



BUAP

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA ELECTRÓNICA

“ESTUDIO DE LA FOTOLUMINISCENCIA DE MONOCAPAS Y BICAPAS DE SRO
Y SIC_xO_y OBTENIDAS POR LA TÉCNICA HFCVD”

TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO DE:
LICENCIATURA EN INGENIERÍA EN ENERGÍAS RENOVABLES

PRESENTA:

LUIS GERARDO CRUCES VARGAS

DIRECTORES DE TESIS:

DR. ANTONIO COYOPOL SOLÍS

(P.I TITULAR A DEL POSGRADO EN DISPOSITIVOS SEMICONDUCTORES)

DR. MARCO ANTONIO VÁSQUEZ AGUSTÍN

(P.I HORA CLASE DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA ELECTRÓNICA)

DR. FRANCISCO MORALES MORALES

(PROFESOR ASOCIADO C DEL CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA,
CIO).

JULIO 2023

Dedicatoria

A Dios, a la vida.

A mis padres, Gerardo Cruces Campos, Mariana Vargas Sánchez, a mis hermanos Angela Cruces, Manuel Cruces, a mi querido sobrino Raziel Cruces, y a mi abuela María Sánchez. Este logro es gracias a ustedes.

A Guadalupe Morales, y Ross Morales, por su apoyo incondicional durante el camino.

A mis amigos, Sara Cholula, Víctor Flores, Diana Escalante, Daniel Flores, Carlos Guerrero y Juan Pérez, por su apoyo, consejos y amistad.

ÍNDICE

Introducción	8
Justificación	10
Objetivos	11
General	11
Específicos	11
CAPÍTULO I	12
Estado del arte	12
1.1 Semiconductores de banda directa e indirecta	12
1.2 Propiedades fotoluminiscentes del silicio poroso	13
1.3 Propiedades fotoluminiscentes del óxido rico en silicio (SRO)	15
1.4 Propiedades fotoluminiscentes del oxycarburo de silicio (SiC_xO_y)	17
1.5 Teorías que explican la fotoluminiscencia en el silicio.	19
1.5.1 Efecto de confinamiento cuántico debido a nanocristales.	19
1.5.2 Defectos radiativos y no radiativos.	21
CAPÍTULO II	24
Técnica HFCVD y técnicas de caracterización	24
2.1 Deposito Químico en Fase Vapor (CVD)	24
2.2 Técnica HFCVD	24
2.2.1 Filamento de tungsteno como superficie catalizadora.....	25
2.2.2 Decapado de la fuente sólida.....	26
2.2.3 Sistema HFCVD	27

2.3 Mecanismo de depósito de monocapas de SRO a través de la técnica HFCVD	32
.....	
2.4 Mecanismo de depósito de monocapas de SiC_xO_y a través de la técnica HFCVD	33
.....	
2.5 Técnicas de caracterización	35
2.5.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	35
2.5.2 Fotoluminiscencia (FL)	36
2.5.3 Perfilometría mecánica	37
CAPÍTULO III	39
.....	
Condiciones experimentales	39
3.1 Limpieza de los sustratos	39
3.2 Depósito de monocapas y bicapas por la técnica HFCVD	40
3.2.1 Purgado del reactor HFCVD	40
3.2.2. Parámetros de depósito; monocapas y bicapas de SRO/SiC _x O _y	41
3.3 Condiciones experimentales para el depósito de monocapas de SRO	43
3.4 Condiciones experimentales para el depósito de monocapas de SiC_xO_y	44
3.5 Condiciones experimentales para el depósito de bicapas SRO/SiC_xO_y	46
3.6 Tratamientos térmicos	47
3.6.1 Tratamientos térmicos a monocapas SiC _x O _y	47
3.6.2 Tratamientos térmicos a monocapas SRO	48
3.7 Sensado de la temperatura.	50
CAPÍTULO IV	51
.....	
Análisis y discusión de resultados	51

