetro de confinamiento. Para nanocristales en un bulto de silicio la ecuación 1.6 se aproxima como: $E_N(eV) = 1.2 + 3.73/d^{1.39}$, el factor $d^{1.39}$ es diferente de 2 el cual se obtiene de una masa efectiva teórica.

Para partículas con diámetros muy pequeños (alrededor de 1 nm), las expresiones conocidas para parámetros tales como el nivel de Fermi, las concentraciones y los niveles energéticos, dejan de ser válidas. El concepto de masa efectiva está basado en una red periódica y empieza a no ser válido para islas pequeñas. Se deberían aplicar algunos modelos más complejos para calcular los niveles de energía de manera más precisa. En realidad, se observan energías de confinamiento ligeramente menores que las predichas en la ecuación (1.5), lo que puede ser parcialmente atribuido al modelo de un pozo infinito. Los niveles de energía decrecen ligeramente en el caso de un pozo infinito.

En la figura 1.6 se muestran algunas gráficas experimentales reportadas en la literatura [6, 40, 41] de la energía (Gap) de confinamiento con respecto al diámetro de la nanopartícula.

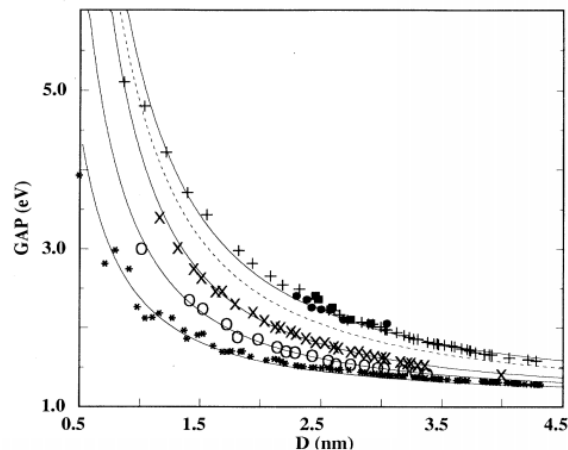


Figura 1.6. Gráficas experimentales reportadas de la energía de confinamiento cuántico para varios diámetros de nanocristales de silicio [8].

Se puede observar claramente que la energía se incrementa con el decremento en el radio del nanocristal, además de que el crecimiento de ΔE puede ser aproximado como $\Delta E \approx d^{-n}$ (con $n = 1.5$) [6, 42]. Las líneas continuas en la figura 1.6 son una interpolación y una extrapolación de los resultados de la ley de d^{-n} .

1.2.2. Defectos radiativos y no radiativos

Debido al efecto de confinamiento cuántico presente en el SP, el interés por llevar este efecto a diferentes materiales a base de silicio ha crecido en los últimos años, debido a ello diversos investigadores han decidido obtener películas dieléctricas basadas en silicio como lo son: SiN_x (Nitruros Ricos en Silicio) [9], SiO_x (Óxidos de Silicio no estequiométrico) u SRO (Óxidos Ricos en Silicio) [8–10], SiN_xO_y (Oxinitruros de Silicio) [11, 12], SRC (Carburos Ricos en Silicio) [15] y SiC_xO_y (Oxicarburo de Silicio) [28].

Generalmente no solo el confinamiento cuántico puede causar un efecto en la FL también existen diversos defectos radiativos. La energía perdida por un electrón en el proceso de recombinación es emitida como fotones o como fonones, dependiendo del material semiconductor. Cuando la emisión es directa es decir a través de fotones, el proceso se denomina recombinación radiativa y tiene lugar por ejemplo en el semiconductor GaAs. La recombinación no radiativa es la que tiene lugar con la emisión no directa es decir a través de fonones disipándose calor en la red cristalina y tiene lugar,

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

Se ha reportado que algunos defectos en materiales basados en películas de SRO y SiC_xO_y , depositadas por la técnica de pulverización catódica usando blancos de Si y de SiO_2 [12] y la técnica HFCVD [28], respectivamente, que dan como resultado luminiscencia. Debido a la presencia de exceso de Si en la película de SRO, podría ser posible la existencia de algunos defectos puntuales e incluso algunos pocos grupos amorfos de silicio en las muestras depositadas.

Los defectos luminiscentes más reportados en materiales basados en películas de SRO y SiC_xO_y , son aquellos relacionados con deficiencia de oxígeno (ODC) o vacancias de oxígeno neutral (NOV), enlaces de oxígeno débilmente ligados (WOB), vacancias de oxígeno no enlazados (NBOH) y centros como E'_δ que emiten a 2.9-2.6 eV, 2.8 eV, 2 eV y 2.38 eV, respectivamente [12]. Los defectos mencionados anteriormente son generados debido al exceso de silicio en las películas SRO y dan lugar a la formación de nanocristales de silicio y a la formación de defectos radiativos que emiten en altas energías. Sin embargo, la mayor emisión en las películas de SRO se da en la región del rojo-infrarrojo alrededor de 1.5-1.7 eV y está relacionado a la formación de defectos $\text{Si}=\text{O}$, promovida por la formación de nanocristales de silicio menores a 2 nm [11].

Ambos procesos (defectos y nanocristales de silicio) son indispensables para la emisión en las películas de SRO. Otros defectos también ya reportados que provocan luminiscencia debido a grupos $\text{Si}-\text{OH}$ son las vacancias de oxígeno que emiten a 2.9 eV y 2.1 eV en películas de SiO_x depositadas por CVD [45].

Los defectos luminiscentes reportados en materiales basados en películas de SiC_xO_y , son aquellos relacionados con deficiencia de oxígeno relacionados con silicio (NO-Si) o vacancias de oxígeno neutral relacionados con silicio (Si-NOVs), centros de deficiencia de oxígeno relacionados con el Si (Si-ODCs), y centros sueltos de oxígeno no enlazados (NBOHC's) son luminiscentes en la región visible a los rayos UV. Estos centros de defectos producen bandas de emisión azul (~2.8 eV), verde (~2.5 eV) y rojo (~2.0 eV) [28].

Las muestras con bajo contenido de carbono como las películas de SiC proporcionan luminiscencia visible a temperatura ambiente. Por analogía con los nano puntos de carbono luminiscentes, se sugiere que la emisión de luz en a-SiOC: H con la incorporación de carbono se relaciona con nanoclusters de carbono amorfos [18]. En la mayoría de los sólidos inorgánicos la luminiscencia está asociada a impurezas y defectos estructurales que actúan como activadores. La tabla 1.2 muestra los defectos radiativos reportados en la literatura relacionados con la emisión fotoluminiscente de películas a base de silicio (SRO y SiC_xO_y).

Tabla 1.2. Posición y energía de emisión de los diferentes defectos radiativos relacionados con la emisión fotoluminiscente de películas a base de silicio [11, 12, 19, 28, 39, 46]

Tipo de defecto	Longitud de onda (nm)	Energía (eV)
WOBs (Enlaces de oxígeno débiles)	415	2.98
ODC (Centros de deficiencia de oxígeno)	427-476	2.9-2.6
NOVs (Vacancias de oxígeno)	455	2.72
E _s defectos (Si-NC's precursor)	520-560	2.38-2.21
NBOHC's (Centros sueltos de oxígeno)	620	2.0
DB (Enlaces débilmente ligados)	750-1100	1.65-1.12
Si- ODC's	516-620	2.4-2
Si-NOV's	442	~2.8
C-NOVs	500	2.48
Si=O	729-826	1.7-1.5

Los defectos luminiscentes reportados para películas de SiC_xO_y, son aquellos relacionados con deficiencia de oxígeno relacionados con silicio (NO-Si) o vacancias de oxígeno neutral relacionados con silicio (Si-NOVs), centros de deficiencia de oxígeno relacionados con el Si (Si-ODCs), y centros sueltos de oxígeno no enlazados (NBOHC's) son luminiscentes en la región visible a los rayos UV. De acuerdo con estos buscaremos identificar cuáles defectos son responsables de la FL presente en películas de SiC_xO_y al ser sometidas a tratamientos térmicos en diferentes atmosferas.

1.3. Tratamiento térmico en películas de SiC_xO_y

Se ha reportado que la FL y estructura molecular de películas luminiscentes a base de silicio cambia al ser sometidas a tratamientos térmicos, específicamente enfocándonos al estudio y efecto del tratamiento térmico en películas de SiC_xO_y , hay reportes previos de dicho análisis, lo cual dio pie a la realización de este trabajo de tesis. En este aspecto, Zhenxu Lin y colaboradores [17] han reportado el efecto de la aplicación de tratamientos térmicos sobre la luminiscencia azul de películas de Oxidocarburo de Silicio amorfo, obtenidas a través de la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por plasma de muy alta frecuencia (VHF-PECVD) a una temperatura de 250 °C. En la figura 1.7, los autores muestran los espectros de fotoluminiscencia de las películas de $\text{a-SiC}_x\text{O}_y$ sometidas a tratamientos térmicos a temperaturas de 500 °C, 600 °C y 700 °C en atmósfera de nitrógeno y la emisión que presenta la película de $\text{a-SiC}_x\text{O}_y$ posterior al tratamiento a 600 °C al ser excitada con una longitud de onda de 325 nm, así como el espectro de fotoluminiscencia de la película después de ser depositada. Éste espectro muestra una banda centrada en ~475 nm. Esta banda ancha se puede deconvolucionar en bandas gaussianas azul y naranja. La intensidad y el FWHM que obtuvieron para cada una de las bandas obtenidas en base a los distintos tratamientos térmicos se muestran en la tabla 1.3.

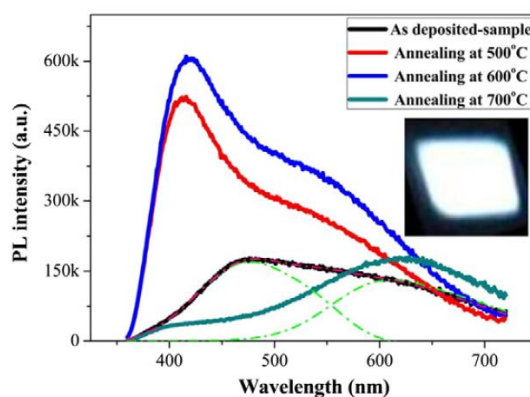


Figura 1.7. Espectro de fotoluminiscencia de muestras de $\text{a-SiC}_x\text{O}_y$ recocidas a diferentes temperaturas en atmósfera de nitrógeno y sin recocido. La imagen corresponde a la muestra recocida a la temperatura de 600°C [17].

Tabla 1.3. La intensidad integrada y el ancho total de la mitad del máximo (FWHM) de la deconvolución de bandas gaussianas azul y naranja de las películas de $a\text{-SiC}_x\text{O}_y$ recocidas a temperaturas diferentes [17].

Muestras	Banda Azul		Banda Naranja	
	I_{PL}	Espectro PL	$ I_{PL} $	Espectro PL
	(u. a.)	FWHM (nm)	(u. a.)	FWHM (nm)
Muestra después de ser depositada	2.2×10^7	129	2.0×10^7	166
Recocido a 500°C	4.2×10^7	75	5.4×10^7	199
Recocido a 600°C	4.5×10^7	77	6.9×10^7	196
Recocido a 700°C	3.6×10^7	190

Los autores observaron que la banda azul presenta un cambio de ~ 475 nm a ~ 420 nm para un tratamiento térmico a 600 °C. Esto asociado con una mejora notable en la FL azul, que pudieron observar a simple vista. Sin embargo, al aumentar la temperatura a 700 °C la intensidad de la FL azul cayó drásticamente, mientras que la banda naranja centrada en ~ 625 se vuelve dominante. El FWHM de la banda azul se redujo drásticamente con la temperatura de recocido, mientras que la banda naranja aumento para el recocido a 500 °C. La FL azul presento una dinámica de recombinación independiente de la longitud de onda de excitación en una escala de tiempo de nanosegundos. No observaron presencia de puntos cuánticos de Si, ni de nanocristales de SiC en las películas recocidas. Como se revelo por microscopía electrónica de transmisión (TEM) en la figura 1.8. Correspondiente al tratamiento térmico a 700 °C. Por lo que los autores descartaron efectos de confinamiento cuántico en la FL presente las películas [17].

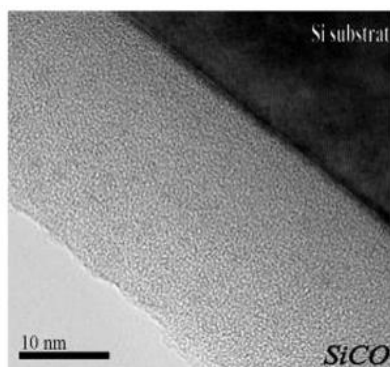


Figura 1.8. Imagen de la sección transversal TEM de alta resolución de la muestra recocida a 700°C [17].

En base a los resultados que obtuvieron de la FL, combinados con un análisis de los enlaces químicos obtenidos a través de la técnica de FTIR mostrados en la figura 1.9, los autores determinaron que el origen de la FL azul se debió en gran parte a la recombinación de pares de electrones-huecos a través de centros de defectos de vacantes de oxígeno neutro relacionados con el Si [17].

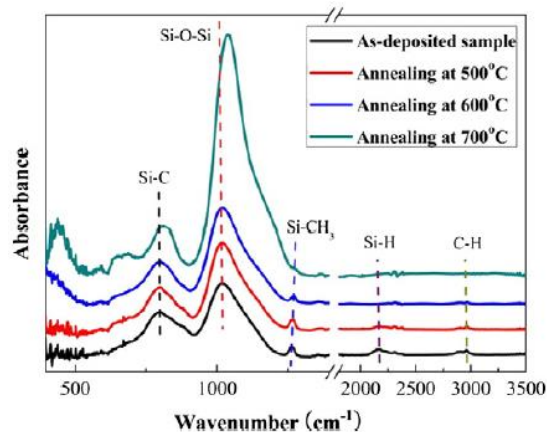


Figura 1.9. Espectro de FTIR de muestras de $a\text{-SiC}_x\text{O}_y$ recocidas a diferentes temperaturas en atmosfera de nitrógeno y sin recocido [17].

Por otro lado, se ha reportado la obtención de películas delgadas de Oxidocarburo de Silicio luminiscente depositadas por la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por alambre caliente (HW-CVD) usando ortosilicato de tetraetilo como precursor, esto por J. R. Ramos-Serrano y colaboradores [47]. Además, el efecto de la presión de la cámara y el recocido térmico posterior a la deposición en entornos de oxígeno e hidrógeno sobre las propiedades de las películas. En la figura 1.10, J. R. Ramos-Serrano y colaboradores [47] muestran las películas de SiC_xO_y y la apariencia de cada una de estas, al ser obtenidas a diferentes presiones, todas muestran diferencias en el aspecto de la superficie, la muestra depositada a 0.1 Torr muestra la formación de anillos concéntricos, mientras que, las otras muestras depositadas presentaron una alta uniformidad superficial.

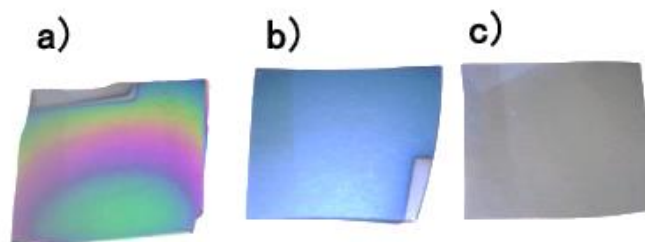


Figura 1.10. Características morfológicas de películas de SiOC depositadas a (a) 0.1, (b) 0.3 y (c) 0.5 Torr [47].

En la tabla 1.4 se presentan el espesor y el índice de refracción que obtuvieron por elipsometría. Para la muestra depositada a 0.1 Torr, encontraron que el espesor tiene una relación inversa con la presión de la cámara siendo la muestra de 0.1 Torr cerca de 8 veces más gruesa que la de 0.5 Torr. Por otro lado, indican que el índice de refracción permanece prácticamente similar para las diferentes presiones de la cámara [47].

Tabla 1.4. Índice de refracción y grosor por elipsometría de las muestras depositadas a presiones diferentes [47].

Presión (Torr)	Espesor (nm)	Índice de refracción
0.1	402	1.49
0.3	125	1.46
0.5	54	1.44

Los autores observaron que todas las muestras depositadas mostraron una banda de emisión intensa y amplia, centrada en la región azul. Observaron una variación de varios órdenes de magnitud, 10^7 , 10^6 y 10^4 cuentas por segundo (CPS) en las intensidades de emisión para las muestras depositadas a presiones de 0.1, 0.3 y 0.5 Torr, respectivamente. Reportan que esta variación puede estar atribuida a los diferentes espesores de las muestras [47]. En la figura 1.11 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de las muestras depositadas a diferentes presiones de la cámara. Todas las muestras presentan una amplia banda en la región visible, centrada en la región azul-verde entre 380 y 420 nm. Consideran, que la presencia de nanocristales en una matriz dieléctrica se reporta como la base del efecto de confinamiento cuántico (QC) cuyo efecto sucede en algunos de los materiales basados en silicio [48]. Sin embargo, debido a que no observaron las fases nanocristalinas por las mediciones de difracción de rayos X, consideran que los efectos de nanocristales no podrían desempeñar un papel principal en la emisión. Los autores afirman que normalmente esta emisión de banda visible es comúnmente relacionada con tipo de defectos diferentes relacionados con la matriz de SiOC, como vacancias de oxígeno neutral (NOV), excitación auto-atrapado (STE), y centros de E' [46]. Además afirman que esta banda, se puede atribuir a la formación de nanoagregados de carbono C=C que podrían proporcionar centros de luminiscencia en el espectro visible, Establecen que la emisión azul podría ser debido a las transiciones C-NOV ($O_3 \equiv C - Si \equiv O_3$) [19]. Por otra parte, indican que la muestra depositada a 0.1 Torr muestra una emisión adicional en la región verde-anaranjado centrada en 500 nm. Afirman que esta banda puede estar

relacionada con defectos, principalmente con defectos NBOHC y defectos relacionados con el hidrógeno [45, 47, 48].

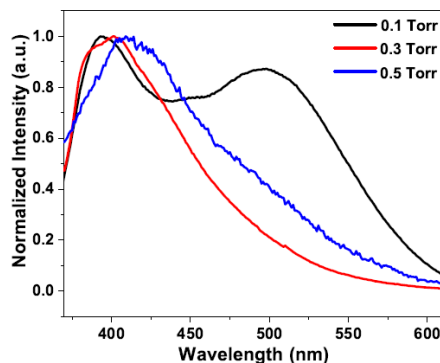


Figura 1.11. Espectro de fotoluminiscencia de películas de SiOC depositadas a diferentes presiones de la cámara [47].

En la figura 1.12 se muestran los espectros de FTIR de películas de SiOC. Todas las muestras presentan bandas de absorción a 440, 800 y 1064 cm^{-1} estas bandas corresponden las bandas rocking (balanceo), bending (flexión) y stretching (estiramiento) para los enlaces Si-O-Si, respectivamente [47]. El modo de estiramiento muestra un cambio desde el valor de estequiometría para el dióxido de silicio (1080 cm^{-1}). Afirman que este cambio indica una deficiencia de oxígeno en las películas. Esto de acuerdo con las mediciones de FL, donde las bandas de emisión se relacionan con un tipo diferente de defectos en la matriz de SiOC. La banda de absorción a 800 cm^{-1} puede corresponder a enlaces Si-C también [51]. Además de estas bandas de absorción, observan también bandas relacionadas con Si-H_n, Si-OH y Si-CH_n bandas a 670, 920 1250 cm^{-1} respectivamente [50, 51]. Además un hombro a 1,100 cm^{-1} relacionado con el enlace Si-O-C [54]. Los autores mencionan que estas bandas podrían estar relacionadas con la banda de emisión intensa en la región verde-naranja [45, 47, 53].