4.1 FTIR y FL de monocapas de SRO variando la temperatura de depósito. ...	51
4.2 Efecto del tratamiento térmico en monocapas de SRO	55
4.3 FTIR y FL de monocapas de SiC_xO_y variando la temperatura de depósito.	58
4.4 Consideraciones previas para el diseño de las bicapas.....	64
4.5 FTIR y FL de las bicapas de SRO/SiC_xO_y obtenidas por la técnica HFCVD.	68
.....	
CONCLUSIONES.....	75
TRABAJO A FUTURO	77
Bibliografía	78

Agradecimientos

Agradezco a el Dr. Antonio Coyopol Solís, por brindarme las herramientas necesarias para la elaboración de este trabajo, así como sus consejos y paciencia. Al Dr. Marco Antonio Vásquez Agustín y a el Dr. Francisco Morales y Morales por sus amplios aportes a este trabajo, así como consejos. Al Dr. Godofredo Salgado, por el apoyo y consejos.

Agradezco a los miembros de mi jurado, los Doctores, Israel Vivaldo de la Cruz, Karen Hariantty Estévez Sánchez y Dulce Natalia Castillo López, por su tiempo atención y observaciones a este trabajo de tesis.

Agradezco a el Dr. Alfredo Morales Sánchez del INAOE por las mediciones de Fotoluminiscencia. Al Doctor Justo Miguel Gracia y Jiménez del Instituto de Física por las mediciones de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.

Introducción

De 1959 a 1965, Gordon Moore estableció una ley (Ley de Moore), cuando observo el comportamiento en la integración del número de transistores en los procesadores [1]. El procesamiento de información y datos es de gran importancia en el mundo actual, por lo que el desarrollo de nuevas tecnologías está en auge, una de ellas es el procesamiento de datos ópticamente. Actualmente el silicio (Si) sigue siendo la base de la industria microelectrónica, más sin embargo el desarrollo nuevos dispositivos emisores de luz a base de silicio aún está en investigación, ya que el silicio en bulto es un semiconductor de banda indirecta y su uso como material emisor de luz está limitado. Por fortuna existen materiales basados en silicio como; Óxidos Ricos en Silicio (SRO), Silicio Poroso (SP) y Oxicarburo de silicio (SiC_xO_y), los cuales son aptos para el desarrollo de dispositivos emisores de luz, debido a su alta emisión de fotoluminiscencia atribuida a defectos y a nanocristales de silicio.

Para la síntesis de dichos materiales existen diferentes métodos de síntesis como; depósito por chorro de microplasma a presión atmosférica (APMJ) [8], depósito químico en fase vapor habilitado por plasma de muy alta frecuencia (VHF- PECVD) [9], depósito por pulverización catódica de magnetron [10], depósito químico en fase vapor habilitado térmicamente (TCVD) [11], implantación de C+ en SiO_2 [12], método sol-gel [13] y la técnica depósito químico en fase vapor habilitado por filamento caliente (HFCVD) [14].

Las películas de SiC_xO_y han demostrado una alta intensidad de fotoluminiscencia en la región blanca (3.35-1.72 eV) con bajas concentraciones de carbono (3.8-9.3%) mediante la técnica HFCVD [16]. Se ha observado que la emisión de las películas de SiC_xO_y tiene una emisión alta en el rango de 450 a 500 nm, lo que representa una banda de emisión en la región azul [14]. Por otro lado, las películas de SRO centran su emisión en el rango de 850 a 900 nm, lo que representa una emisión en la región roja [17].

En la literatura se ha reportado un aumento en el espectro de emisión en películas de SRO, tanto en películas como en bicapas. La respuesta mejora considerablemente después de recibir un tratamiento térmico [18], [19]. Además, las bicapas (SRO/SRO) han demostrado preservar las características individuales de cada capa, de modo que aumenta la respuesta de luminiscencia [20]. Por lo que se vuelve de gran interés sintetizar y analizar una bicapa de ambos materiales (SRO y

SiC_xO_y), ya que tienen una emisión fuerte tanto en el azul, entre 450 a 500 nm (SiC_xO_y), como en el rojo entre 850 a 900 nm (SRO).

En el presente trabajo de tesis las monocapas de SRO y SiC_xO_y, así como las bicapas SRO/SiC_xO_y fueron obtenidas por la técnica HFCVD. En el caso de las monocapas de SRO se analizó el efecto tratamiento térmico en N₂. Esto con el fin de estudiar cambios en su emisión fotoluminiscente, así como cambios estructurales en cuanto a su composición química y enlaces moleculares. Cabe señalar que el desarrollo de esta tesis genera información de interés para la comunidad científica, debido a la obtención de un amplio rango de fotoluminiscencia en la región visible para la futura aplicación de dispositivos emisores de luz blanca basados en silicio.

Justificación

Las películas de SiC_xO_y obtenidas por la técnica HFCVD han demostrado una alta intensidad de fotoluminiscencia en el rango de 450 a 500 nm con bajas concentraciones de carbono (3.8-9.3 at. %), lo que representa una alta emisión en la región azul [17]. Por otra parte, se ha reportado que la emisión de las películas de SRO se centra en el rango de 850 a 900 nm lo que representa una emisión centrada en la región rojo-infrarrojo [16], esto obtenidas por la técnica HFCVD. La respuesta de la intensidad de emisión aumenta considerablemente después de recibir un tratamiento térmico en ambos materiales [19]. Por lo que se intuye que una bicapa de ambos materiales (SiC_xO_y y SRO) puedan conservar su emisión característica (azul- rojo) y pueda combinarse aumentando el rango de emisión (“luz blanca”). Se espera que las propiedades de cada material tanto del SRO y SiC_xO_y se conserven como se ha reportado en bicapas de SRO [20], [21]. Con este trabajo de tesis se pretenderá estudiar los mecanismos de emisión en las películas en forma de monocapa y bicapa, para obtener emisiones con un amplio espectro de fotoluminiscencia (“luz blanca”). Esto a futuro conducirá al desarrollo de dispositivos emisores de luz usando como base el oxicarbonuro de silicio y el SRO.

Objetivos

General

Depositar, caracterizar y analizar óptica y estructuralmente monocapas y bicapas SRO/SiC_xO_y, sintetizadas por la técnica HFCVD, con alta emisión en la región visible para su posible aplicación como estructuras emisoras de luz blanca.

Específicos

1. Sintetizar monocapas de SRO a diferentes distancias filamento-sustrato (2.5 y 4 mm) con tiempos de depósito (1- 5 min) y analizar por medio de técnicas de caracterización; FTIR, FL y Perfilometría mecánica.
2. Realizar tratamientos térmicos de monocapas de SRO en ambientes de N₂ (Nitrógeno) con un flujo 70 sccm durante 120 min.
3. Sintetizar monocapas de SiC_xO_y a diferentes distancias filamento-sustrato (2.5 y 4 mm) con tiempos de depósito (1- 5 min) y analizar por medio de técnicas de caracterización; FTIR, FL y Perfilometría mecánica.
4. Sintetizar bicapas de SRO/SiC_xO_y con características de crecimiento de las monocapas y analizarlas por medio de técnicas de caracterización; FTIR, FL y Perfilometría mecánica

CAPÍTULO I

Estado del arte

1.1 Semiconductores de banda directa e indirecta

El proceso de recombinación de banda directa en semiconductores se da cuando las bandas de valencia y de conducción tienen una separación mínima de energía en $k = 0$. En este caso es posible que se produzcan transiciones verticales donde un electrón cercano a la banda de conducción puede recombinarse con un hueco de la banda de valencia. En dicha transición se debe de conservar la cantidad de movimiento, sólo los electrones y huecos cuyos vectores k satisfacen la siguiente relación:

$$k_n + k_p = 0 \quad (1.1)$$

En el proceso se emite un fotón cuya frecuencia ω esta dada por:

$$\hbar\omega = \varepsilon_n - \varepsilon_p \cong \varepsilon_v - \varepsilon_c \quad (1.2)$$