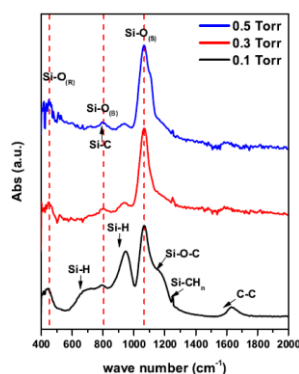


Figura 1.12. Espectro de FTIR de películas de SiOC depositadas a diferentes presiones de la cámara [47].

Por otro lado, en la figura 1.13 el autor J. R. Ramos-Serrano y colaboradores muestran los espectros de fotoluminiscencia de las muestras recocidas en ambientes de oxígeno e hidrógeno. La muestra tratada a 600 °C en ambiente de oxígeno muestra un ligero aumento en el intervalo de emisión y una reducción en intensidad. Por el contrario, la muestra tratada a 750 °C mostro una importante reducción en la intensidad de emisión de la banda azul de aproximadamente dos órdenes de magnitud, conforme el incremento en la temperatura en ambiente de oxígeno. Indican que a 750 °C el oxígeno se puede incorporar en las películas, debido a esto la mayor parte de los efectos radiativos relacionados con deficiencia de oxígeno fueron eliminados. Por otro lado, afirman que en la muestra tratada en plasma de hidrógeno la emisión fue completamente extinguida. Indican que dado que la temperatura de recocido fue baja, la reducción de la emisión de FL no podría ser debido a un colapso en los defectos de la película y consideran que éste fenómeno puede estar relacionado con una incorporación de hidrógeno en las películas como defecto pasivante [36, 45]

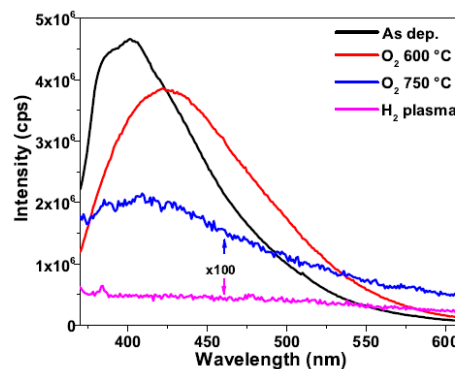


Figura 1.13. Espectro de fotoluminiscencia de películas de SiOC recocidas a diferentes temperaturas y diferentes atmosferas [47].

Se ha reportado que a través de tratamientos térmicos es posible mejorar la emisión fotoluminiscente presente en películas de SiC_xO_y en base a diferentes atmosferas de tratamientos térmicos y temperaturas para estas. Este trabajo de tesis está centrado en el estudio de propiedades ópticas y estructurales de películas de SiC_xO_y sometidas a tratamientos térmicos en diferentes atmosferas y diferentes temperaturas, por lo cual resulta de gran interés conocer los antecedentes presentes en la literatura. En el siguiente capítulo se presentan una descripción de la técnica HFCVD y una breve descripción de las técnicas de caracterización empleadas [15, 45].

CAPÍTULO II

TÉCNICA HFCVD Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1. Técnica CVD

La técnica CVD (Depósito químico en fase vapor) consiste en la reacción de una mezcla de gases en el interior de una cámara de vacío (reactor) para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada como se muestra en la figura 2.1. Los subproductos de la reacción son evacuados hacia el exterior mediante un sistema de vacío (gases no nocivos para la salud). La técnica de CVD resulta de gran interés para el depósito de materiales cerámicos bien como recubrimientos, o en forma de polvo con objeto de poder utilizarlos como material de partida en procesos de síntesis de materiales con buenas propiedades cerámicas. Esta técnica consiste básicamente en la reacción de una mezcla gaseosa a una cierta temperatura para dar un producto sólido.

Las principales características son:

- I. Temperaturas de deposición relativamente baja.
- II. Gran pureza del material depositado.
- III. Posibilidad de obtener un producto con una composición deseada.

Un aspecto importante de la técnica de CVD es la presencia de dos reacciones en paralelo:

- I. Reacción heterogénea sobre una superficie.
- II. Reacción homogénea en fase gaseosa.

Ambas reacciones están controladas por las condiciones experimentales del proceso [56].

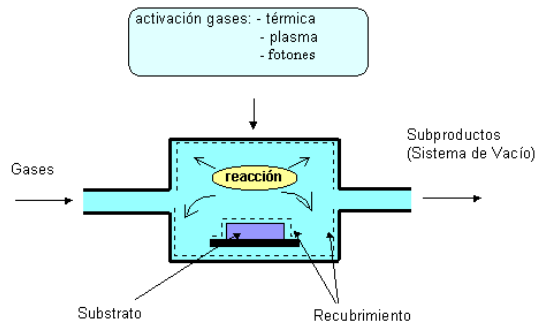


Figura 2.1. Esquema general de un sistema CVD [57].

Actualmente existen diversas técnicas de crecimiento epitaxial o síntesis de materiales a base de silicio. Se han desarrollado técnicas como: depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD) [26], depósito químico en fase vapor a presión atmosférica (APCVD) [56, 57], depósito químico en fase vapor de baja presión (LPCVD) [19, 27, 58], depósito químico en fase vapor catalítico (Cat-CVD) [59, 60], sputtering [18] y depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (HFCVD) [9, 26, 43], con la finalidad de obtener materiales aislantes, conductores y semiconductores. Los materiales aislantes, son de interés para el desarrollo de dispositivos electrónicos a base de silicio. Los óxidos de silicio no estequiométricos (SiO_x ó SRO) así como el SiC_xO_y han llamado mucho la atención debido a sus propiedades ópticas al ser sintetizados como películas delgadas. Estos pueden ser obtenidos por diversas técnicas. Sin embargo, una técnica que resulta más accesible en cuanto a costo de obtención, facilidad de operación y obtención de estos materiales con características reproducibles es la técnica HFCVD.

2.2. Sistema HFCVD

La técnica de depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (HFCVD), consiste básicamente en la disociación de hidrógeno molecular a partir de un filamento incandescente a temperatura de aproximadamente 2000 °C [63].

El sistema HFCVD consta de una serie de conexiones entre tuberías y conexiones entre las diversas partes que conforman el sistema. Un diagrama general de la implementación de un sistema HFCVD se muestra en la figura 2.2 [30].

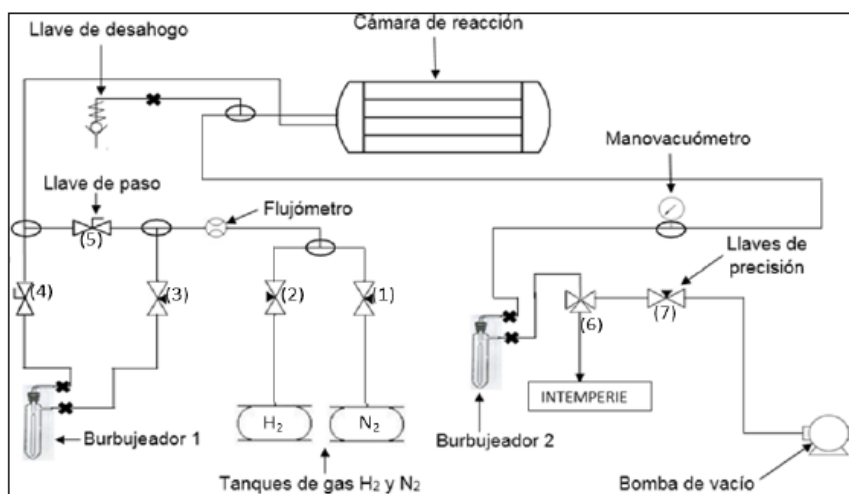


Figura 2.2. Diagrama de conexiones del sistema HFCVD [30].

De acuerdo con el diagrama general de la implementación de un sistema HFCVD se muestra en la figura 2.2. En la figura 2.3 (a), se muestra una imagen de la cámara de reacción del sistema HFCVD. En la figura 2.3 (b), se detallan; los componentes de parte frontal del sistema HFCVD. Estos son: entradas de H_2 y N_2 , flujómetro, llave de desahogo, llave de vacío, llave de tres vías, manovacuómetro, burbujeadores, variac y bomba de vacío.

El flujómetro del sistema nos permite medir el flujo de gas que entra a la cámara de reacción. Marca Matheson TRI-GAS, modelo (FM 1050). Medidor de flujo con tubo de (0 – 150) mm. Diseñado para una presión máxima de 250 PSI y una temperatura de 250°F [64].

El manovacuómetro del sistema nos permite conocer la presión y vacío a la cual se encuentra la cámara de reacción del sistema HFCVD. Este presenta una apariencia de aluminio fondo blanco, números negros. Marca DeWit mod. 2000SS. Rango Doble (76 - 0 - 4) kg/cm^2 + (0 - 60) PSI máx. 4 kg/cm^2 [65].

La bomba de vacío es una bomba de diafragma de diseño químico, son una solución excelente para el bombeo continuo, sin aceite de gases y vapores corrosivos. La construcción de dos etapas proporciona la combinación ventajosa de alta velocidad de bombeo y bajo vacío final. Diseñada para alcanzar una máxima velocidad de bombeo de 2.0/2.3 m^3/h a 140 V y 50/60 Hz. Alcanza un vacío final (abs.) de 7/5 mbar/Torr [66].

Variador de voltaje (variac), este es muy importante para el proceso de obtención de películas a través del sistema HFCVD, ya que nos proporciona la tensión y corriente necesaria con la mínima variación. Marca AVYEESA, diseñado para trabar a 140 V y 60 Hz. Nos proporciona una corriente de salida máxima de 50 A, aunque para el proceso de formación de películas de SiC_xO_y se requieren únicamente 28 A.

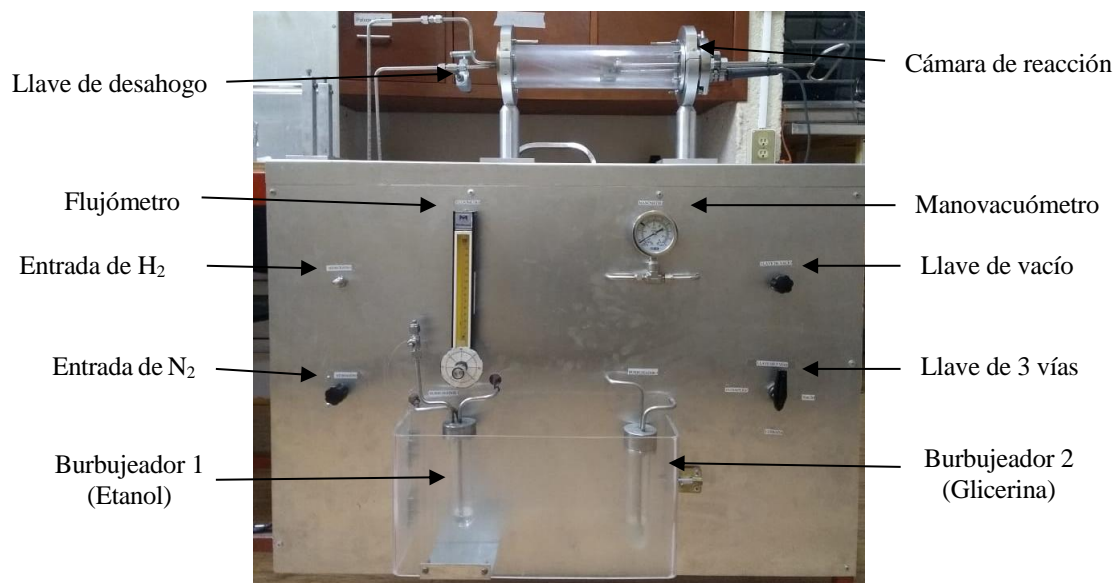
El cilindro del gas hidrógeno que se utilizará para el crecimiento de las películas dentro de la cámara de reacción y se identifica en la ojiva de este por el color Rojo Bermellón, y una etiqueta adherida en la misma parte con las indicaciones de seguridad y el nombre del gas. El gas fue distribuido por la empresa INFRA S.A. La pureza del hidrógeno empleado es de 99.998% y un nivel de pureza 4.8. Con un contenido de oxígeno menor a 3 ppm y humedad menor a 3 ppm, por lo que podemos asegurar un ambiente limpio y fuera de contaminación [67, 68].

El cilindro del gas nitrógeno que se utilizará para el purgado de la cámara de reacción y se identifica en la ojiva de este por el color Azul, y una etiqueta adherida en la misma parte con las indicaciones de seguridad y el nombre del gas. El gas fue distribuido por la empresa INFRA S.A. La pureza del nitrógeno empleado es de 99.998% y un nivel de pureza 4.8. Con un contenido de oxígeno menor a 5 ppm y humedad menor a 5 ppm, por lo que podemos asegurar un ambiente limpio y fuera de contaminación [68, 69].

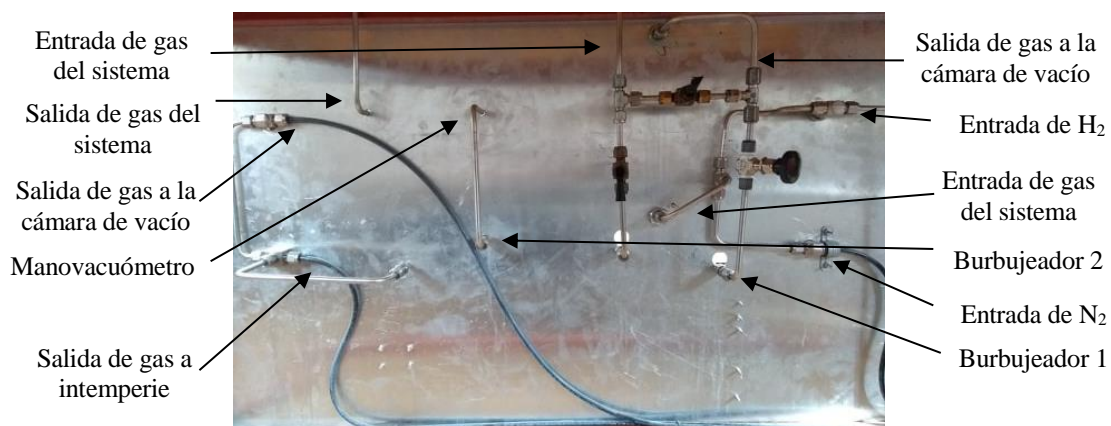
En la figura 2.3 (c), se detallan; los componentes de posterior del sistema HFCVD. Estos son; llave de paso (5), entrada de H_2 , entrada y salida de gas a la cámara de reacción, entrada y salida de gas del flujómetro, salida del gas a intemperie, entrada de gas a manovacuómetro y burbujeadores.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.3. (a) Cámara de reacción, (b) componentes de parte frontal, (c) componentes de parte posterior del sistema HFCVD.

Una diferencia sustancial de la técnica HFCVD con las otras técnicas es la obtención de los precursores gaseosos que se forman a partir de la interacción de una fuente sólida con hidrógeno atómico. Su versatilidad permite el uso de diferentes fuentes sólidas, esta peculiaridad hace importante a la técnica HFCVD.

2.2.1. Mecanismo de depósito de películas SiC_xO_y a través de la técnica HFCVD

Para la formación de películas de SiC_xO_y es necesario agregar precursores de carbono a la cámara de reacción a partir del vapor de etanol generado por el flujo de hidrógeno que entra al burbujeador lleno de etanol líquido, una descripción grafica del esquema experimental del sistema HFCVD para la formación de películas de SiC_xO_y es mostrada en la figura 2.4.

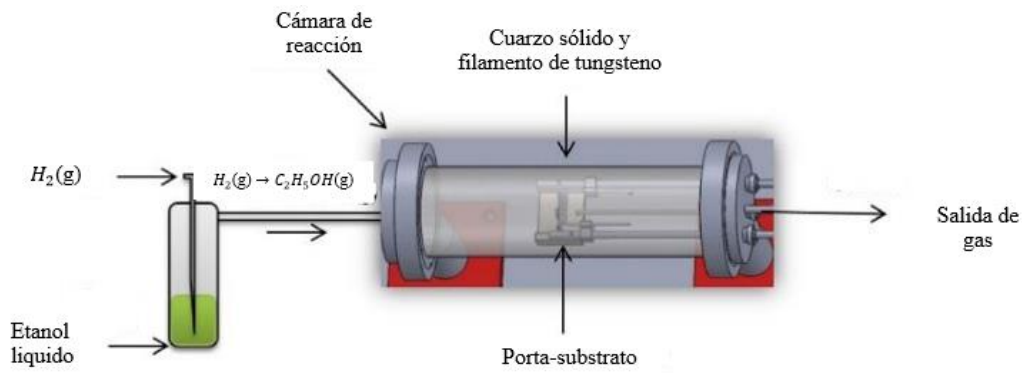
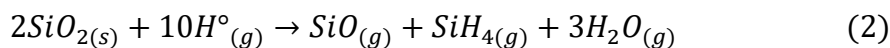
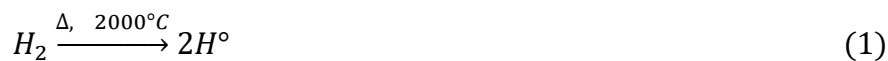


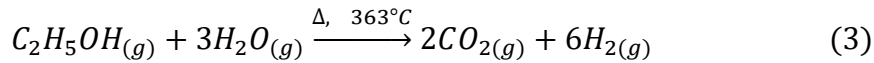
Figura 2.4. Esquema experimental del sistema HFCVD para la formación de las películas de SiC_xO_y [28].

La formación de películas de SiC_xO_y puede explicarse de la siguiente forma:

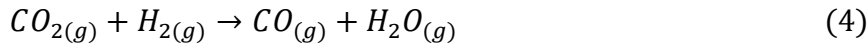
El hidrógeno molecular que pasa a través el filamento de tungsteno el cual se encuentra a una temperatura de 2000°C produce hidrógeno atómico (H°) altamente reactivo reacciona con la fuente de cuarzo sólido, dando paso a la formación de precursores gaseosos como lo proponen las reacciones (1) y (2). Los precursores gaseosos generados son transportados y absorbidos al substrato de Si generando una película de SRO.



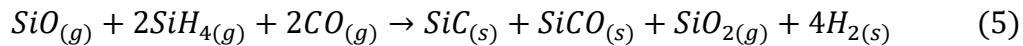
Por otro lado, al incorporarse vapor de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$) al reactor, este se disocia debido a la alta temperatura del filamento como se expresa en la ecuación (3), debido a la temperatura de autoignición de aproximadamente 363°C .



Es probable que el dióxido de carbono reaccione con el H_2 , como se indica en la ecuación (4) produciendo monóxido de carbono y vapor de agua.



Finalmente, en la superficie del substrato a una temperatura de $800^\circ C$ [36], el mecanismo de reacción para la formación de las películas de SiC_xO_y se indica en la ecuación (5).



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 [28].

2.3 Técnicas de Caracterización

Para conocer el comportamiento y determinar las propiedades de las películas de SiC_xO_y es necesario llevar a cabo un estudio acerca de su composición y estructura, así como de sus propiedades ópticas. Las técnicas usadas para realizar la caracterización son: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Fotoluminiscencia (FL).