En la figura 1.1a, se ilustra el proceso de una transición directa en el GaAs, donde la absorción de un fotón altamente energético es acompañada de la producción de un par electrón hueco que al recombinarse se produce un fotón. En la figura 1.1b para el proceso de una transición indirecta en el Si.

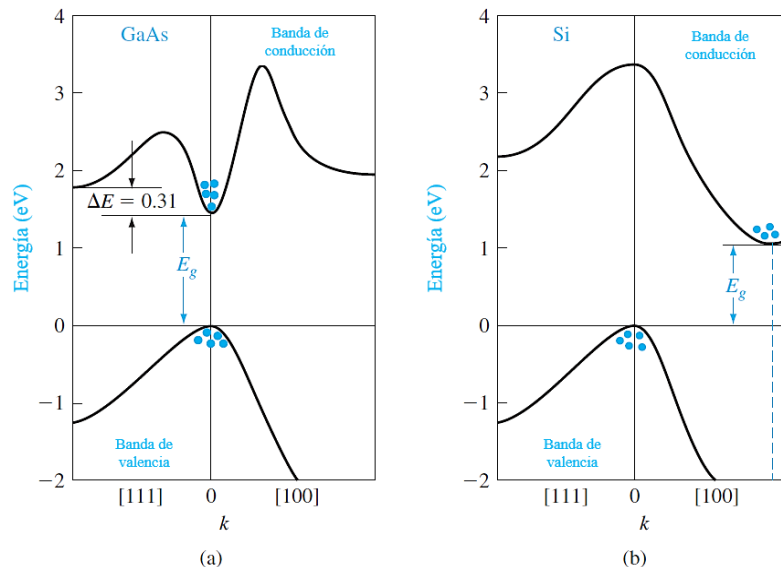


Figura 1.1 Diagrama de bandas de energía a) Semiconductor de banda directa (GaAs) y b) Semiconductor de banda indirecta (Silicio) [22].

En semiconductores como el germanio y el silicio, en donde el mínimo de la banda de conducción ocurre a un valor de la cantidad de movimiento del cristal k_0 , donde no es cero, la recombinación de un electrón, requiere (además de la producción de un fotón) la emisión de un fonón con una constante de propagación $k' = k_0$, o la absorción de un fotón ya presente con una constante de propagación $k' = -k_0$, para que pueda conservarse la cantidad de movimiento en el cristal. A este proceso se le conoce como transición indirecta generando principalmente transiciones no radiativas [23].

1.2 Propiedades fotoluminiscentes del silicio poroso

El silicio poroso (SP) obtenido de una oblea de silicio, se obtuvo por primera vez en 1956 en los laboratorios Bell [24], por Arthur Uhlir. Posteriormente en 1990, Leigh Canham descubrió que las capas de Si mesoporoso exhiben fotoluminiscencia eficiente bajo la excitación de la luz verde, azul, o UV en el espectro visible e infrarrojo cercano a temperatura ambiente [3]. Canham explicó que la fuerte fotoluminiscencia surge de alambres cuánticos independientes generados en el material en los que el confinamiento cuántico de portadores ensancha la banda prohibida del Si. A partir de este descubrimiento se abrió el camino hacia el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos generados completamente de Si [25].

El silicio poroso es obtenido por medio de ataques electroquímicos en soluciones de HF. De forma general un poro es la formación de un agujero el cual tiene una profundidad y una anchura determinada. Muchas de las capas porosas son de unos pocos μm de profundidad, y los poros están generalmente formados uno al lado del otro y puede estar interconectados en algún grado como se observa en la figura 1.2 [26].

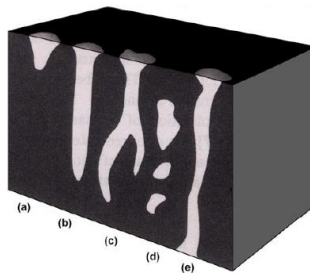


Figura 1.2 Tipo de poros a) pequeños de poca profundidad, b) largos con gran profundidad, c) interconectados, d) poros cerrados dentro del sustrato y e) poros abiertos que atraviesan el sustrato [27].

Para la fabricación de capas porosas, los principales puntos que hay que tener en cuenta son: celda para la anodización, disolución química, densidad de corriente, tipo de oblea (n o p) y resistividad. Estos parámetros dictan las propiedades de la capa porosa. La figura 1.3 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].

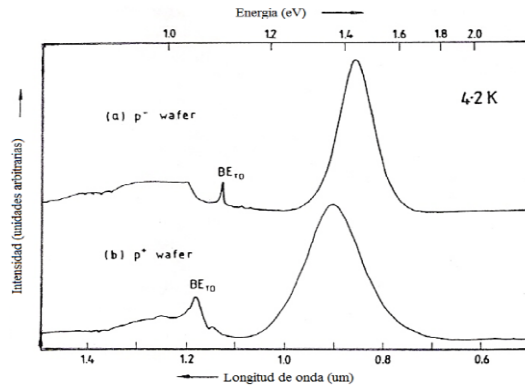


Figura 1.3 Fotoluminiscencia a baja temperatura de una oblea de silicio recién anodizada (a) 10-35 Ω -cm, tipo p^- anodizada a 20 mAcm^{-2} durante 5 minutos, en una solución de HF al 20 %. (b) 0.001 – 0.04 Ω cm, tipo p^+ , anodizada a 100 mAcm^{-2} por un 1 minuto en una solución de HF al 20 % [3].

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 1.4 [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.

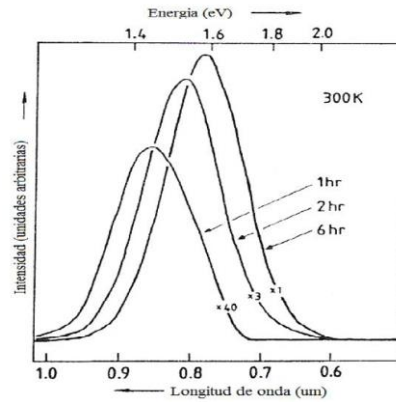


Figura 1.4 Fotoluminiscencia obtenida a temperatura ambiente de la muestra anodizada tipo p^- , después de la inmersión en una solución acuosa de HF (40%) por los tiempos indicados. El espectro fue tomado con una luz incidente de 5145 \AA con 200 mW de potencia [3].

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], [19].

1.3 Propiedades fotoluminiscentes del óxido rico en silicio (SRO)

El óxido de silicio rico en silicio amorfo (a-SRO) se puede considerar como un material multifásico compuesto por una mezcla de óxido de silicio estequiométrico (SiO_2), óxido no estequiométrico (SiO_x , $x < 2$) y silicio elemental, donde el valor de la x depende del contenido de oxígeno y está delimitado entre 0 y 2; si $x = 2$ se tiene dióxido de silicio (SiO_2) y si $x = 0$, se tiene silicio policristalino, mientras que si x se encuentra entre 0 y 2 se tiene óxido de silicio fuera de estequiometría. Además, después de recibir un tratamiento térmico las películas de SRO a temperaturas superiores de 1000°C , el exceso de silicio se separa en nanoclusters (cristalino o amorfo dependiendo de su tamaño), defectos (estados de oxidación) y SiO_2 [28].