2.3.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopia Infrarroja es una técnica de análisis basada en los cambios vibracionales que provoca la incidencia de una luz infrarroja en las moléculas constituyentes de una muestra a analizar. La absorción de la radiación es indicativa del tipo de enlaces y grupos funcionales pertenecientes a la misma. Debido a que cada material contiene una combinación única de átomos, no existen dos compuestos capaces de producir el mismo espectro infrarrojo. La Espectroscopia Infrarroja tiene diversas ventajas como: es

una técnica no destructiva, puede identificar materiales desconocidos y determina la calidad del material.

Los espectrómetros de infrarrojos por transformada de Fourier están basados en el interferómetro de Michelson. Este 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. Este 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 técnica matemática de transformación de Fourier [70, 71].

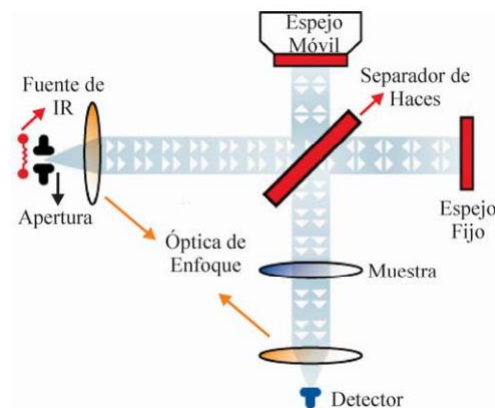


Figura 2.5. Esquema básico de un sistema de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier [70].

En la figura 2.5 se muestra el esquema básico de un sistema de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier [70].

2.3.2. Fotoluminiscencia (FL)

La técnica de Fotoluminiscencia también llamada Espectroscopia Óptica, es una técnica de caracterización que hace uso de la interacción de la luz con la materia como una función de la longitud de onda o la energía con la finalidad de obtener información del material analizado, como por ejemplo la emisión (fotoluminiscencia) o absorción. La fotoluminiscencia consiste en la creación de pares electrón-hueco por la excitación de radiación óptica que posteriormente puede recombinarse de forma radiativa a partir de la emisión de fotones. Se ha reportado que los nanocritales de silicio, presentan luminiscencia mediante absorción de fotones de muy alta energía [71].

Cuando la muestra es excitada a partir de la incidencia de luz proveniente de una fuente óptica, típicamente energías $h\nu = E_g$, se crean pares electrón-hueco, los cuales pueden recombinarse a través de tres formas: recombinación radiativa (banda-banda), Shockley-Read-Hall (asistido por trampas) o recombinación Auger (energía perdida de otro portador). En la espectroscopia de emisión (fotoluminiscencia), un haz de luz producido por una lámpara de Xenón pasa a través del monocromador para seleccionar la longitud de onda de excitación particular la cual es enfocada a la muestra. La emisión resultante es observada a ciertos ángulos, es analizada espectralmente y recibida por un detector. La fotoluminiscencia es causada por el decaimiento radiativo desde los estados excitados creados por el haz de luz de excitación, los cuales regresan a su estado base.

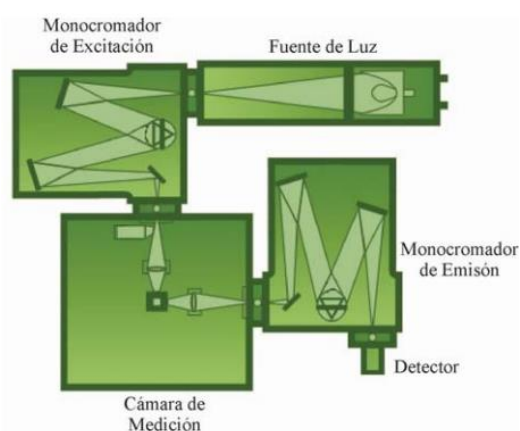


Figura 2.6. Esquema básico de un sistema de medición de Fotoluminiscencia [70].

La figura 2.6 muestra el esquema básico de un sistema de medición fotoluminiscente donde la muestra es excitada mediante un monocromador y la emisión es registrada mediante un fotodetector [68, 69].

En el capítulo siguiente se presentan; la descripción de la preparación de substratos, las condiciones experimentales, el proceso de depósito de películas de SiC_xO_y y el proceso para realizar los tratamientos térmicos en las diferentes atmosferas.

CAPÍTULO III

CONDICIONES EXPERIMENTALES

3.1. Preparación de substratos para el depósito de películas SiC_xO_y

Los substratos fueron clivados de obleas de silicio (tipo N), con una resistividad de 1-10 Ω -cm y una orientación (100), con dimensiones de (1.5 cm x 1.5 cm), este proceso se muestra en la figura 3.1. Posteriormente estos se llevan a un proceso de limpieza con el fin de eliminar todos los residuos contaminantes impregnados en la superficie de la oblea de silicio, el óxido nativo y el polvo agregado.

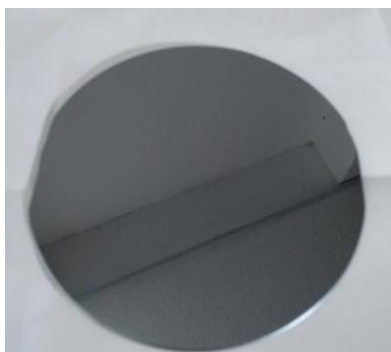


Figura 3.1. Oblea de silicio tipo N.

Los materiales de laboratorio, como solventes, equipos e instrumentos necesarios para la preparación adecuada de los substratos son enlistados a continuación y algunos de estos se muestran en la figura 3.2.

- Xileno
- Acetona
- Metanol
- Ácido Fluorhídrico al 40 %
- Agua desionizada

- Tina ultrasónica (BRANSON 1800)
- Vasos de precipitado
- Papel aluminio
- Toallas de papel (sanitas)
- Film (plástico adherible)



Figura 3.2. Reactivos utilizados en el proceso de preparación de los substratos.

La preparación de los substratos consiste en la limpieza de todos los substratos a utilizar, mediante un proceso de limpieza para eliminar todos los residuos contaminantes impregnados en la superficie de la oblea de silicio, el óxido nativo y polvo. Para ello, los substratos deben colocarse en un vaso de precipitado en cada solvente por un tiempo de 10 minutos en baño ultrasónico (BRANSON 1800), comenzando por xileno, acetona y finalmente metanol. Posteriormente, los substratos se enjuagan con agua desionizada y HF con la finalidad de eliminar el óxido nativo. Para esto se preparó una solución en relación de volumen 1-10 de ácido fluorhídrico al 40 % (HF) y agua desionizada. Para ello se colocó cada uno de los substratos por 1 minuto, como se muestra en la figura 3.4 y finalmente se enjuagaron con agua desionizada.



Figura 3.3. Substratos de Silicio (tipo N) colocados dentro de la tina ultrasónica para limpieza de substratos.



Figura 3.4. Proceso de limpieza para eliminar el óxido nativo.

Después de haber realizado el proceso de limpieza, los substratos fueron introducidos en un recipiente cubiertos perfectamente con metanol (CH_3OH) para su uso posterior.

3.2. Condiciones experimentales para el depósito de películas SiC_xO_y

Para el depósito de películas de SiC_xO_y es necesario generar precursores gaseosos. Los precursores de oxígeno y silicio fueron proporcionados a partir de una fuente de cuarzo solida de composición SiO_2 (s), las cuales fueron obtenidas de varillas de cuarzo de 2 mm de diámetro y longitud 1 m, las dimensiones de las fuentes usadas fueron de 3 cm de largo por 2 mm de grosor. Los precursores de carbono fueron proporcionados mediante el burbujeo de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), con H_2 (g) y conducirlos hacia la cámara de reacción, durante el tiempo de depósito. Para ello el burbujeador 1 (ver figura 2.3), fue llenado previamente de 30 ml de etanol (Kara!, S.A de C.V.) con una pureza de 95.0 %. El flujo de vapor de etanol que entra a la cámara de reacción resulta ser muy importante y debe considerarse dependiendo del flujo de hidrógeno que entra a la cámara de reacción. Se sabe que el flujo de vapor de un solvente orgánico dentro de un reactor dependerá de la presión de vapor y del flujo del gas de arrastre [30].

La presión de vapor de etanol mantiene una relación de acuerdo con el cambio de la temperatura, de esta forma es posible conocer la presión de vapor de etanol que entra a la cámara de reacción del reactor HFCVD. El etanol líquido contenido en el burbujeador 1 (ver figura 2.3) se encuentra a una temperatura de 25°C correspondiente a la temperatura ambiente. La presión de vapor de etanol a esta temperatura es de temperatura es de 58.82 mm Hg [30].

Para la obtención de películas de SiC_xO_y , todos los parámetros de depósito se mantuvieron constantes. El flujo utilizado fue de 15.6 sccm para garantizar una baja concentración de carbono en las películas. El voltaje aplicado al filamento fue de 13 volts (28 A) ya que con esos valores garantizamos una temperatura aproximada de 2000 °C en el filamento. Para determinar la temperatura del filamento en los procesos de formación de películas de SiC_xO_y , se realiza de manera indirecta con el uso de un termopar. Por otro lado, la distancia filamento-fuente se fijó a 1.5 mm y el tiempo de depósito en 3 minutos, esto en base a trabajos previos [9, 26, 28]. Los parámetros de depósito de las películas de SiC_xO_y son mostrados en la tabla 3.1

Parámetro	Medida
Distancia Fuente- Filamento	1.5 mm
Distancia Filamento-Substrato	4 mm
Temperatura del substrato	800 °C
Temperatura del filamento	2000 °C
Flujo de H_2	15.6 sccm
Voltaje	13 V
Corriente	28 A
Tiempo de flujo de etanol	4 min
Tiempo de depósito	3 min

En la figura 3.5 se muestra la representación esquemática a través de un diseño de SolidWorks para cada uno de los parámetros y distancias empleadas en la obtención de películas de SiC_xO_y .

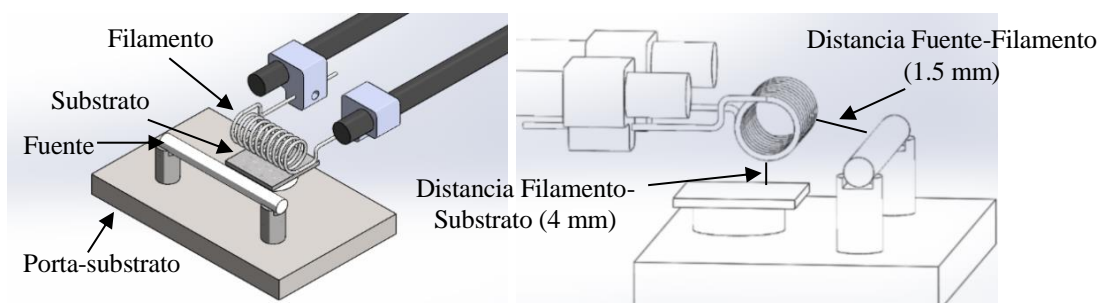


Figura 3.5. Representación esquemática de los parámetros definidos para la obtención de películas de SiC_xO_y [Diseño SolidWorks].

3.3. Procedimiento experimental para el depósito de películas SiC_xO_y

Para un depósito de películas de SiC_xO_y , es necesario realizar un purgado del sistema antes de iniciar y al terminar cualquier proceso. Previo al purgado del sistema se realiza el montaje del sustrato para el depósito de la película de SiC_xO_y . Para esto se coloca y ajusta el filamento de tungsteno previamente degasado en las varillas del reactor para poder polarizarlo. Se coloca el sustrato en el porta-sustrato previamente ajustado a una distancia de 4 mm respecto del filamento y se coloca la fuente sólida de cuarzo a 1.5 mm del filamento. En la figura 3.6 se muestra el montaje del sustrato para el depósito de la película de SiC_xO_y .

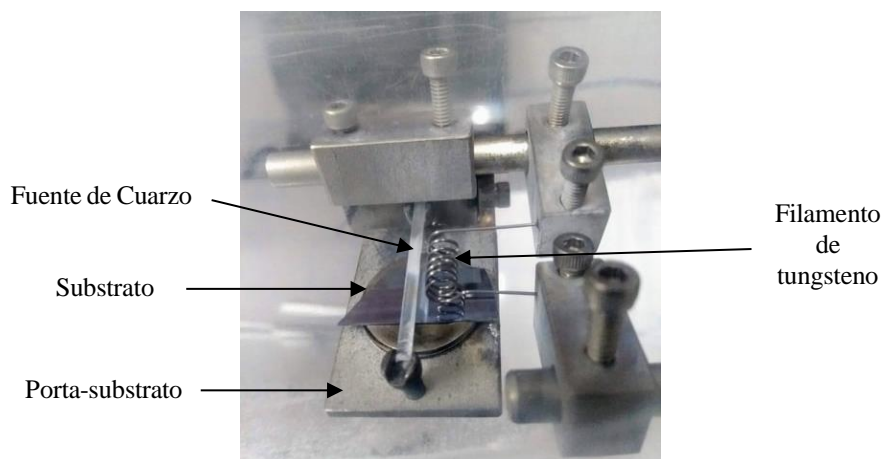


Figura 3.6. Montaje para el proceso de obtención de película de SiC_xO_y .

En la figura 3.7 se muestra el burbujeador 1, el cual fue llenado con 30 ml de etanol, para el depósito de la película de SiC_xO_y .



Figura 3.7. Burbujeador 1, que contiene 30 ml etanol para el depósito de películas de SiC_xO_y .

3.3.1. Purgado del Sistema HFCVD

El proceso de purgado realizado al sistema HFCVD antes y después del depósito de las películas de SiC_xO_y se detalla a continuación:

1. Se enciende la bomba de vacío y se cambia la posición de la llave de tres vías a la posición de vacío.
2. Se aplica vacío al sistema hasta llevarlo a una presión de -60 mm Hg.
3. Se introduce nitrógeno al sistema hasta llegar a una presión de 0.5 kg/cm².
4. Se aplica un segundo vacío en el sistema hasta una presión de -60 mm Hg.
5. Se introduce nitrógeno nuevamente al sistema hasta una presión de 0.5 kg/cm².
6. Se aplica un tercer vacío al sistema hasta una presión de -60 mm Hg.

El proceso de purgado termina cuando se aplica el tercer vacío al sistema y se introduce flujo de hidrógeno al sistema y a la cámara de reacción. La figura 3.8 muestra el manovacuómetro y la llave de vacío del sistema HFCVD.



Figura 3.8. Manovacuómetro y llave de tres vías del sistema HFCVD (CIDS-BUAP).

Posterior al purgado, se introduce el flujo del gas (H_2) y se regula mediante el flujómetro el cual se conectó posterior a las llaves 1 y 2. Después del flujómetro, el gas de H_2 llega al burbujeador 1, llenado previamente con 30 ml de etanol. En este caso las llaves

3 y 4 se abren y se mantiene cerrada la llave 5. Dicho efecto provoca vaporización de compuestos de carbono y oxígeno mediante el arrastre de vapor de gas de hidrógeno hacia la cámara de reacción y a la intemperie por un tiempo de 5 minutos. Al término de este tiempo, se polariza el filamento respetando los parámetros de la tabla 3.1. Cabe mencionar, que la salida de los gases después de reaccionar en la cámara de reacción, son alojados hacia la intemperie pasando a través de un manovacúmetro (-75 cm Hg a 4 Kg/cm^2) y el burbujeador 2 y la llave de tres vías (llave 6) que selecciona la salida a la intemperie cuando se realizan procesos o hacia la bomba de vacío (activado por la llave 7) en el caso de purgado en la cámara. Posteriormente pasado el tiempo de depósito se apagó el variac, se regresaron a su posición inicial las llaves de control que dan acceso al burbujeador 1, se cerró la perilla del flujómetro que controla el flujo de hidrógeno que entra a la cámara de reacción, se cierra la llave de tres vías y finalmente se cierra la llave de hidrógeno. Para poder sacar la muestra o película obtenida es necesario que el sistema se enfríe para lo cual debemos esperar un tiempo de aproximadamente 5 minutos.

Posterior a la obtención de las películas de SiC_xO_y , se realizaron los tratamientos térmicos a cada una de las muestras obtenidas en atmósferas (N_2 , H_2 y O_2). Los tratamientos aplicados fueron realizados a través de un RTA (Rapid Thermal Annealing) para atmósferas de (N_2 y O_2) y a través del mismo reactor HFCVD para atmósfera de H_2 . El objetivo de realizar dichos tratamientos térmicos a las películas de SiC_xO_y se centra en el estudio óptico estructural de estas a través de las propiedades que estas pueden presentar al ser sometidas o expuestas a procesos de cambio de temperatura.

3.4. Procedimiento para realizar Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos en atmósfera de hidrógeno fueron realizados en el mismo reactor HFCVD. Por otro lado, los tratamientos térmicos en atmósfera de nitrógeno y oxígeno se realizaron en un sistema RTA (Rapid Thermal Annealing) el procedimiento realizado para los tratamientos térmicos a las películas de SiC_xO_y se detalla a continuación.

3.4.1. Tratamientos térmicos a películas SiC_xO_y en H_2

La aplicación de tratamientos térmicos en atmosfera de hidrógeno fue realizada en el mismo reactor HFCVD, de manera similar a la obtención de las películas de SiC_xO_y como se muestra en la figura 3.9.



Figura 3.9. Sistema HFCVD para la aplicación de tratamientos térmicos a películas de SiC_xO_y en ambiente único de hidrógeno.

Las películas de SiC_xO_y tratadas térmicamente fueron etiquetadas como: F1, F2 y F3, sometidas a tratamientos térmicos a temperaturas de 700 °C, 900 °C y 1000 °C respectivamente, durante un tiempo de 10 minutos en ambiente único de hidrógeno con un flujo de 62.4 sccm, es decir, sin la contribución de precursores debidos a la fuente de cuarzo y de etanol, los cuales fueron descartados en este caso. El proceso de tratamiento térmico es descrito a continuación:

- Inicialmente para el proceso de tratamiento térmico en hidrógeno, se monta la muestra a tratar térmicamente y se garantiza la entrada de hidrógeno al sistema.
- Posteriormente el filamento es alimentado (polarizado) mediante un variac con un voltaje de 13 V, cuidando que la corriente de este sea de 28 A, para poder obtener una temperatura de ~2000°C en el filamento.
- En todos los casos se utilizó un tiempo de 10 minutos.

- Pasado el tiempo de tratamiento térmico se apagó el variac, se cerró la perilla del flujómetro que controla el flujo de hidrógeno que entra a la cámara de reacción, se cerró la llave de tres vías, se cerró la llave de hidrógeno y se aplicó vacío al sistema hasta llevarlo a una presión de -60 mm Hg.
- Finalmente, para poder sacar la muestra tratada térmicamente es necesario que el sistema se enfríe para lo cual debemos esperar un tiempo de aproximadamente 15 minutos.

Cabe mencionar que las temperaturas de 700°C, 900°C y 1000°C fueron medidas por un termopar [30] a diferentes distancias del filamento-substrato. Es decir, al variar la distancia filamento-substrato indirectamente variamos la temperatura a la cual se encuentra el substrato y que será la temperatura correspondiente a cada tratamiento térmico. En la tabla 3.2 se muestra la temperatura medida para cada correspondiente a cada distancia del filamento-substrato.

Muestra	Distancia filamento-substrato (mm)	Temperatura de tratamiento térmico (°C)
F1	5	~700
F2	3	~900
F3	2	~1000

3.4.2. Tratamientos térmicos a películas SiC_xO_y en N_2 y O_2

La aplicación de tratamientos térmicos en atmosfera de nitrógeno y oxígeno fue realizada en un RTA (Horno de tratamiento térmico rápido, OTF-1200X-4-RTP) el cual se muestra en la figura 3.10. Debido a la ventaja que este posee para alcanzar altas temperaturas en tiempos relativamente cortos en comparación a un horno convencional.