El interés principal del SRO se centra en el origen de la emisión de la luz y en la expansión de la banda prohibida a medida que se reduce el tamaño del nanocrystal. Como en el caso del silicio poroso, la interpretación de estos fenómenos que dan origen a la fotoluminiscencia, se basa en modelos de interacción entre los efectos de confinamiento cuántico (QC) en NC-Si, que tienden a incrementar el gap, generando estados superficiales relacionados con deficiencias de oxígeno,

localizados dentro de la banda prohibida del SiO_x. En este sentido, se ha analizado la estructura interfacial atómica del sistema del nanocompuesto Si NCs/a – SiO₂ por simulaciones de MC (Monte Carlo), como se muestra en la Figura 1.5 (a). En este modelo, se describe un nanocrystal NC, con un diámetro de 4 nm, con distorsiones inducidas en la interfaz del NC debido a la incrustación en la matriz de óxido [29].

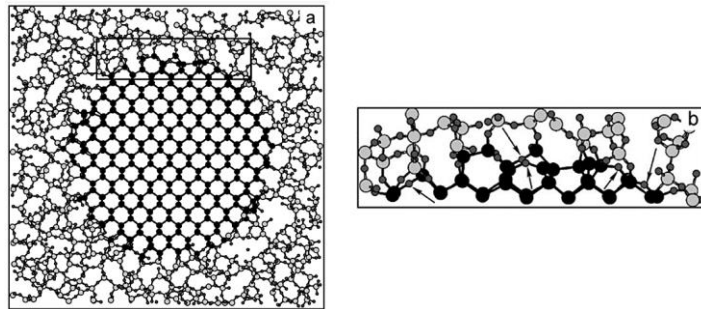


Figura 1.5 a) Modelo atómico de un NC incrustado en a-SiO₂ b) parte de la interfaz ampliada. Las esferas oscuras representan átomos de Si en el nanocrystal. Las esferas grises grandes representan átomos de Si (O) en el óxido. Las flechas en b) indican la formación de puentes de enlaces [29].

La figura 1.6 muestra algunos espectros de fotoluminiscencia de diferentes SRO antes y después del tratamiento térmico [26], [28].

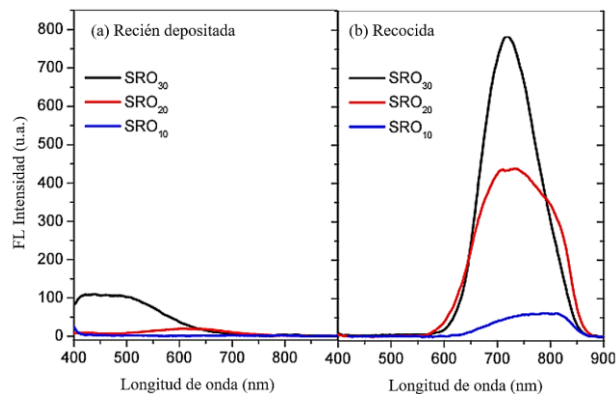


Figura 1.6 Fotoluminiscencia de a) películas de SRO recién depositadas b) películas de SRO tratadas térmicamente con diferentes flujos [26], [28].

Los espectros de FL de las películas SRO depositadas y recocidas (Figura 1.6), presentan una emisión débil, solo en SRO₃₀ de ~ 460 a 650 nm su emisión es apreciable. Después del recocido, todas las películas SRO (R= 10, 20 y 30) presentan una emisión principal de ~650 a

850 nm. Este rango de emisión es característico de las películas recocidas SRO depositadas por LPCVD. La intensidad de emisión aumenta cuando el exceso de silicio disminuye [28].

En la figura 1.7, se muestra el espectro FTIR típico de películas de SiO_x , crecidas a 800, 900 y 1000 °C en sustratos de silicio. Donde se reportan bandas características de SiO_2 alrededor 460, 800 y 1080 cm^{-1} . El principal pico de absorción del infrarrojo se observa en 1080 cm^{-1} y está asociado con el modo de estiramiento Si-O-Si, mientras que los picos de 800 y 460 cm^{-1} corresponden a flexión y modos de balanceo respectivamente [17].