Figura 3.10. Sistema RTA (OTF-1200X-4-RTP) para la aplicación de tratamientos térmicos a películas de SiC_xO_y en atmósferas de nitrógeno y oxígeno.

- Inicialmente, se coloca en el porta-substrato, la muestra con la película de SiC_xO_y y se cierra la tapa lateral del RTA cuidando la posición del oring para mantener la hermeticidad del sistema.
- Posteriormente se aplica vacío en el sistema hasta llevarlo a una presión de 20 mTorr para limpieza de la cámara. Llegando a este nivel de vacío, se introduce el gas de la atmósfera (nitrógeno u oxígeno), dependiendo del tratamiento a realizar respetando un flujo establecido (100 sccm), con ayuda del flujómetro del RTA, por un tiempo de 5 minutos. Es importante que la llave de desahogo se encuentre abierta para evitar una sobre presurización de la cámara del RTA y evitar daños a esta.
- Posteriormente se realiza la programación del controlador de temperatura del horno RTA de acuerdo con la temperatura establecida, para cada uno de los tratamientos térmicos y se realiza el tratamiento térmico correspondiente a cada película de SiC_xO_y , por un tiempo de 10 minutos.
- Pasado el tiempo de tratamiento térmico se cierra el flujo del gas (nitrógeno u oxígeno) y se enciende la bomba de vacío, para ayudar al sistema de refrigeración. Se espera un tiempo aproximado de 45 minutos para que se enfríe el horno y se extrae la muestra.

Las temperaturas de tratamiento térmico aplicadas a las películas de SiC_xO_y en atmósferas de nitrógeno y oxígeno se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Temperatura de tratamientos térmicos en atmósfera de N_2 y O_2 a películas de SiC_xO_y .

Atmósfera de nitrógeno		Temperatura de tratamiento térmico (°C)
Muestra		
F4		~300
F5		~700
F6		~900
Atmósfera de oxígeno		Temperatura de tratamiento térmico (°C)
Muestra		
F7		~500
F8		~600
F9		~700

3.5. Especificaciones de los equipos utilizados en las técnicas de caracterización

La naturaleza de los enlaces químicos se estudió mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utilizando un espectrómetro Bruker Vector 22 en el rango de medición de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, un láser de 633 nm y 2 mW .

La figura 2.6 muestra el sistema de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, espectrómetro Bruker Vector 22 utilizado para analizar los enlaces químicos presentes y realizar la caracterización de las películas de SiC_xO_y . Cabe señalar que para realizar la medición por FITR, un substrato limpio de silicio (sin película) fue analizado inicialmente (background) con el objeto de que a la hora de realizar la medición de las muestras con película de SiC_xO_y no tuvieran injerencia los enlaces del substrato.



Figura 3.11. Sistema de medición de FTIR, espectrómetro Bruker Vector 22.

Los espectros de emisión de FL se efectuaron a temperatura ambiente. Con un sistema Horiba Fluoromax 3, este se muestra en la figura 2.8, así como el proceso de

medición de las muestras se excitaron a través de una lámpara de Xenón de 150 W usando una radiación de 300 nm (4.13 eV), esta fue seleccionada a través de un filtro específico para esta longitud de onda y la señal de emisión de FL se obtuvo de 370 a 900 nm (1.37 - 3.1 eV), la cual fue seleccionada a través de un filtro SCHOTT (KV370) de 3 mm de espesor, con una resolución de 1 nm.



Figura 3.12. Sistema de medición de Fotoluminiscencia, Horiba Fluoromax 3.

En el siguiente capítulo se presenta el análisis de los resultados obtenidos a través de las técnicas FTIR y FL para su análisis óptico-estructural de las películas de SiC_xO_y sometidas a diferentes atmosferas y a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos a través de las técnicas de caracterización realizadas por FTIR y FL para su análisis óptico-estructural. Dicho análisis para identificar los posibles mecanismos de emisión dominantes en películas de SiC_xO_y obtenidas por la técnica HFCVD, al ser sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

4.1. Análisis de muestras sin tratamiento térmico

Como se mencionó anteriormente, la naturaleza de los enlaces químicos se estudió mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utilizando un espectrómetro Bruker Vector 22 en el rango de medición de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ con un láser de 633 nm y 2 mW .

Para inicio de nuestro estudio, inicialmente se depositaron 2 películas de SiC_xO_y (M1 y M2), con características de depósito iguales, usando un flujo constante de H_2 de 15.6 sccm , esto con el objetivo de estudiar sus enlaces y verificar la reproducibilidad de las películas obtenidas por la técnica HFCVD. Para ello, los parámetros de obtención correspondientes a la tabla 3.1 se mantuvieron constantes. Para un análisis comparativo de enlaces y demostrar la obtención de películas SiC_xO_y , una muestra de SRO se depositó en el mismo sistema HFCVD bajo las mismas condiciones de depósito, pero sin arrastrar vapor de etanol hacia la cámara de reacción, únicamente con flujo de hidrógeno y la fuente sólida de cuarzo. El espectro FTIR de las muestras; SRO, M1 y M2 obtenidas con un flujo de 15.6 sccm es mostrado en la figura 4.1.

Para la muestra de SRO se pueden observar enlaces preferenciales Si-O-Si alrededor de 450 cm^{-1} (rocking), 800 cm^{-1} (bending symm), $1080-1200 \text{ cm}^{-1}$ (stretching asymmetric), característicos de películas de SRO. Adicionalmente enlaces Si-H y Si-O son evidenciados alrededor de 880 cm^{-1} y $615-650 \text{ cm}^{-1}$. Dicha vibración en 880 cm^{-1} es de

esperarse por el papel que juega el H_2 en el proceso de reacción CVD para las muestras de SRO [10, 26].

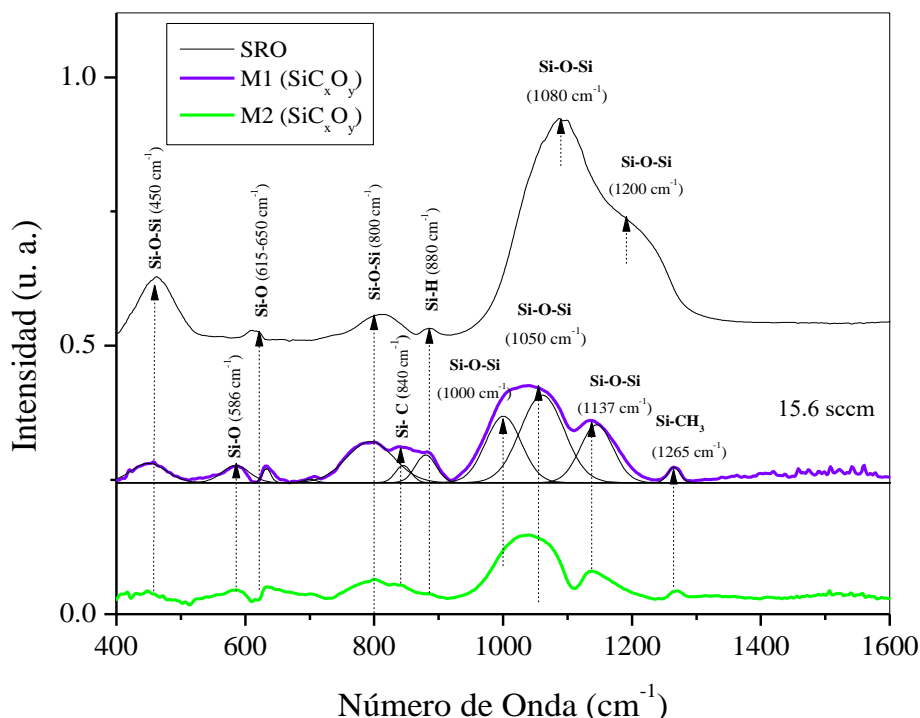


Figura 4.1. Espectros de FTIR de muestras SRO, M1 y M2 obtenidas con flujo de 15.6 sccm sin tratamiento térmico.

Para el caso de las películas de SiC_xO_y (Muestras M1 y M2), las mismas vibraciones características para películas SRO son observadas; 450 cm^{-1} (rocking), 800 cm^{-1} (bending symm), y $1050\text{-}1137\text{ cm}^{-1}$ (stretching asymmetric) asociados a enlaces Si-O-Si. Así mismo, los enlaces Si-H (880 cm^{-1}) y Si-O ($565\text{-}650\text{ cm}^{-1}$) también son detectados. Una diferencia mínima pero substancial observada en los espectros FTIR de las muestras M1 y M2 respecto a las muestras SRO, es la aparición de vibraciones alrededor de 840 y 1265 cm^{-1} asociadas a enlaces Si-C y Si-CH₃. Dichos enlaces, de baja intensidad demuestran la incorporación de carbono en las películas SiC_xO_y por efecto del burbujeo de etanol y cambian radicalmente las propiedades fotoluminiscentes como se analizará más adelante.

De este modo, se puede argumentar que ambos mecanismos de reacción para la formación de películas SRO y SiC_xO_y por HFCVD son similares, aunque en el caso de las películas SiC_xO_y una concentración de carbono es esperada debido a las pequeñas vibraciones relacionadas a los enlaces Si-C (840 y 1265 cm^{-1}). En la figura 4.1, se ejemplifica la posición de los enlaces descritos con anterioridad a partir de la deconvolución

de la muestra M1. En la tabla 4.1 se muestra un resumen de los enlaces químicos o modos de vibración encontrados para películas de SiC_xO_y y SRO reportadas por diferentes técnicas de depósito y que se ajustan perfectamente a las películas obtenidas por la técnica HFCVD (figura 4.1).

Tabla 4.1. Posición de los enlaces o modos de vibración de FTIR relacionados con películas a base de silicio (SRO, a-SiC_xO_y).

Modo de vibración	Posición reportada (cm ⁻¹)	Referencias
Si-O-Si (Rocking)	437-460	[17],[28],[47],[72],[73]
Si-O (Ring with 4 Si atoms)	565-585	[74]
Si-Si/Si-O(Ring with 3 Si atoms)	615-650	[74]
Si-O (pseudolattice)	500-750	[74]
Si-C (stretching)	795-845	[17],[47],[72],[74]
Si-O-Si (bending)	790-900	[47],[72],[74]
Si-H (bending)	875-940	[11],[38],[47],[74]
Si-O(stretching)	1000-1070	[74]
Si-O-Si (stretching asymm)	1000-1225	[17],[28],[47],[72],[74]
Si-CH ₃ (stretching)	1250-1285	[17],[75],[74]
CH ₃ (bend, scissoring, waving)	1150-1500	[74]
C-H, CH ₂	2850-3000	[38],[74],[73]
O-H	2500-3700	[38], [74]

En general se puede observar una buena reproducibilidad en las muestras M1 y M2 en función de la aparición de los enlaces químicos, los cuales son los mismos, aunque para la muestra M2 aparecen en menor intensidad respecto a la muestra M1. Esto puede asociarse a la diferencia de espesores obtenidos para cada muestra; M2 (4.15 μm) y M1 (4.62 μm), pero en general las muestras son reproducibles en función de los enlaces químicos obtenidos. Respecto a la muestra SRO los enlaces Si-C, Si-CH₃ no fueron detectados, pero se puede observar que las bandas relacionadas a los enlaces Si-O-Si son dominantes en todos los casos por lo que predomina una red o fase de óxido de silicio no estequiométrico SiO_x ($1 < x < 2$) [26, 43]. Para el caso de las muestras M1 y M2, se propone la obtención de películas SiC_xO_y con una estructura tipo SiO_2 o SiO_x debido a que bandas intensas Si-O-Si son observadas (~ 450 , ~ 800 , $\sim 1000-1225$ cm^{-1}) y solo señales de baja intensidad pero bien definidas sobresalen para enlaces Si-C (840 cm^{-1}) y Si-CH₃ (1265 cm^{-1}). Otro factor que respalda dicha propuesta, es que de un trabajo reportado anteriormente se demostró que por HFCVD se obtienen concentraciones de carbono entre 3.8 y 9.3 % at. para flujos entre 124 – 249 sccm [28]. En este trabajo de tesis, un flujo (H_2) de 15.6 sccm fue empleado en todos los procesos, por lo que una baja concentración de carbono (C~3.8 % at.) en las películas de SiC_xO_y es esperado. Se ha reportado que cuando la concentración de carbono es baja, la emisión fotoluminescente es intensa en la región de altas energías

(verde-azul). Por lo que el estudio de bajas concentraciones de carbono resulta de gran interés.

Para corroborar la reproducibilidad de las películas de SiC_xO_y , el mismo proceso de análisis en cuanto a las muestras estudiadas por FTIR, fue realizado a través de mediciones de FL usando un equipo Horiba Fluoromax 3. Para ello, todas las muestras fueron excitadas usando la mejor longitud de onda con la que se obtuvo la máxima emisión, en este caso de 300 nm (4.13 eV). La señal de emisión fotoluminiscente fue colectada de 370 a 900 nm (1.37-3.35 eV) con una resolución de 1 nm. El espectro de FL correspondiente a las muestras; SRO, M1 y M2 es mostrado en la figura 4.2.

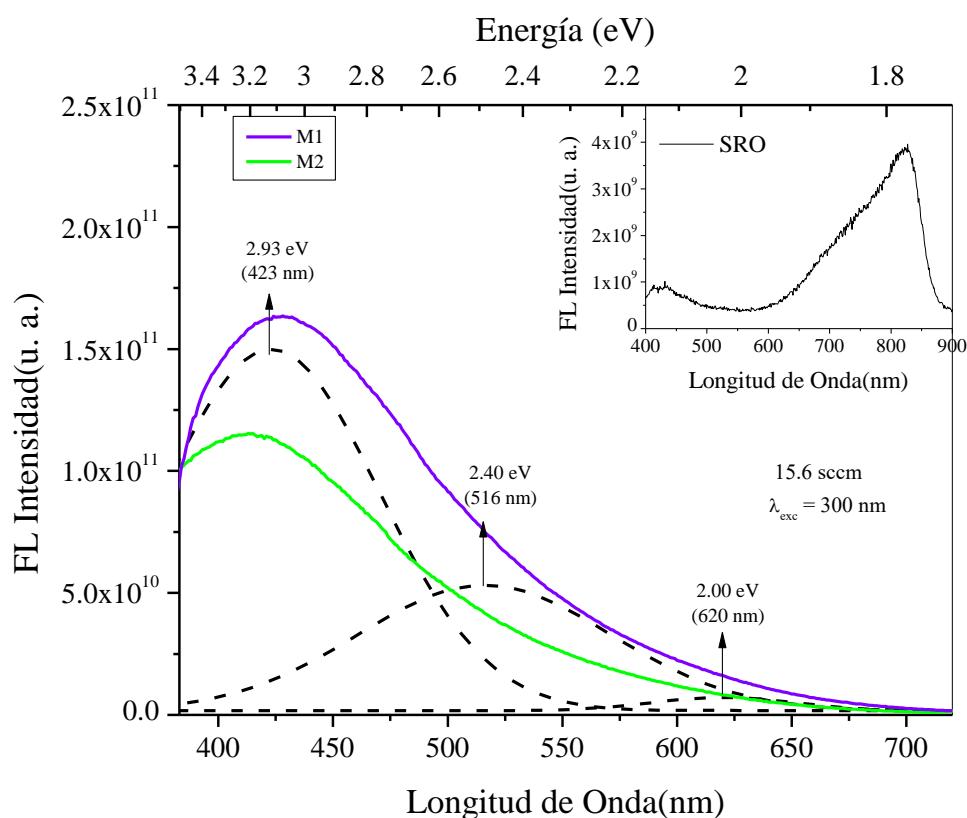


Figura 4.2. Espectros FL de muestras SRO, M1 y M2 obtenidas con flujo de 15.6 sccm sin tratamiento térmico.

Para el caso de las muestras M1 y M2, correspondientes a las películas de SiC_xO_y , presentan una emisión amplia característica de películas SiC_xO_y en el rango de 375 nm a 650 nm, presentando un máximo de emisión alrededor de 412-428 nm. Dichos espectros son similares a reportes de fotoluminiscencia de películas SiC_xO_y que presentan una amplia banda del espectro visible (luz blanca) centrada en la región verde azul con

máximo alrededor de 380 y 450 nm [15, 17, 20, 26, 45, 74]. Cabe mencionar que Zhenxu Lin y colaboradores [77], demostraron que modificando el contenido de oxígeno en las películas SiC_xO_y y con baja concentración de carbono se puede modular o cambiar el pico máximo de energía de emisión, de bajas a altas energías (600 a 450 nm) de acuerdo con el incremento en el contenido de oxígeno. El incremento en la concentración de oxígeno en las películas SiC_xO_y puede conducir a la formación de una estructura tipo SiO_2 y presentan su máxima emisión en la región verde-azul.

Analizando los espectros de FL reportados en esta tesis, se pudo observar que cada espectro de emisión (M1 y M2) está conformado por sub-bandas de emisión que sobresalen al realizar una deconvolución al espectro original. Para mejor visualización, en la figura 4.2 se muestra la deconvolución de la muestra M1, por otro lado; la muestra M2 también fue deconvolucionada. Para ello, tres bandas gaussianas se ajustaron alrededor de la región azul (~ 3.0 eV), verde (~ 2.4 eV) y roja (~ 2.0 eV) y son mostradas en la figura 4.2. Las propiedades de cada banda deconvolucionada; posición, intensidad, y FWHM para cada una de las bandas obtenidas se muestran en la tabla 4.2. Se puede observar que la intensidad de las bandas gaussianas en la muestra M1, son más intensas respecto a la muestra M2, como mencionamos se debe a la diferencia de espesores en las películas. En este caso lo importante de realizar las deconvoluciones deja entrever que en ambos casos la máxima emisión se centra en la banda azul (~ 3.0 eV), por lo que sugerimos que se depositaron películas de SiC_xO_y con una baja concentración de carbono y un alto contenido de oxígeno que dan lugar a la formación de una estructura tipo SiO_2 que presenta su emisión dominante en la región azul, esto de acuerdo a lo que reporta Zhenxu Lin y colaboradores [77] y que está de acuerdo con el análisis de FTIR.

Tabla 4.2. Intensidad y FWHM de la deconvolución de bandas gaussianas azul, verde y roja de las películas de SiC_xO_y .

Muestra	Banda azul			Banda verde			Banda roja		
	Centro Max	I_{FL} (u. a.)	FWHM (nm)	Centro Max	I_{FL} (u. a.)	FWHM (nm)	Centro Max	I_{FL} (u. a.)	FWHM (nm)
M1	423 (2.93 eV)	$1.48E^{11}$	111.01	516 (2.40 eV)	$5.14E^{10}$	129.85	620 (2.00 eV)	$5.48E^9$	73.83
M2	412 (3.00 eV)	$1.10E^{11}$	117.54	516 (2.40 eV)	$2.88E^{10}$	116.03	620 (2.00 eV)	$4.13E^9$	79.75

En este sentido se ha reportado que la fotoluminiscencia en películas SiC_xO_y ha sido asociada a diferentes procesos de emisión relacionada con defectos luminiscentes en

la región UV visible [46]. De acuerdo con la forma obtenida en los espectros FTIR (M1 y M2), se argumenta que el tipo de estructura formada en las películas SiC_xO_y presenta características tipo SiO_2 (baja concentración de carbono; $\text{C} < 10 \%$ at.); por lo que el tipo de defectos responsables de la emisión deben ser asociados a los mecanismos de emisión relacionados con películas SRO. Tales defectos comúnmente estudiados para este tipo de estructuras son: vacancias de oxígeno neutral relacionados con silicio (Si-NOVs) (~ 2.8 eV), centros de deficiencia de oxígeno relacionados con silicio (Si-ODCs) (~ 2.5 eV), centros sueltos de oxígeno no enlazados (NBOHCs) (~ 2.0 eV) [17, 26, 44]. De acuerdo, a la deconvolución realizada en las muestras M1 y M2 (tabla 4.2), la emisión fotoluminiscente en las películas SiC_xO_y obtenidas por HFCVD sin tratamiento térmico, es asociada a dichos defectos por su correspondencia en posición (eV), pero con preferencia a la formación de defectos Si-NOVs por su dominio en la banda de 3 eV (banda azul).

Finalmente, un aspecto importante para tomar en consideración es la fotoluminiscencia observada en la película de SRO. La cual es aproximadamente 41 veces menos intensa respecto a la emisión de las películas de SiC_xO_y y con un máximo en 827 nm, característica de la emisión en películas SRO [10, 26, 27]. Cabe mencionar que un pequeño cambio en la configuración del sistema HFCVD, como lo es la incorporación de compuestos de carbono en la cámara de reacción produce un gran cambio en la fotoluminiscencia en intensidad y región de emisión aun usando las mismas condiciones de depósito tanto para muestras de SRO como para películas de SiC_xO_y .

4.2. Análisis de muestras con tratamiento térmico en H_2

Para analizar las muestras sometidas a tratamiento térmico, 3 muestras con las mismas condiciones de depósito que la muestra de referencia fueron tratadas térmicamente en atmósfera de hidrógeno a temperaturas de 700 °C (F1), 900 °C (F2) y 1000 °C (F3) por un tiempo de 10 minutos y con un flujo de 62 sccm para cada temperatura. En la tabla 4.3 se presentan las características de las muestras con y sin tratamiento térmico, mostrando su correspondiente temperatura de tratamiento térmico.

Tabla 4.3. Características de depósito y temperatura de las películas de SiC_xO_y tratadas térmicamente en H_2 .

Muestra	Temperatura de tratamiento térmico ($^{\circ}\text{C}$)
M1	Sin tratamiento térmico
F1	700
F2	900
F3	1000

En la figura 4.3, se muestran el espectro FTIR de la muestra de referencia (M1) y de las muestras tratadas térmicamente en atmósfera de H_2 en el mismo reactor HFCVD.

De acuerdo con la tabla 4.1, se asignaron los modos de vibración característicos para las películas SiC_xO_y tratadas térmicamente, así como la muestra de referencia M1. Se puede observar, que las muestras tratadas térmicamente presentan la mayoría de los modos de vibración que la muestra M1. Sin embargo, algunos modos de vibración cambian su intensidad conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico, como es observado en la figura 4.3. Tal es el caso de los modos de vibración C-H, O-H, CH_3 , y CO_2 alrededor de 2916 cm^{-1} , $2670\text{--}2810\text{ cm}^{-1}$, 1500 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} , que aparecen e incrementan su intensidad con la temperatura de tratamiento térmico.

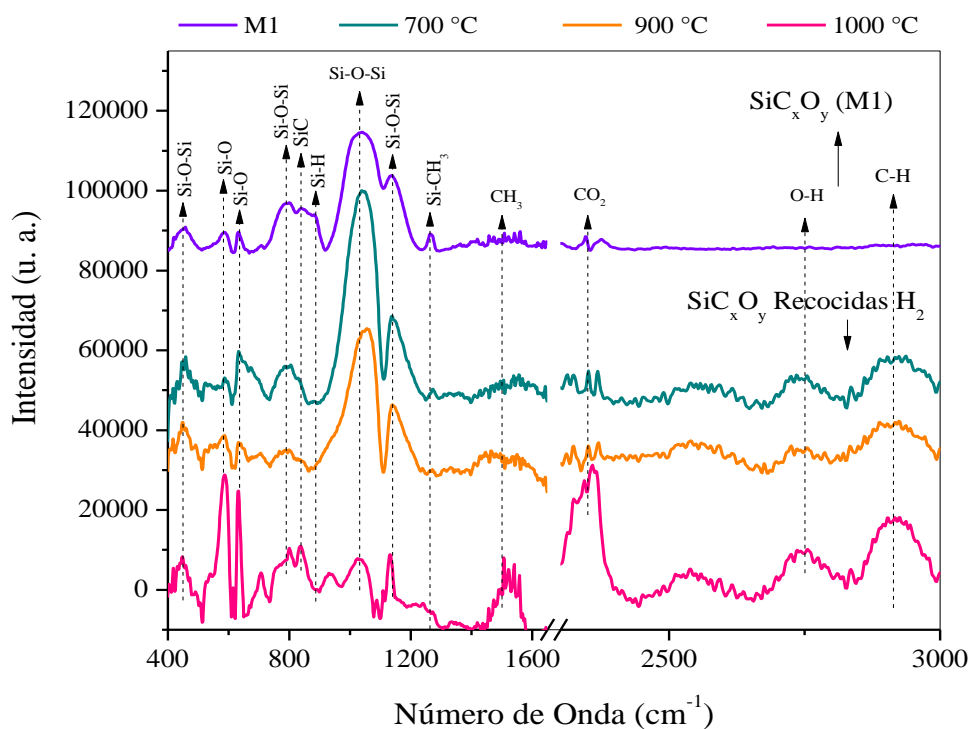


Figura 4.3 Espectro FTIR de muestras de SiC_xO_y antes y después de someterlas a tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno.

Las bandas relacionadas a los enlaces Si-O-Si alrededor $1000-1225\text{ cm}^{-1}$ es dominante, excepto para la muestra recocida a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para las temperaturas de tratamiento térmico de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, las bandas alrededor de $1000-1225\text{ cm}^{-1}$ presentan alta intensidad en los enlaces Si-O-Si respecto a los enlaces Si-C, lo que demuestra películas SiC_xO_y con estructura tipo SiO_2 .

Por otro lado, una disminución importante en las bandas de 880 cm^{-1} y 1137 cm^{-1} asociadas a enlaces Si-H y Si- CH_3 con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico es observada, lo cual pudiese ser contradictorio por la atmosfera en que se recocieron las muestras. Sin embargo, este comportamiento puede ser asociado a un reacomodamiento de enlaces en la red del SiC_xO_y promovido por el tratamiento térmico.

La reducción de enlaces Si-H y Si- CH_3 con el aumento en la temperatura tratamiento térmico puede dar lugar al rompimiento o desligue de enlaces de Si-H y/o la formación de enlaces C-H, CH_3 , CO_2 y Si-O. Suponemos que el efecto de incrementar la temperatura de tratamiento térmico puede dar lugar a la formación de clusters de silicio ya que el H y O se desliga del silicio (de FTIR los enlaces Si-H (880 cm^{-1}) y Si-O-Si (1050 cm^{-1}) disminuyen drásticamente y pueden formar enlaces Si-Si, C-H, CH_3). Un indicativo de la formación de clusters de silicio (aglomeración de enlaces Si-Si), son las bandas $565-650\text{ cm}^{-1}$, las cuales incrementan su intensidad conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico. Dichas bandas están relacionadas a anillos Si-O de tres átomos y cuatro átomos de silicio. Pensamos que no existe desorción de H de las películas con el tratamiento térmico, más bien un reacomodamiento en la red promoviendo la aglomeración de clusters de silicio (Si-Si) y formación de enlaces (C-H, CH_3 , y CO_2) en la película provocando cambios estructurales y modificando las propiedades fotoluminiscentes como se estudiara más adelante. Los enlaces relacionados a Si-C (845 cm^{-1}) y Si-O-Si (450 y 800 cm^{-1}) permanecen sin cambios en todas las películas aun después del tratamiento térmico. Sin embargo, la vibración Si-O-Si en $1000-1137\text{ cm}^{-1}$ disminuye en intensidad para la máxima temperatura de tratamiento térmico, lo cual puede ser atribuido a una desorción de oxígeno y/o la formación de enlaces O-H y CO_2 .

En la figura 4.4 se muestran los espectros de emisión de FL de las películas de SiC_xO_y , sin tratamiento térmico (M1) y sometidas a tratamiento térmico en H_2 a temperaturas de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (F1), $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (F2) y $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (F3). Un recuadro en la figura 4.4, muestra una foto de la emisión real fotoluminiscente visible con el ojo humano cuando estas

son irradiadas con una fuente de luz UV, mostrando una emisión de color verde-azul para la muestra sin recocer y una coloración rojo-naranja para las muestras tratadas térmicamente. El espectro de FL de cada muestra se deconvoluciono y se ajustó a tres bandas de emisión atribuidas a defectos asociados a vacancias de oxígeno neutral relacionados con silicio (Si-NOVs) (~ 2.8 eV), centros de deficiencia de oxígeno relacionados con silicio (Si-ODCs) (~ 2.5 eV), centros sueltos de oxígeno no enlazados (NBOHCs) (~ 2.0 eV). Cada banda de emisión cambia de intensidad dependiendo de la temperatura de tratamiento térmico.

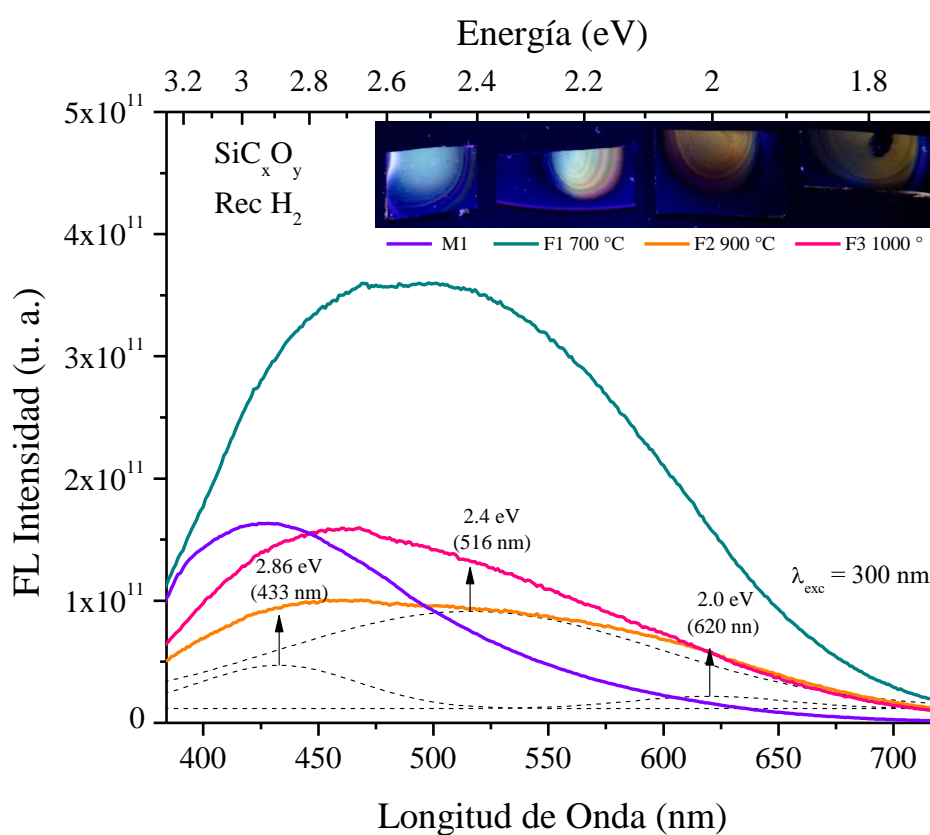


Figura 4.4 Espectro FL de muestras de SiC_xO_y antes y después de someterlas a tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno.

La intensidad y el parámetro FWHM para cada una de las bandas obtenidas se muestran en la tabla 4.4. En la tabla, se nota un aumento en intensidad de FL y aumento en el parámetro FWHM de la banda verde (2.4 eV) y roja (2.0 eV) respecto a la muestra de referencia, lo cual hace que la fotoluminiscencia de los espectros correspondientes a las películas tratadas térmicamente amplié su emisión y mejore su intensidad en estas regiones como se observa en la figura 4.4.

Tabla 4.4. Intensidad y FWHM de la deconvolución de bandas gaussianas azul, verde y roja de las películas de SiC_xO_y tratadas térmicamente a temperaturas diferentes.

Muestra	Banda azul			Banda verde			Banda roja		
	Centro Max	I _{FL} (u. a.)	FWHM (nm)	Centro Max	I _{FL} (u. a.)	FWHM (nm)	Centro Max	I _{FL} (u. a.)	FWHM (nm)
REF (M1)	423 (2.93 eV)	1.48E ¹¹	111.01	516 (2.40 eV)	5.14E ¹⁰	129.85	620 (2.00 eV)	5.48E ⁹	73.83
Hidrógeno									
F1	433 (2.86 eV)	1.70E ¹¹	84.24	516 (2.40 eV)	3.33E ¹¹	146.01	620 (2.0 eV)	7.83E ¹⁰	126.97
F2	427 (2.90 eV)	5.84E ¹⁰	92.02	516 (2.40 eV)	8.07E ¹⁰	150.33	620 (2.0 eV)	3.21E ¹⁰	126.97
F3	433 (2.86 eV)	1.13E ¹¹	92.76	516 (2.40 eV)	1.14E ¹¹	128.36	620 (2.0 eV)	3.80E ¹⁰	123.03

Es importante destacar el efecto que el hidrógeno causa a las películas de SiC_xO_y cuando las muestras son tratadas térmicamente en el mismo sistema HFCVD. Particularmente para la temperatura de tratamiento térmico de 700 °C, se observa una considerable mejora en intensidad y ensanchamiento del espectro de FL respecto a la muestra de referencia (M1). Sin embargo, para mayores temperaturas de tratamiento térmico, la intensidad de fotoluminiscencia decae respecto a la muestra M1, aunque la forma de la emisión y ensanchamiento de la misma se mantiene. En este sentido se puede argumentar para esta muestra tratada térmicamente (F1), que el aumento de la emisión correspondiente a la banda azul está relacionado con la presencia notable de enlaces Si-H y Si-CH₃ y que el aumento en la banda roja es asociado a los enlaces O-H y C-H (Como se puede observar de FTIR). De este modo, el incremento en la banda azul es favorecido por defectos Si-NOV o de transiciones de C-NOV (O₃ ≡ C-Si ≡ O₃) [19] ya que la presencia de carbono puede formar cadenas Si-C como se observa por FTIR. El incremento de las bandas verde y roja en la muestra F1, podría ser relacionado con una mayor generación de defectos radiativos Si-ODCs (~2.5 eV) y de centros NBOHCs (~2.0 eV), causados por el comportamiento de los enlaces O-H y C-H.

Para las temperaturas de tratamiento térmico de 900 y 1000 °C, la FL decrece y la banda azul disminuye al igual que las bandas verde y roja. Analizando los espectros FTIR para dichas temperaturas, los enlaces Si-O-Si disminuyen y desaparecen las vibraciones correspondientes a los enlaces Si-H, Si-CH₃. Pensamos que estas vibraciones juegan un papel importante en la emisión azul obtenida en las películas SiC_xO_y, ya que, bajo ciertas condiciones, refiriéndose a la temperatura de tratamiento térmico afectan

notablemente la generación de defectos asociados a vacancias de oxígeno neutral relacionados con silicio (Si-NOVs) ($\sim 2.8\text{eV}$). Por otro lado, cuando aparecen los enlaces O-H y C-H causan cambios en las bandas verde y roja por lo que dichos enlaces pueden estar asociados a centros de deficiencia de oxígeno relacionados con silicio (Si-ODCs) ($\sim 2.5\text{ eV}$), centros sueltos de oxígeno no enlazados (NBOHCs) ($\sim 2.0\text{ eV}$).

Cabe mencionar, que existen reportes en la literatura de tratamientos térmicos en ambiente de plasma de hidrógeno a películas de SiC_xO_y fotoluminiscentes a menores temperaturas que las que reportamos en este trabajo de tesis. Sin embargo dicho proceso no fue adecuado [72] ya que la temperatura de tratamiento térmico ($300\text{ }^\circ\text{C}$) no fue suficiente para observar una mejora en la fotoluminiscencia. Sus resultados muestran una total decaída en la fotoluminiscencia con el tratamiento térmico. Los autores mencionan que el tratamiento térmico pasiva los enlaces y los defectos responsables de la fotoluminiscencia (Si-NOV y NBOHCs) provocando una disminución total de la FL para temperatura de tratamiento térmico de $300\text{ }^\circ\text{C}$. De esta forma, los resultados de tratamiento térmico en H_2 obtenidos en este trabajo de tesis son apropiados ya que primero se logró intensificar la fotoluminiscencia y además abarcar una región de FL más amplia que el espectro de la muestra sin tratamiento térmico (M1), lo cual resulta importante resaltar.

En la figura 4.5 se muestra el comportamiento de los defectos mencionados anteriormente para películas de SiC_xO_y sometidas a tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno. Se puede observar que para temperaturas de $700\text{ }^\circ\text{C}$ se ve un notable dominio de los defectos Si-ODCs (banda verde). Sin embargo, conforme incrementa la temperatura ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) los defectos Si-ODCs y Si-NOVs contribuyen de igual forma a la FL. Por otro lado, los defectos NBOHCs son los que menos contribuyen a la FL incluso a altas temperaturas de tratamiento térmico ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) su contribución es relativamente baja en comparación con los defectos Si-ODCs y Si-NOVs.

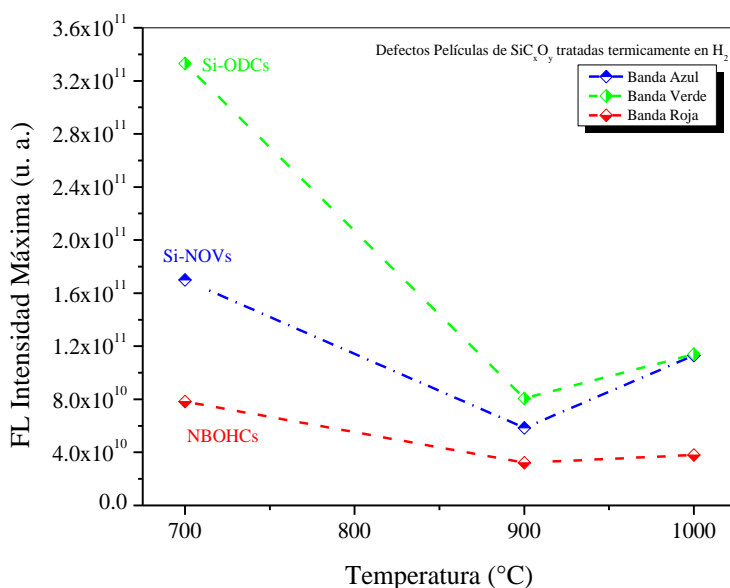


Figura 4.5 Comportamiento de defectos relacionados con la emisión fotoluminiscente de películas de SiC_xO_y tratadas térmicamente en atmosfera de hidrógeno.

De acuerdo con los resultados obtenidos de la gráfica de comparación de defectos con respecto de la temperatura de tratamiento térmico en atmosfera de hidrógeno, observamos que los defectos radiativos dominantes responsables de la emisión en las películas son los defectos Si-ODCs para una temperatura de 700 °C.

Se puede observar (figura 4.5) que el comportamiento de los defectos radiativos en las muestras tratadas térmicamente en atmosfera de hidrógeno se ven modificados por el efecto de tratamiento térmico. Por esta razón resulta de interés conocer el comportamiento de dichos defectos en una atmosfera diferente como por ejemplo, nitrógeno u oxígeno.