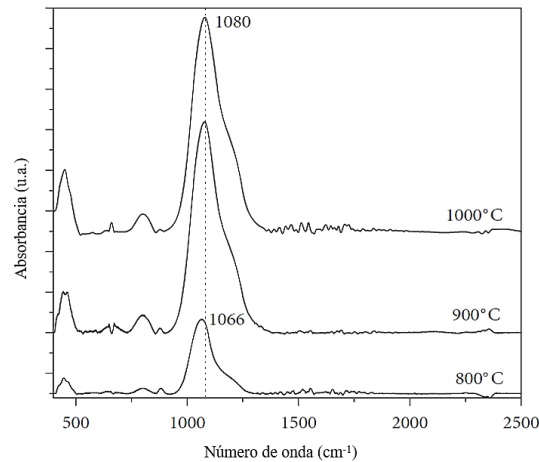


Figura 1.7 Espectro FTIR de películas SiO_x , crecidas a diferentes temperaturas [17].

1.4 Propiedades fotoluminiscentes del oxycarburo de silicio (SiC_xO_y)

El oxycarburo de silicio amorfo ($a-SiC_xO_y$) ha sido ampliamente estudiado debido a su compatibilidad con las tecnologías utilizadas actualmente en la industria (CMOS), entre otras aplicaciones directas como dieléctricos, y capas de pasivación etc. [30], [31]. Para la síntesis del SiC_xO_y , existen diferentes métodos de obtención uno de ellos es la técnica depósito químico en fase vapor habilitado por filamento caliente (HFCVD). En la literatura se reporta que variando la concentración de carbono de 3.8 at% a 9.3 at%, en películas de SiC_xO_y , se promueve una amplia emisión en el rango de 375 nm a 650 nm cuando se excita con luz ultravioleta (300 nm), como se aprecia en la figura 1.8 [32].

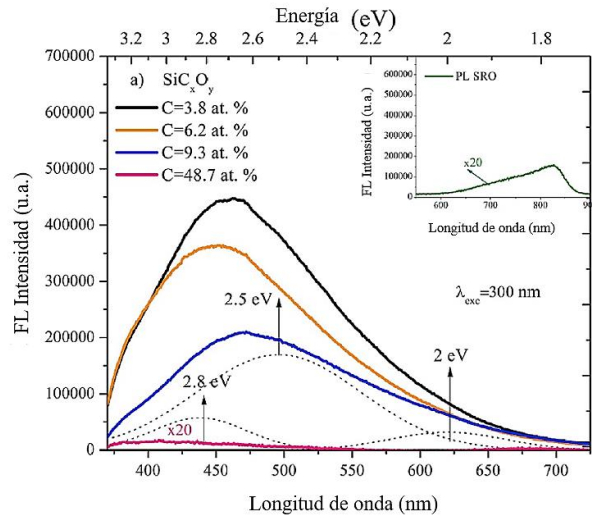


Figura 1.8 Espectro de fotoluminiscencia de películas SRO (16.5 at. % of Si-excess) y películas de SiC_xO_y con diferentes concentraciones de carbono [14].

Por otro lado, en la figura 1.9 se observa un espectro de FTIR de películas de SiC_xO_y , SRO y SiC obtenidas por la técnica HFCVD. La diferencia entre las películas de SRO y SiC_xO_y , es la incorporación de carbono en las mismas, tenemos enlaces característicos Si-O-Si en sus diferentes modos de vibración en las películas SRO [17]. Para la película de SiC_xO_y a), observamos la baja presencia de enlaces en $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ (rocking), también observamos que tenemos bandas en 810 cm^{-1} y $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$, que pertenecen a enlaces asociados a Si-C, Si-H, Si-O-Si (stretching asymmetric), respectivamente [33] [34].