4.3. Análisis de muestras con tratamiento térmico en N₂

Para analizar las muestras sometidas a tratamiento térmico, 3 muestras con las mismas condiciones de depósito que la muestra de referencia (M1) fueron tratadas térmicamente en atmosfera de nitrógeno a temperaturas de 300 °C (F4), 700 °C (F5) y 900 °C (F6) en un horno RTA por un tiempo de 10 minutos, usando un flujo de 100 sccm. En

la tabla 4.5, se muestran las características de las muestras depositadas en función de su temperatura de tratamiento térmico.

Muestra	Temperatura de tratamiento térmico ($^{\circ}\text{C}$)
M1	Sin tratamiento térmico
F4	300
F5	700
F6	900

Las muestras tratadas térmicamente en atmósfera de nitrógeno fueron medidas por FTIR en un rango de medición de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. En la figura 4.6, se muestran el espectro FTIR de las muestras antes y después del tratamiento térmico en N_2 .

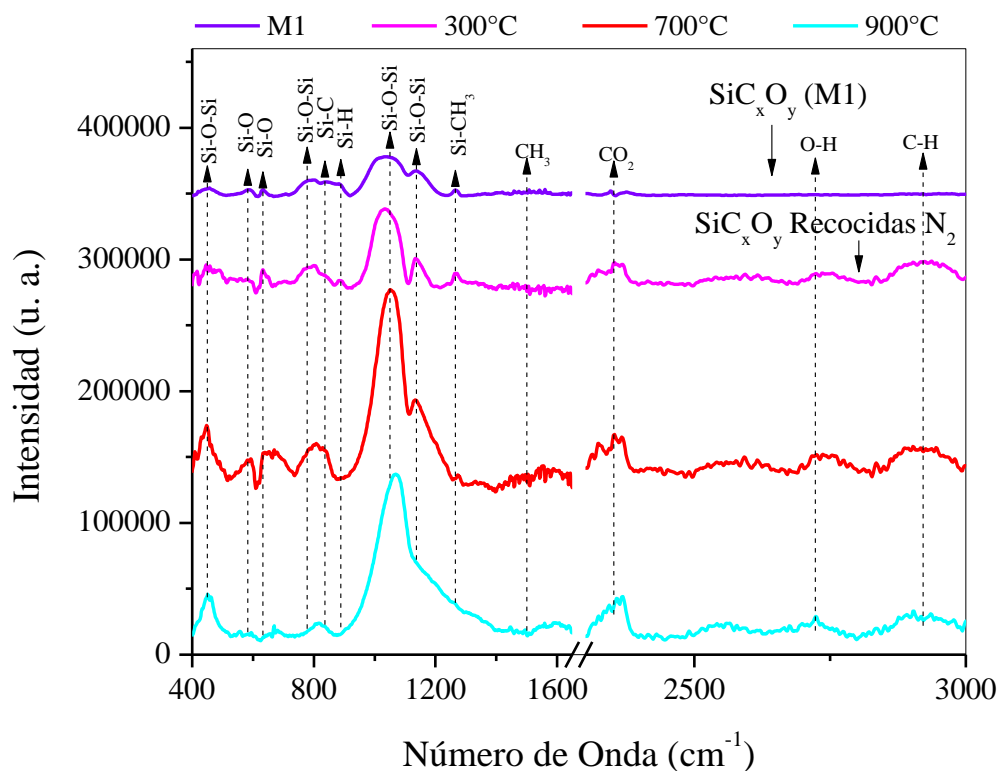


Figura 4.6 Espectro FTIR de muestras de SiC_xO_y antes y después de someterlas a tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno.

En dicho espectro FTIR, se indican los modos de vibración para las películas SiC_xO_y tomando como referencia la muestra (M1). En la tabla 4.1, se describen los modos de vibración característicos y su respectiva posición en número de onda de las muestras

analizadas. Se observa, que las muestras tratadas térmicamente presentan casi todos los modos de vibración que la muestra M1. Sin embargo, algunos modos de vibración cambian su intensidad conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico como es observado en la figura 4.6. Tal es el caso del aumento de intensidad de los modos de vibración Si-O-Si en 450 cm^{-1} y $\sim 1052\text{ cm}^{-1}$, así como la aparición de los enlaces CO_2 ($\sim 2350\text{ cm}^{-1}$), O-H ($2670\text{-}2810\text{ cm}^{-1}$) y C-H ($\sim 2916\text{ cm}^{-1}$). En este sentido Zhenxu Lin y colaboradores [77] demostraron similar comportamiento respecto a la intensidad de las bandas Si-O-Si alrededor de 450 cm^{-1} y $\sim 1052\text{ cm}^{-1}$ cuando la temperatura de tratamiento térmico incrementa ($500\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$) en películas de Oxiduro de Silicio tratadas térmicamente en ambiente de N_2 . Se observa dominio de la banda correspondiente al enlace Si-O-Si ($\sim 1052\text{ cm}^{-1}$), la cual pareciera definirse con mejor intensidad conforme incrementa la temperatura de tratamiento térmico, por lo cual suponemos estructura tipo SiO_2 , además la presencia de enlaces Si-C y Si- CH_3 en las películas apenas es perceptible.

En la figura 4.6, se observa una disminución notable en las bandas alrededor de 880 cm^{-1} , 1265 cm^{-1} asociadas a enlaces Si-H, Si- CH_3 tal y como también lo reporta Zhenxu Lin [77]. Este comportamiento lo asociamos a un rompimiento o desligue del átomo de H del átomo de silicio, particularmente de los enlaces Si-H y Si- CH_3 , y a un reacomodamiento en la red SiC_xO_y para la formación preferente de enlaces Si-O-Si (450 y $\sim 1052\text{ cm}^{-1}$), C-H ($\sim 2916\text{ cm}^{-1}$), CO_2 ($\sim 2350\text{ cm}^{-1}$) después de experimentar el proceso de tratamiento térmico conforme incrementa la temperatura [77]. No se observan enlaces Si-N (en 860 cm^{-1}) por lo que se demuestra que el tratamiento térmico no promueve reacción de compuestos de la película con el tratamiento térmico en nitrógeno sino más bien un reacomodo en la red del SiC_xO_y [22].

La reducción de enlaces Si-H, Si- CH_3 y la aparición de los enlaces C-H, O-H, en ~ 2916 , $\sim 2722\text{ cm}^{-1}$, y el incremento del enlace Si-O-Si, en 450 y 1060 cm^{-1} podrían estar relacionados a la formación o disminución de defectos radiativos que modifican la fotoluminiscencia en películas de SiC_xO_y .

Las mediciones de fotoluminiscencia de las muestras tratadas térmicamente en nitrógeno fueron realizadas bajo las mismas condiciones que las muestras tratadas térmicamente en atmosfera de hidrógeno. El espectro de FL correspondiente a la muestra de referencia (M1) y de las muestras tratadas térmicamente en atmosfera de N_2 , es mostrado en la figura 4.7. Las muestras fueron tratadas térmicamente en atmosfera de nitrógeno a temperaturas de $300\text{ }^\circ\text{C}$ (F4), $700\text{ }^\circ\text{C}$ (F5) y $900\text{ }^\circ\text{C}$ (F6). Un recuadro dentro de la figura

4.7, muestra una foto de la emisión real fotoluminiscente visible con el ojo humano cuando estas son irradiadas con una fuente de luz UV, mostrando una emisión de color verde y una coloración rojo-naranja dependiendo de la temperatura de tratamiento térmico.

Las muestras presentan una emisión amplia que va desde 375 nm a 750 nm. Analizando los espectros de FL, se pudo observar que cada espectro de emisión (M1, F4, F5 y F6) está conformado por sub-bandas de emisión característica de películas de SiC_xO_y y que sobresalen al realizar una deconvolución al espectro original.

Los defectos responsables de la emisión en las películas de SiC_xO_y tratadas térmicamente en atmosfera de N_2 son: Si-NOVs (~ 2.8 eV), Si-ODCs (~ 2.5 eV) y NBOHCs (~ 2.0 eV).

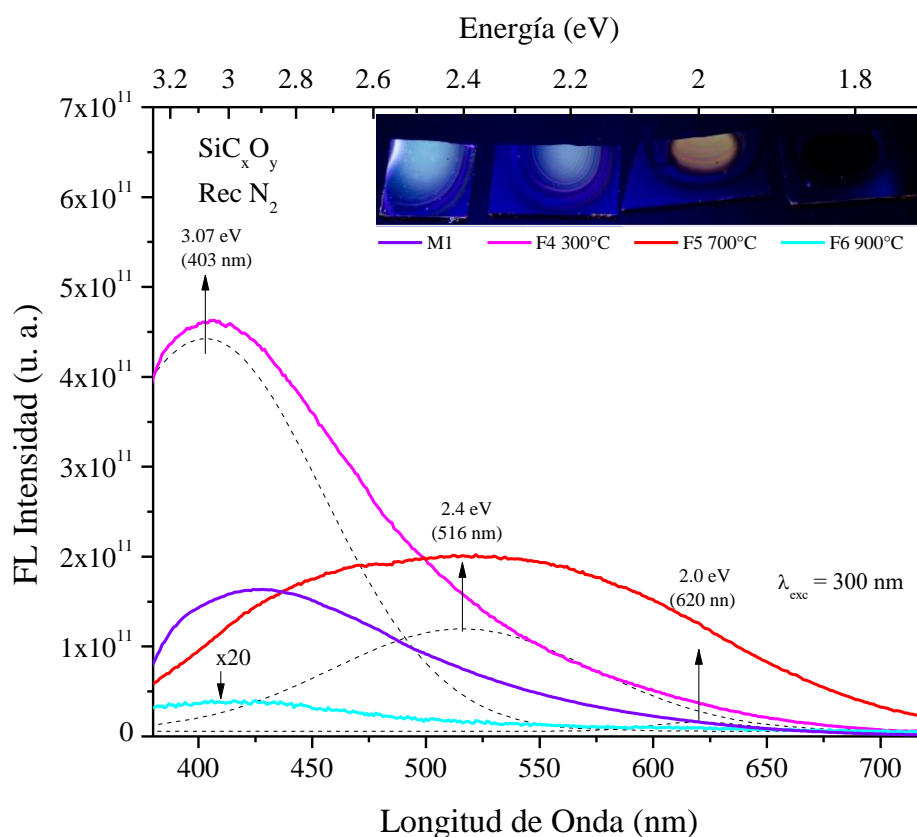


Figura 4.7 Espectro FL de muestras de SiC_xO_y antes y después de someterlas a tratamiento térmico en atmosfera de nitrógeno.

En la figura 4.7 se muestra la deconvolución de la muestra F4. Sin embargo, todas las muestras tratadas térmicamente también fueron deconvolucionadas en las mismas posiciones para poder estar acorde a la posición de los defectos. Para ello, tres bandas gaussianas se ajustaron alrededor de la región azul (~ 3.0 eV), verde (~ 2.4 eV) y roja (~ 2.0 eV).

eV). Las propiedades de cada banda deconvolucionada; posición, intensidad, y FWHM para cada una de las bandas obtenidas se muestran en la tabla 4.6. En dicha tabla, se nota un ensanchamiento en la banda de emisión verde (2.4 eV) y roja (2.0 eV) respecto a la muestra de referencia, al aumentar la temperatura de tratamiento térmico, lo cual hace que la fotoluminiscencia de los espectros correspondientes a las películas tratadas térmicamente amplié su emisión en estas regiones como se observa en la figura 4.7.

Tabla 4.6. Intensidad y FWHM de la deconvolución de bandas gaussianas azul, verde y roja de las películas de SiC_xO_y tratadas térmicamente a temperaturas diferentes.

Muestra	Banda azul			Banda verde			Banda roja		
	Centro Max	I _{FL} (u. a.)	FWHM (nm)	Centro Max	I _{FL} (u. a.)	FWHM (nm)	Centro Max	I _{FL} (u. a.)	FWHM (nm)
REF (M1)	423 (2.93 eV)	1.48E ¹¹	111.01	516 (2.40 eV)	5.14E ¹⁰	129.85	620 (2.00 eV)	5.48E ⁹	73.83
Nitrógeno									
F4	404 (3.06 eV)	4.38E ¹¹	121.57	516 (2.40 eV)	1.10E ¹¹	135.33	620 (2.0 eV)	9.40E ⁹	54.83
F5	433 (2.86 eV)	3.90E ¹⁰	65.92	516 (2.40 eV)	1.77E ¹¹	176.48	620 (2.0 eV)	3.69E ¹⁰	95.06
F6	413 (3.00 eV)	3.31E ¹⁰	113.75	516 (2.40 eV)	8.01E ⁹	110.78	620 (2.0 eV)	3.66E ⁹	109.90

Un comportamiento similar al obtenido de los espectros de FL para cada uno de los tratamientos térmicos aplicados, fue encontrado por el autor Zenxhu Lin y colaboradores [17]. Para la muestra M1 se puede observar una emisión amplia en el rango de 375 nm a 650 nm, presentando un máximo de emisión alrededor de 428 nm (~3 eV). Para una temperatura de tratamiento térmico de 300 °C, se promueve un incremento en la emisión fotoluminiscente, dominando la banda azul (~3 eV) respecto a la muestra de referencia. En este caso la presencia de enlaces Si-H y Si-CH₃ como es mostrado en el espectro FTIR podría dar lugar a la emisión preferencial por defectos Si-NOVs (~2.8eV). Para esta temperatura de tratamiento térmico la banda verde aumenta ligeramente y podría estar asociado a la aparición de enlaces O-H y C-H.

Por otro lado, para la muestra tratada térmicamente a temperatura mayor (700 °C), se promueve un desplazamiento en el máximo de la emisión fotoluminiscente hacia mayores longitudes de onda cercano a 522 nm, dominando las bandas verde y roja situadas en 2.4 y 2.0 eV, respectivamente. Así también es posible observar en la figura 4.7 un incremento en la intensidad de estas bandas respecto a la muestra de referencia. En este caso los enlaces O-H y C-H como es mostrado en el espectro FTIR podría dar lugar a la emisión preferencial principalmente por Si-ODCs (~2.5 eV) y NBOHCs (~2.0 eV) por encima de defectos Si-NOVs (~2.8eV).

Para la máxima temperatura de tratamiento térmico (900 °C) la intensidad de la banda azul disminuye al igual que las bandas verde y roja. Un decremento drástico en la fotoluminiscencia es observado (figura 4.7), permaneciendo una débil emisión alrededor de 3 eV (425 nm), la cual se redujo aproximadamente un factor de ~ 107 veces en comparación con la emisión pico-pico presentada para la banda verde dominante de la muestra F5 tratada térmicamente a 700 °C. Analizando el espectro FTIR para dicha temperatura los enlaces Si-O-Si (450 cm^{-1} y $\sim 1052\text{ cm}^{-1}$) incrementan su intensidad y desaparecen las vibraciones correspondientes a los enlaces Si-H, Si-CH₃. Pensamos que estas vibraciones juegan un papel importante en la emisión obtenida (emisión de banda azul) en las películas SiC_xO_y, ya que, bajo ciertas condiciones, refiriéndose a la temperatura de tratamiento térmico afectan notablemente la generación de defectos Si-NOVs ($\sim 2.8\text{ eV}$). Por otro lado, la presencia de enlaces O-H y C-H, podrían ser responsables de la emisión (banda verde-roja) debida a defectos Si-ODCs ($\sim 2.5\text{ eV}$) y NBOHCs ($\sim 2.0\text{ eV}$). El espectro de emisión fotoluminiscente de la muestra F6 fue multiplicado por un factor de 20, para poder apreciarlo en la misma gráfica debido al drástico decremento que sufre con el tratamiento térmico.

Curiosamente este efecto sucede cuando los enlaces Si-H y Si-CH₃ tienden a disminuir y desaparecer por completo además de que el enlace Si-O-Si tiende a agudizarse para la máxima temperatura. En este caso los defectos, Si-ODCs ($\sim 2.5\text{ eV}$) y NBOHCs ($\sim 2.0\text{ eV}$), se vuelven dominantes de 300 a 700 °C. Sin embargo, para la temperatura de 900°C se aniquilan por completo debido a la alta temperatura de tratamiento térmico como se puede observar en la figura 4.7.

En la figura 4.8 se muestra el comportamiento de dichos defectos conforme se incrementa el tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno. Se observa que los defectos radiativos dominantes responsables de la emisión en la película tratada térmicamente a 300 °C son los defectos Si-NOVs, aunque disminuye su contribución con el aumento en la temperatura de tratamiento térmico. Parecido al efecto cuando tratamos térmicamente en atmósfera de hidrógeno. Por otro lado, es posible observar que la contribución en intensidad de los defectos NBOHCs es mínima en cuanto a las temperaturas de tratamiento térmico 300 y 900 °C.

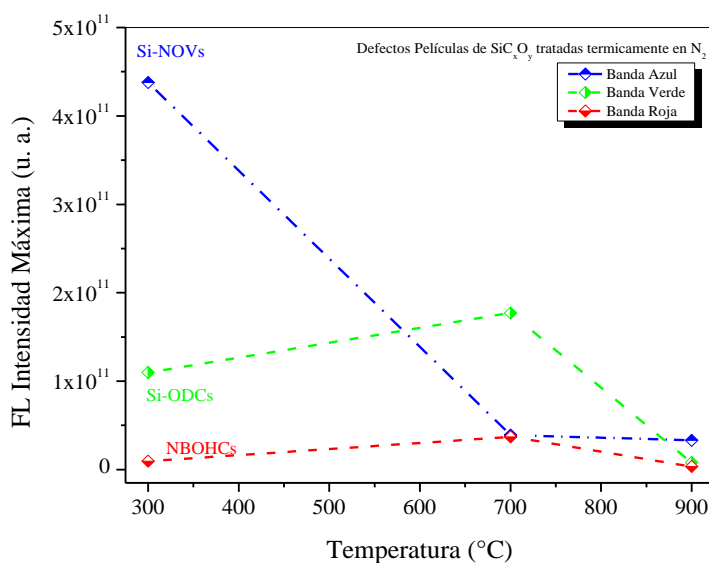


Figura 4.8 Comportamiento de defectos relacionados con la emisión fotoluminiscente de películas de SiC_xO_y tratadas térmicamente en atmósfera de nitrógeno.

Cabe mencionar, que existen reportes en la literatura de tratamientos térmicos en ambiente de nitrógeno a películas de SiC_xO_y fotoluminiscentes a temperaturas mayores de $700\text{ }^\circ\text{C}$, en los cuales los tratamientos térmicos produjeron una disminución de FL. Comportamiento similar al reportado en este trabajo de tesis. Dicho proceso presenta un comportamiento similar al obtenido de los espectros de FL a esa temperatura en donde el tratamiento térmico o la alta temperatura de tratamiento térmico no mejora la fotoluminiscencia sino al contrario la reduce drásticamente, esto como consecuencia de los cambios estructurales inducidos a través de N_2 .

De esta forma, los resultados obtenidos de tratamientos térmicos en N_2 en este trabajo de tesis son adecuados. Ya que muestran una mejora en FL para temperaturas cercanas a $700\text{ }^\circ\text{C}$, debido a que se logró intensificar la fotoluminiscencia y además abarca una región de FL más amplia que el espectro de la muestra sin tratamiento térmico (M1), incluso una emisión más amplia que los espectros con tratamiento térmico en hidrógeno (considerando una temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$) lo cual es importante resaltar.

4.4. Análisis de muestras con tratamiento térmico en O_2

Para analizar las muestras sometidas a tratamiento térmico, 3 muestras fueron tratadas térmicamente en atmosfera de oxígeno a temperaturas de 500 °C (F7), 600 °C (F8) y 700 °C (F9) en un horno RTA por un tiempo de 10 minutos, usando un flujo de 100 sccm. En la tabla 4.7, se muestran las características de las muestras depositadas en función de su temperatura de tratamiento térmico.

Tabla 4.7. Características de depósito y temperatura de las películas de SiC_xO_y tratadas térmicamente en O_2 .

Muestra	Temperatura de tratamiento térmico (°C)
M1	Sin tratamiento térmico
F7	500
F8	600
F9	700

Las muestras tratadas térmicamente en atmosfera de oxígeno fueron medidas por FTIR en un rango de medición de 400 – 4000 cm^{-1} . En la figura 4.9, se muestran el espectro FTIR de las muestras antes y después del tratamiento térmico en O_2 .

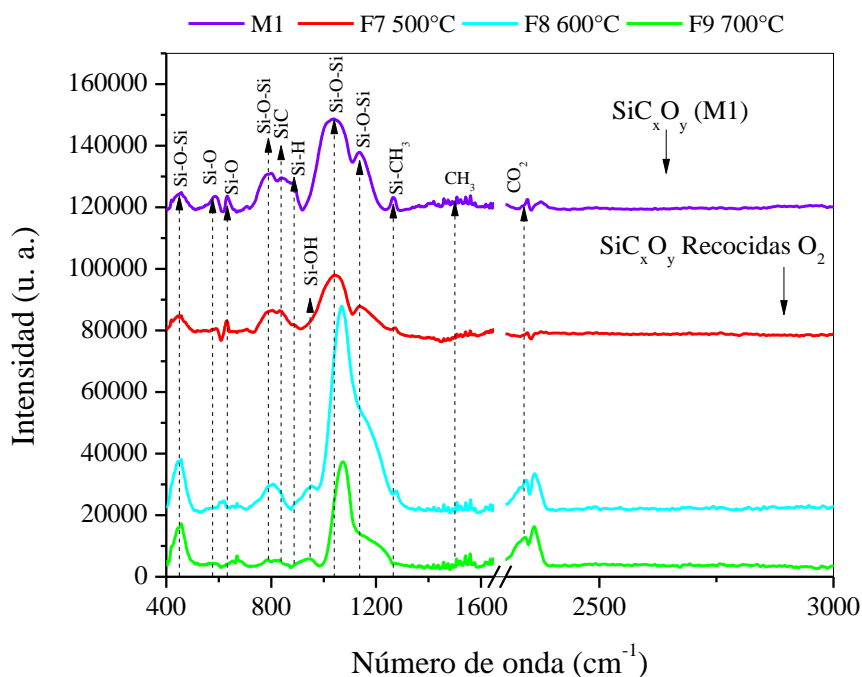


Figura 4.9 Espectro FTIR de muestras de SiC_xO_y antes y después de someterlas a tratamiento térmico en atmosfera de oxígeno.

En dicho espectro se indican los modos de vibración para las películas SiC_xO_y tomando como referencia la muestra (M1), de acuerdo con la posición de enlaces descrito en la tabla 4.1. Se observa, que las muestras tratadas térmicamente presentan casi todos los modos de vibración que la muestra M1. Sin embargo; algunos modos de vibración cambian su intensidad conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico como es observado en la figura 4.9. Tal es el caso del aumento de intensidad de los modos de vibración Si-O-Si en 450 cm^{-1} , 790 cm^{-1} y $\sim 1052\text{ cm}^{-1}$. En este sentido J. Ramos Serrano y colaboradores [47] demostraron similar comportamiento respecto a la intensidad de las bandas Si-O-Si alrededor de 450 cm^{-1} , 790 cm^{-1} y $\sim 1052\text{ cm}^{-1}$ cuando la temperatura de tratamiento térmico incrementa ($600\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$) en películas de SiOC tratadas térmicamente en ambiente de O_2 . Nuevamente la estructura de las películas SiC_xO_y es de tipo SiO_2 , debido a la baja concentración de enlaces Si-C. En este caso, para las muestras recocidas, la intensidad observada del enlace Si-O-Si ($\sim 1052\text{ cm}^{-1}$), se define mejor conforme incrementa la temperatura de tratamiento térmico.

Además de reportes se sabe que con respecto a una muestra con fase estequiométrica (SiO_2) obtenida mediante un proceso de oxidación (CVD), el espectro FTIR muestra su máxima intensidad en el enlace Si-O-Si alrededor de 1080 cm^{-1} , por lo que para las muestras depositadas en este trabajo la vibración principal Si-O-Si presenta su máximo alrededor de $1050\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ conforme al incremento de temperatura de tratamiento térmico.

En la figura 4.9, se observa una disminución notable en las bandas alrededor de 880 cm^{-1} , 1265 cm^{-1} asociadas a enlaces Si-H, Si- CH_3 tal y como también es evidenciado por lo reportado por J. Ramos Serrano y colaboradores [47] para películas de SiOC sometidas a tratamientos térmicos en O_2 . Este comportamiento lo asociamos a un rompimiento o desligue del átomo de H del átomo de silicio, particularmente de los enlaces Si-H y Si- CH_3 , y a un reacomodamiento en la red SiC_xO_y para la formación preferente de enlaces Si-O-Si (450 , 790 y $\sim 1052\text{ cm}^{-1}$) y Si-OH ($\sim 950\text{ cm}^{-1}$) después de experimentar el proceso de tratamiento térmico conforme incrementa la temperatura [47]. De acuerdo con el comportamiento mostrado, se piensa que el tratamiento térmico en oxígeno promueve una posible reacción del oxígeno en la película, así como un reacomodamiento en la red del SiC_xO_y .

La reducción de enlaces Si-H, Si- CH_3 y el incremento de los enlaces, Si-O-Si en 450 , 790 y 1060 cm^{-1} y podrían estar relacionados a la disminución de defectos radiativos

que modifican la fotoluminiscencia en películas de SiC_xO_y . Sin embargo, la vibración Si-O-Si aumenta en intensidad, se define más y se desplaza ligeramente hacia $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ conforme aumenta temperatura de tratamiento térmico, este valor está cercano al valor característico del óxido de silicio estequiométrico. Lo cual puede ser atribuido a una separación de fases Si-O en las películas y promueva la aniquilación de defectos Si-NOVs ($\sim 2.8\text{eV}$) [47], lo cual podría explicar el decremento en la intensidad de FL conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico (como se observa en los espectros de FL). Otro aspecto importante para mencionar es que en este caso las vibraciones O-H, C-H y CO_2 , no toman importancia significativa para las muestras recocidas en atmósfera de oxígeno, por lo cual no se ve afectada la emisión rojo-rojo en los espectros de fotoluminiscencia como se discute a continuación.

El espectro de FL correspondiente a la muestra de referencia (M1) y de las muestras tratadas térmicamente en atmósfera de O_2 , es mostrado en la figura 4.10. Las muestras fueron tratadas térmicamente en atmósfera de oxígeno a temperaturas de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (F7), $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (F8) y $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (F9). Un recuadro dentro de la figura 4.10, muestra una foto de la emisión real fotoluminiscente visible con el ojo humano cuando estas son irradiadas con una fuente de luz UV, mostrando una emisión de color verde que varía en intensidad dependiendo de la temperatura de tratamiento térmico.

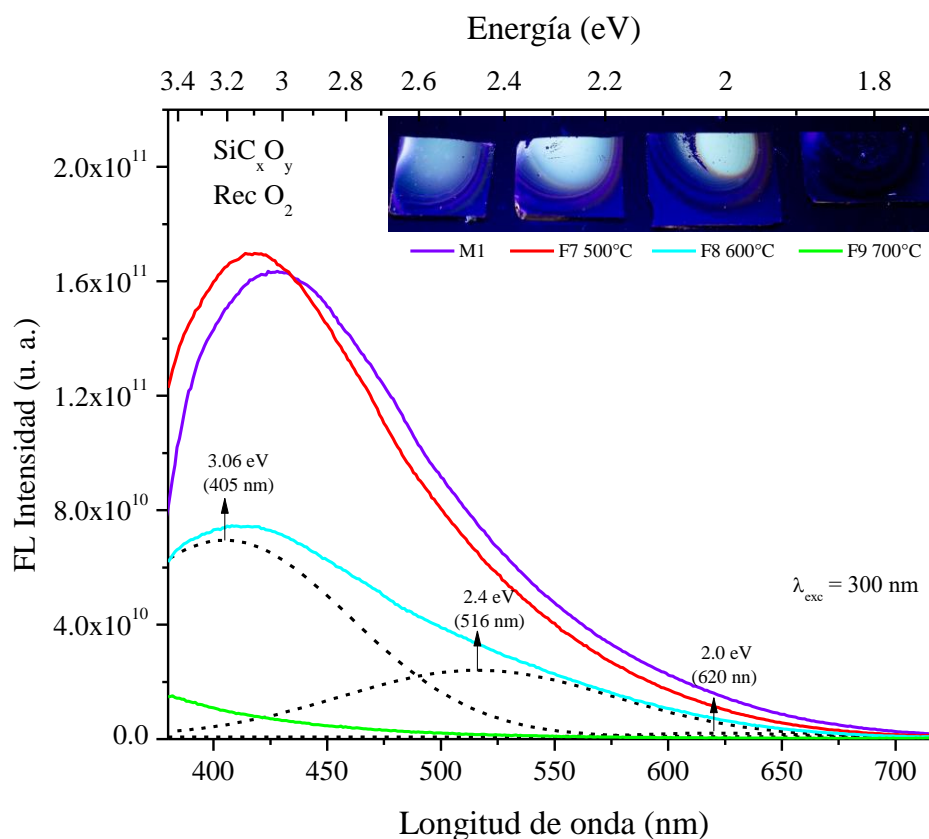


Figura 4.10 Espectro FL de muestras de SiC_xO_y antes y después de someterlas a tratamiento térmico en atmosfera de oxígeno.

Las muestras presentan una emisión amplia que va desde 375 nm a 700 nm. Analizando los espectros de FL, se pudo observar que cada espectro de emisión (M1, F7, F8 y F9) está conformado por sub-bandas de emisión característica de películas de SiC_xO_y y que sobresalen al realizar una deconvolución al espectro original. Un comportamiento similar al obtenido de los espectros de FL para cada uno de los tratamientos térmicos aplicados, es encontrado con el ya reportado por el autor J. Ramos Serrano y colaboradores [47].

Los defectos responsables de la emisión en las películas tratadas térmicamente en atmosfera de O_2 son: (Si-NOVs) (~ 2.8 eV), (Si-ODCs) (~ 2.5 eV) y (NBOHCs) (~ 2.0 eV).

En la figura 4.10 se observa la deconvolución de la muestra F8. Sin embargo, todas las muestras tratadas térmicamente también fueron deconvolucionadas en las mismas posiciones para poder estar acorde a la posición de los defectos. Para ello, tres bandas gaussianas se ajustaron alrededor de la región azul (~ 3.0 eV), verde (~ 2.4 eV) y roja (~ 2.0

eV). Las propiedades de cada banda deconvolucionada; posición, intensidad y el parámetro FWHM para cada una de las bandas obtenidas se muestran en la tabla 4.8.

Tabla 4.8. Intensidad y FWHM de la deconvolución de bandas gaussianas azul, verde y roja de las películas de SiC_xO_y tratadas térmicamente a temperaturas diferentes.

Muestra	Banda azul			Banda verde			Banda roja		
	Centro Max	I _{FL} (u. a.)	FWHM (nm)	Centro Max	I _{FL} (u. a.)	FWHM (nm)	Centro Max	I _{FL} (u. a.)	FWHM (nm)
REF (M1)	423 (2.93 eV)	1.48E ¹¹	111.01	516 (2.40 eV)	5.14E ¹⁰	129.85	620 (2.00 eV)	5.48E ⁹	73.83
Oxígeno									
F7	413 (3.00 eV)	1.58E ¹¹	121.76	516 (2.40 eV)	4.18E ¹⁰	132.48	620 (2.0 eV)	2.74E ⁹	69.27
F8	405 (3.06 eV)	6.87E ¹⁰	130.08	516 (2.40 eV)	2.32E ¹⁰	141.05	620 (2.0 eV)	1.32E ⁹	77.90
F9	260 (4.76 eV)	1.14E ¹⁰	216.66	516 (2.40 eV)	2.41E ⁸	118.84	620 (2.0 eV)	2.61E ⁷	62.89

Analizando la muestra con baja temperatura de tratamiento térmico (F7-500 °C), se observa un desplazamiento en el máximo de la emisión fotoluminiscente hacia menores longitudes de onda, dominando la banda azul (~3 eV) por encima de las bandas verde y roja situadas en ~2.4 y ~2.0 eV respectivamente. Así mismo, un ligero incremento en intensidad respecto a la muestra de referencia es observado. En este caso la presencia de enlaces Si-H y Si-CH₃ como es mostrado en el espectro FTIR podría dar lugar a la emisión preferencial por defectos Si-NOVs (~2.8eV).

Sin embargo, para las muestras tratadas térmicamente a temperaturas mayores (600 °C y 700 °C), el máximo de la emisión fotoluminiscente se centra alrededor de 405 nm, dominando la banda azul (~3 eV). Para estas temperaturas de tratamiento térmico, se observa una disminución en cuanto a intensidad de fotoluminiscencia respecto a la muestra de referencia. En este caso por FTIR se observa que existe reducción de enlaces Si-H y Si-CH₃ y la aparición del enlace Si-OH (~940 cm⁻¹) el cual pudiera ser responsable de la pasivación de los defectos Si-NOVs (~2.8eV) y provoque disminución en la FL.

Cabe señalar que la vibración Si-O-Si es dominante respecto a los demás espectros no importando la temperatura de tratamiento térmico, incluso se desplaza ligeramente hacia ~1070 cm⁻¹ conforme aumenta temperatura de tratamiento térmico, lo que sugiere separación de fases Si-O-Si y pasivación de los defectos Si-NOVs (~2.8eV) [47], lo cual podría explicar el decremento en la intensidad de FL para una alta temperatura de tratamiento térmico.

En el recuadro dentro de la figura 4.10, se observa la foto de la emisión real fotoluminiscente visible con el ojo humano cuando estas son irradiadas con una fuente de luz UV, para la muestra F8 se observa una emisión de color verde que disminuye en intensidad y también es posible apreciar que el área de emisión se reduce.

Cabe señalar que del espectro FTIR para las temperaturas de tratamiento térmico de 600 y 700 °C, los enlaces Si-O-Si (450 cm^{-1} y $\sim 1052\text{ cm}^{-1}$) y Si-OH ($\sim 940\text{ cm}^{-1}$) incrementan su intensidad y desaparecen las vibraciones correspondientes a los enlaces Si-H, Si-CH₃. Afectando notablemente los defectos Si-NOVs ($\sim 2.8\text{ eV}$). Las vibraciones asociadas a enlaces O-H, C-H y CO₂, no toman importancia significativa para las muestras recocidas en atmósfera de oxígeno. Lo cual pudiera demostrar que dichas bandas estén asociadas a la obtención de las bandas de emisión verde-roja. En este caso, los defectos Si-ODCs ($\sim 2.5\text{ eV}$) y NBOHCs ($\sim 2.0\text{ eV}$), no juegan un papel importante en la emisión.

Cabe mencionar que el espectro de emisión fotoluminiscente de la muestra F9 (recocida a 700 °C) fue multiplicado por un factor de 3, para poder apreciarlo en la misma gráfica debido al drástico decremento que sufre con el tratamiento térmico.

En la figura 4.11 se muestra el comportamiento de dichos defectos para películas de SiC_xO_y sometidas a tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno.

De acuerdo con los resultados obtenidos de la gráfica de comparación de defectos respecto de la temperatura de tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno, observamos que los defectos radiativos dominantes responsables de la emisión en las películas son los defectos Si-NOVs sin importar la temperatura de tratamiento térmico.

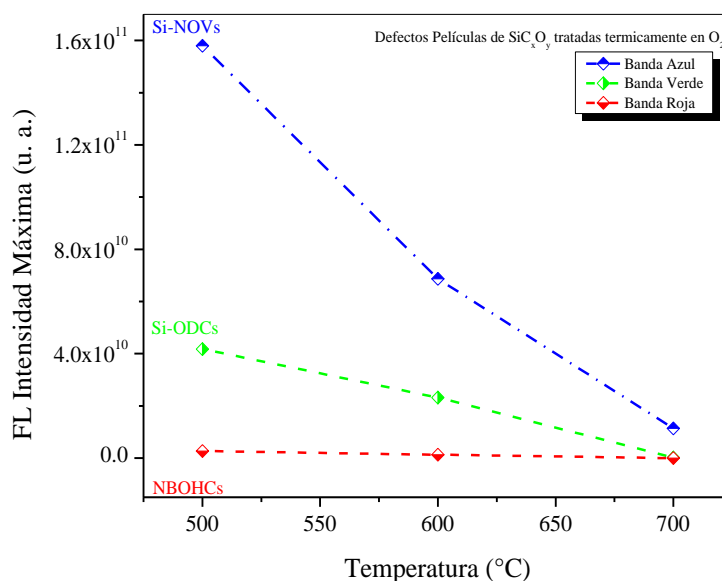


Figura 4.11 Comportamiento de defectos relacionados con la emisión fotoluminiscente de películas de SiC_xO_y tratadas térmicamente en atmosfera de oxígeno.

De esta forma, de los tres tratamientos realizados, que favorecen el aumento en la intensidad, así como ampliar la región de emisión de FL, son los tratamientos térmicos realizados en atmosferas de hidrógeno y nitrógeno. Los resultados obtenidos de tratamientos térmicos en atmosfera de oxígeno no fueron idóneos. Ya que no se muestra una mejora en la intensidad de FL, sino más bien un decremento en la FL.

En cuanto la aparición de los enlaces químicos en FTIR, la presencia de las bandas en 880 cm⁻¹ y 1137 cm⁻¹ asociadas a enlaces Si-H y Si-CH₃ se piensa son responsables de la emisión de la banda azul, ya que en los tratamientos térmicos de hidrógeno y nitrógeno disminuyen su intensidad afectando su emisión (banda azul). Así mismo, las bandas relacionadas con los enlaces CO₂, O-H y C-H son responsables del aumento en intensidad de las banda verde y roja, ya que dichos enlaces químicos aparecen en las muestras tratadas térmicamente en hidrógeno y nitrógeno y no así en las muestras tratadas térmicamente en oxígeno. Finalmente, las películas obtenidas por la técnica HFCVD, presentan una alta emisión fotoluminiscente y puede ser ampliada e intensificada al ser sometidas a ciertos tratamientos térmicos, mejorando incluso el comportamiento de la fotoluminiscencia de acuerdo con lo ya reportado en la literatura. Es decir, se encontraron los parámetros de

temperatura de tratamiento térmico favorables que no se habían explorado hasta el momento.

CONCLUSIONES

Se lograron depositar películas de SiC_xO_y obtenidas por la técnica HFCVD (muestras sin tratamiento térmico) con características reproducibles en función de los enlaces químicos obtenidos por FTIR y las bandas de emisión fotoluminiscente obtenidas por FL.

Un cambio en la configuración del sistema HFCVD, como lo es la incorporación de compuestos de carbono en la cámara de reacción, produce una diferencia importante en la fotoluminiscencia aun usando las mismas condiciones de depósito tanto para la obtención de muestras de SRO como para películas de SiC_xO_y .

Se deduce una baja concentración de carbono en las películas de SiC_xO_y de acuerdo al flujo aplicado (15.6 sccm), lo cual se corrobora por las bandas dominantes Si-O-Si en $1050\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ y a la aparición de enlaces de menor intensidad Si-C y Si- CH_3 en 880 cm^{-1} y 1265 cm^{-1} , dominado una estructura tipo SiO_2 .

La banda dominante en FL en la región azul (412-423 nm) en las películas de SiC_xO_y sin tratamiento térmico es atribuida a defectos Si-NOVs. Cuando las muestras son tratadas térmicamente en atmósfera de hidrógeno y nitrógeno las bandas correspondientes a la región verde-rojo (516-620 nm) atribuidas a defectos Si-ODCs y NBOHC (causado por el comportamiento de los enlaces O-H y C-H) incrementan en intensidad, provocando una ampliación del espectro de emisión respecto a las películas sin tratamiento térmico.

Para los tratamientos térmicos en atmósfera de nitrógeno, la banda azul incrementa para una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, para una temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ y $900\text{ }^\circ\text{C}$, dicha banda en el azul decreciente por la pasivación de defectos Si-NOVs, atribuido al corrimiento de la banda principal Si-O-Si ($1050\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$) y a la disminución de enlaces Si-H y Si- CH_3 . Por otro lado, las bandas correspondientes a la región verde-rojo (516-620 nm) incrementa ampliando la región de emisión respecto a las películas sin tratamiento térmico causado por el comportamiento de los enlaces O-H y C-H. Los defectos dominantes en la emisión corresponden a defectos Si-ODCs y Si-NOVs.

Los resultados obtenidos de tratamientos térmicos en N_2 en este trabajo de tesis son apropiados. Ya que muestran una mejora en FL para temperaturas cercanas a $700\text{ }^\circ\text{C}$, debido a que se logró intensificar la fotoluminiscencia y además abarca una región de FL más amplia que el espectro de la muestra de referencia (M1) e incluso un espectro más

amplio que el obtenido en las muestras con tratamiento térmicos en hidrógeno. Los defectos dominantes en la emisión para una temperatura de 300 °C corresponden a defectos Si-NOVs y para una temperatura de 700 °C corresponden a defectos Si-ODCs.

Los resultados obtenidos de tratamientos térmicos en atmosfera de oxígeno en este trabajo de tesis no fueron adecuados. Ya que no muestran una mejora en la intensidad de FL con el tratamiento térmico. Los defectos dominantes en la emisión corresponden a defectos Si-NOVs que disminuyen con el tratamiento térmico atribuido a la disminución de enlaces Si-H y Si-CH₃.

Los resultados obtenidos de tratamientos térmicos en atmosfera de nitrógeno para una temperatura de 300 °C son adecuados en cuanto a la intensidad mostrada en el espectro de FL, respecto al ancho de la banda de emisión dominante esta es reducida y por ello centra su emisión dominante en la región azul del espectro visible la cual se asocia a defectos radiativos de tipo Si-NOVs y que sería de utilidad en un futuro para desarrollar un dispositivo emisor de luz con una emisión en la región azul. Respecto a los resultados obtenidos para tratamientos térmicos en ambiente hidrógeno y nitrógeno para una temperatura cercana a 700 °C la emisión FL se amplía en el espectro visible así como también en intensidad lo que favorecería a un dispositivo emisor de luz el cual contenga longitudes de onda asociadas a emisión FL comprendidas entre la región azul y rojo, centrada principalmente en la banda verde.

Por último, se encontraron los parámetros de temperatura de tratamiento térmico favorables para obtener una amplia y alta emisión que no se habían explorado y reportado hasta este momento en la literatura para películas de SiC_xO_y obtenidas por la técnica HFCVD.

TRABAJO FUTURO

El mecanismo de emisión fotoluminiscente propuesto para las películas de SiC_xO_y sometidas a tratamientos térmicos en atmósferas de H_2 , N_2 y O_2 , nos proporciona una idea del comportamiento que las muestras pero no es contundente, para poder identificar mejor estos mecanismos de emisión es necesario realizar las siguientes actividades:

- Estudio más profundo sobre el fenómeno de la fotoluminiscencia (Fotoluminiscencia en tiempo) de SiC_xO_y con y sin tratamiento térmico, a fin de poder comprender de mejor manera como se lleva a cabo el proceso de emisión fotoluminiscente.
- Realizar caracterizaciones de Raman y HRTEM en las películas de SiC_xO_y , con y sin tratamiento térmico, para conocer estructura.
- Estudio de la composición atómica por XPS de las películas de SiC_xO_y , con y sin tratamiento térmico, para comprender mejor la importancia de la presencia de los átomos de carbono en las películas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. A. Edwards and K. Karimanal, “Predecir puntos de calentamiento en placas de circuitos con cosimulación electrotérmica,” pp. 56–57, 2012.
- [2] A. Ziabari *et al.*, “Full-field thermal imaging of quasiballistic crosstalk reduction in nanoscale devices,” *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1038/s41467-017-02652-4.
- [3] L.T.Canham, “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, pp. 46–48, 1990.
- [4] G. R. Lin, C. J. Lin, and H. C. Kuo, “Improving carrier transport and light emission in a silicon-nanocrystal based MOS light-emitting diode on silicon nanopillar array,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 9, pp. 2005–2008, 2007, doi: 10.1063/1.2778352.
- [5] J. R. Chen, D. C. Wang, H. C. Hao, and M. Lu, “Achieving high brightness of silicon nanocrystal light-emitting device with a field-effect approach,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 6, 2014, doi: 10.1063/1.4865207.
- [6] C.-H. Cheng, Y.-C. Lien, C.-L. Wu, and G.-R. Lin, “Multicolor electroluminescent Si quantum dots embedded in SiO_x thin film MOSLED with 24% external quantum efficiency,” *Opt. Express*, vol. 21, no. 1, p. 391, 2013, doi: 10.1364/oe.21.000391.
- [7] 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, doi: 10.1134/1.1402736.
- [8] 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, doi: 10.1103/PhysRevB.48.11024.
- [9] Y. Berencén, B. Mundet, J. A. Rodríguez, J. Montserrat, C. Domínguez, and B. Garrido, “Hot electron engineering for boosting electroluminescence efficiencies of silicon-rich nitride light emitting devices,” *J. Lumin.*, vol. 183, pp. 26–31, 2017, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.11.020.

- [10] P. Zhang *et al.*, “Higher than 60% internal quantum efficiency of photoluminescence from amorphous silicon oxynitride thin films at wavelength of 470 nm,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 1, pp. 2–6, 2014, doi: 10.1063/1.4887058.
- [11] 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.
- [12] 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, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.02.033.
- [13] M. A.-M. J. Alarcón-Salazar, G. V. Vázquez, A. A. González-Fernández, I. E. Zaldívar-Huerta, J. Pedraza-Chávez, “Waveguide-detector system on silicon for sensor application,” *Adv. Mater. Lett.*, vol. 9, no. 2, pp. 116–122, 2018.
- [14] Z. Lin *et al.*, “Improved power efficiency in phosphorus doped n-a-SiN_xO_y/p-Si heterojunction light emitting diode,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 8, 2017, doi: 10.1063/1.4977419.
- [15] 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, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.04.021.
- [16] 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, doi: 10.1063/1.3080129.
- [17] Z. Lin *et al.*, “Effect of thermal annealing on the blue luminescence of amorphous silicon oxycarbide films,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 428, pp. 184–188, 2015, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.022.
- [18] 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, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.10.029.
- [19] V. Nikas *et al.*, “The origin of white luminescence from silicon oxycarbide thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 6, pp. 6–10, 2014, doi: 10.1063/1.4865100.

- [20] 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*, 2017, doi: 10.5772/66992.
- [21] Y. Ding, D. He, and H. Shirai, "Deposition of low dielectric constant SiOC films by using an atmospheric pressure microplasma jet," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 12, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/12/125503.
- [22] J. Song *et al.*, "Effect of nitrogen doping on the photoluminescence of amorphous silicon oxycarbide films," *Micromachines*, vol. 10, no. 10, 2019, doi: 10.3390/mi10100649.
- [23] S. Y. Seo, K. S. Cho, and J. H. Shin, "Intense blue-white luminescence from carbon-doped silicon-rich silicon oxide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 5, pp. 717–719, 2004, doi: 10.1063/1.1645989.
- [24] N. Tabassum, V. Nikas, B. Ford, M. Huang, A. E. Kaloyeros, and S. Gallis, "Time-resolved analysis of the white photoluminescence from chemically synthesized SiC_xO_y thin films and nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 4, 2016, doi: 10.1063/1.4959834.
- [25] Y. H. Yu, S. P. Wong, and I. H. Wilson, "Visible Photoluminescence in Carbon-Implanted Thermal SiO₂ Films," vol. 531, pp. 531–534, 1998.
- [26] C. C. Huang, J. L. Huang, Y. L. Wang, Y. D. Juang, Y. S. Ho, and T. C. Hu, "Preparation of low leakage current fluorine-doped silicon-oxycarbide by PECVD," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, no. 2–3, pp. 742–746, 2008, doi: 10.1016/j.jpcs.2007.07.069.
- [27] H. He, Y. Wang, and H. Tang, "Intense ultraviolet and green photoluminescence from sol-gel derived silica containing hydrogenated carbon," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 45, pp. 11867–11874, 2002, doi: 10.1088/0953-8984/14/45/328.
- [28] A. Coyopol *et al.*, "Strong white light emission from SiC_xO_y films grown by HFCVD technique," *Opt. Mater. (Amst.)*, no. June, 2019, doi: 10.1016/j.optmat.2019.109551.
- [29] A. Morales, J. Barreto, C. Domínguez, M. Riera, M. Aceves, and J. Carrillo, "Comparative study between silicon-rich oxide films obtained by LPCVD and PECVD," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 38, no. 1–2, pp. 54–58, 2007, doi: 10.1016/j.physe.2006.12.056.
- [30] M. A. Dominguez A., "Tesis: Implementación de un sistema HFCVD para la obtención de

- películas dieléctricas luminiscentes de SIOC,” p. 99, 2018.
- [31] M. Martínez Bogado, *Materiales y materias primas*, 1ra ed. Buenos Aires, Argentina: Instituto Nacional de Educación Tecnológica, 2011.
- [32] A. Coyopol, S., “Tesis: Estudio de las propiedades Ópticas de las películas de SiOx Obtenidas por la Técnica HFCVD.” Puebla, 2008.
- [33] G. J. Díaz, “Tesis: Desarrollo y Caraterización de un Sistema de Fotoluminiscencia.” p. 64, 2002.
- [34] Donald A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices*, Cuarta Edi. McGraw-Hill, 2012.
- [35] C. Kittel, *Introducción a la Física de Estado Sólido*, 3ra ed. España: Editorial Reverté, S.A., 1997.
- [36] Coyopol, S., A., “Tesis: Obtención y estudio de las propiedades ópticas y estructurales de películas de SiOx obtenidas por la técnica HWCVD.” Puebla, p. 78, 2013.
- [37] F. F. Rico, “Fabricación y caracterización de dispositivos basados en silicio poroso sobre c-Si.” Departamento de ingeniería eléctrica, Tarragona España, p. 157, 2006.
- [38] S. Basu, *CRYSTALLINE SILICON – Edited by Sukumar Basu*. 2011.
- [39] A. Loni, A. J. Simons, P. D. J. Calcott, and L. T. Canham, “Blue photoluminescence from rapid thermally oxidized porous silicon following storage in ambient air,” *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 7, pp. 3557–3559, 1995, doi: 10.1063/1.358587.
- [40] D. Guzmán R., “Tesis: Propiedades electrónicas y ópticas de nanoestructuras de silicio.” p. 154, 2004.
- [41] L. E. Brus, “Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state,” *J. Chem. Phys.*, vol. 80, no. 9, pp. 4403–4409, 1984, doi: 10.1063/1.447218.
- [42] D. J. Lockwood, “Quantum confined luminescence in Si/SiO₂ superlattices,” *Phase Transitions*, vol. 68, no. 1, pp. 151–168, 1999, doi: 10.1080/01411599908224517.
- [43] W. X.-L. ZHAO Pu-Qin, HU Dong-Sheng, “Quantum Confinement of Si Nanosphere with Radius Smaller than 1.2nm,” *Chinese Phys. Lett.*, vol. 22, no. 6, pp. 1492–1495, 2005.

- [44] F. Iacona, G. Franzò, and C. Spinella, "Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 3, pp. 1295–1303, 2000, doi: 10.1063/1.372013.
- [45] J. A. L. López, J. C. López, D. E. V. Valerdi, G. G. Salgado, A. P. Pedraza, and F. J. F. Gracia, "Morphological, compositional, structural, and optical properties of Si-nc embedded in SiO_x films," *Nanoscale Res. Lett.*, pp. 1–10, 2012.
- [46] L. Skuja, "Section 1. Defect studies in vitreous silica and related materials: Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 239, no. 1, pp. 16–48, 1998, doi: 10.1016/0925-8388(96)02241-4.
- [47] J. R. Ramos-Serrano, Y. Matsumoto, and C. Morales, "Luminescent Silicon Oxycarbide Thin Films via Hot-wire CVD using Tetraethyl Orthosilicate: Role of the Chamber Pressure and Post-deposition Annealing," *2018 15th Int. Conf. Electr. Eng. Comput. Sci. Autom. Control. CCE 2018*, no. November, pp. 1–4, 2018, doi: 10.1109/ICEEE.2018.8533970.
- [48] L. Vaccaro *et al.*, "Photoluminescence of Si nanocrystals embedded in SiO₂: Excitation/emission mapping," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 252, no. 3, pp. 600–606, 2015, doi: 10.1002/pssb.201451285.
- [49] Y. D. Glinka, S. H. Lin, L. P. Hwang, and Y. T. Chen, "Photoluminescence from mesoporous silica: Similarity of properties to porous silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 24, pp. 3968–3970, 2000.
- [50] R. Salh, "Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review," *Cryst. Silicon - Prop. Uses*, 2011, doi: 10.5772/22607.
- [51] O. Costantini, J.M., Miro, S., and Pluchery, "FTIR study of silicon carbide amorphization by heavy ion irradiations," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 9, p. 95301, 2017.
- [52] U. Kroll, J. Meier, A. Shah, S. Mikhailov, and J. Weber, "Hydrogen in amorphous and microcrystalline silicon films prepared by hydrogen dilution," *J. Appl. Phys.*, vol. 80, no. 9, pp. 4971–4975, 1996, doi: 10.1063/1.363541.
- [53] Lau, W., S., "Infrared Characterization for Microelectronics," *World Sci.*, p. 172, 1999.
- [54] Q. Liu, W. Shi, F. Babonneau, and L. V. Interrante, "Synthesis of Polycarbosilane/Siloxane Hybrid Polymers and Their Pyrolytic Conversion to Silicon Oxycarbide Ceramics," *Chem.*

- Mater.*, vol. 9, no. 11, pp. 2434–2441, 1997, doi: 10.1021/cm970316e.
- [55] E. J. Friebele, D. Griscom, and M. Marrone, “The optical absorption and luminescence bands near 2 eV in irradiated and drawn synthetic silica,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 71, no. 1–3, pp. 133–144, 1985.
- [56] C. Gómez-Aleixandre, O. Sánchez, L. Vázquez, and J. M. Albella, “Obtención de materiales cerámicos por deposición química en fase de vapor (CVD),” *BOL.SOC.ESP.CERAM.VIDR.*, vol. 30, pp. 325–328, 1991.
- [57] Germán A. Rodrigo Molina, “Crecimiento y caracterización de puntos cuánticos auto ensamblados usados en dispositivos electrónicos,” *Res. Gate*, p. 8, 2016, doi: 10.13140/RG.2.1.4975.5124.
- [58] C. Quiñonez, W. Vallejo, and G. Gordillo, “Structural, optical and electrochemical properties of TiO₂ thin films grown by APCVD method,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 13, pp. 4065–4071, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.02.020.
- [59] C. Morales *et al.*, “Low temperature SnO₂ films deposited by APCVD,” *Microelectronics J.*, vol. 39, no. 3–4, pp. 586–588, 2008, doi: 10.1016/j.mejo.2007.07.101.
- [60] L. Zanotti, S. Rojas, F. Doghieri, and F. Santarelli, “Process characterization for LPCVD TEOS-ozone based SiO₂ films,” *J. Phys. IV JP*, vol. 3, no. 3, pp. 337–343, 1993, doi: 10.1051/jp4:1993346.
- [61] T. Fujinaga, M. Takagi, M. Hashimoto, S. Asari, and K. Saito, “Effect of hydrogen on SiN_x films deposited by Cat-CVD method,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 5, pp. 615–617, 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.06.219.
- [62] M. Nakaya, S. Yasuhara, T. Maeda, and A. Hotta, “Impact of hot wire and material gas species on the Cat-CVD coating of gas barrier SiOC thin films onto PET bottles,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 344, pp. 21–29, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.02.101.
- [63] A. Coyopol *et al.*, “Diseño y construcción de un sistema CVD asistido por filamento caliente (HFCVD).” p. 26, 2012.
- [64] F. Measurement, “Model FM-1050 Series High Accuracy Flowmeter (150mm) Model FM-1050 Series.” pp. 356–357.

- [65] D. Wit, “Especificaciones Manómetro Seco o Lleno de Glicerina, mod. 2000ss.” p. 1, 2013.
- [66] Vacuubrand, “Technology for Vacuum Systems Instructions for use ME 8 - MZ 4 - MD 4 - MV 2.” p. 76, 2008.
- [67] E. Lucathion, “Hoja De Datos De Seguridad Hidrógeno,” pp. 1–4, 2015.
- [68] H. Mezclas, “Especificaciones para gases de alta pureza, INFRA.” pp. 12–28, 2015.
- [69] E. Lucathion, “Hoja De Datos De Seguridad Nitrógeno.” pp. 1–4, 2015.
- [70] O. Cortazar M., “Tesis: Caracterización de Nanocristales de Silicio Obtenidos a Temperatura Ambiente,” p. 100, 2015.
- [71] Z. Zhang, Jin, *Optical Properties and Spectroscopy of Nanomaterials*, 1 ra. World Scientific, 2009.
- [72] J. R. Ramos-serrano, “Luminescent silicon oxycarbide thin films obtained with monomethyl-silane by hot-wire chemical vapor deposition Luminescent silicon oxycarbide thin films obtained with monomethyl- silane by hot-wire chemical vapor deposition,” *J. Alloys Compd.*, vol. 780, no. November, pp. 341–346, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.11.353.
- [73] S. Gallis, V. Nikas, M. Huang, and E. Eisenbraun, “Comparative study of the effects of thermal treatment on the optical properties of hydrogenated amorphous silicon-oxycarbide Comparative study of the effects of thermal treatment on the optical properties of Spyros Gallis , Vasileios Nikas , Mengbing Huan,” no. February 2014, 2007, doi: 10.1063/1.2753572.
- [74] 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, 2018, doi: 10.1016/j.molstruc.2018.03.046.
- [75] J. Heo and H. J. Kim, “The Hydrogen Heat Treatment Effect on Electrical and Structural Properties of a-SiOC : H as Low-k Thin Films The Hydrogen Heat Treatment Effect on Electrical and Structural Properties of a-SiOC : H as Low- k thin films,” no. January, pp. 124–126, 2016, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.124-126.323.

- [76] B. Ford, N. Tabassum, V. Nikas, and S. Gallis, “Strong photoluminescence enhancement of silicon oxycarbide through defect engineering,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 4, 2017, doi: 10.3390/ma10040446.
- [77] Z. Lin *et al.*, “Defect Emission and Optical Gain in SiC_xO_y:H Films,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 27, pp. 22725–22731, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b06118.