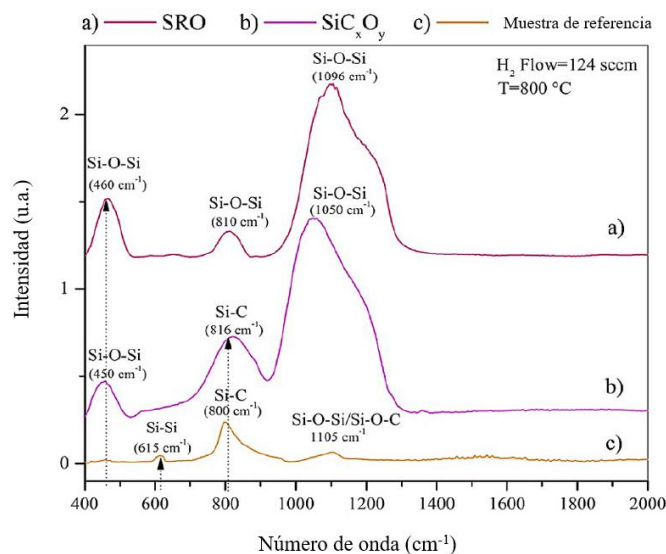


Figura 1.9 Espectro FTIR de muestras a) SRO, b) SiC_xO_y , y c) referencia [14].

Sobre el origen de la fotoluminiscencia en películas de SiC_xO_y , V. Nikas et al., argumentan la presencia de defectos estructurales en el óxido de silicio, tales como: centros de deficiencia de oxígeno relacionado con silicio (Si-ODCs), centros de huecos de oxígeno sin puente (NBOHCs), y vacancias neutrales de oxígeno (NOV). Los ODCs son más comunes, y se ha reportado que emiten en la banda verde-rojo (510-610 nm) y banda azul (~450 nm) [7], [35]. Los cuales se discutirán más adelante en el capítulo IV.

1.5 Teorías que explican la fotoluminiscencia en el silicio.

El mecanismo de emisión fotoluminiscente que explica la fotoluminiscencia en materiales basados en silicio 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, el llamado efecto de confinamiento cuántico.

1.5.1 Efecto de confinamiento cuántico debido a nanocristales.

Según la naturaleza de la materia, el movimiento de todo tipo de corpúsculo tiene asociada una propagación ondulatoria. Si el ancho de confinamiento, es decir el espacio con el que cuenta el corpúsculo para moverse, es comparable con la longitud de onda asociada, llamada onda de De Broglie, entonces, aparece el efecto conocido como efecto de confinamiento cuántico [36].

El confinamiento cuántico de las partículas puede ocurrir en una dirección, en dos dimensiones o en las tres dimensiones dependiendo de la forma de la nanoestructura. Considerando una partícula libre en una dimensión, y basándose en la teoría cuántica. Una partícula de masa m es confinada a una longitud de L por barreras infinitas, como se muestra en la Figura 1.10 las longitudes de onda λ toman valores discretos dados por:

$$\lambda_n = \frac{2L}{n}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.3)$$

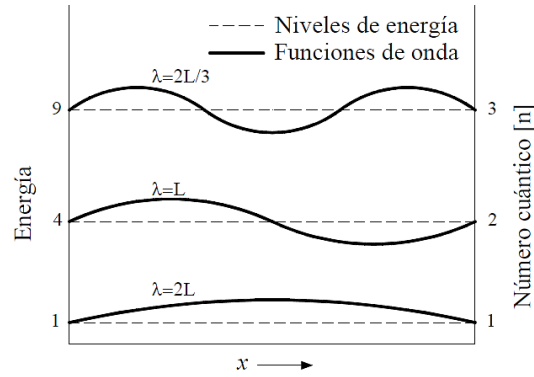


Figura 1.10 Primeros tres niveles de energía y funciones de onda de una partícula de masa m confinada en una línea de longitud L [26].

El silicio cristalino no es conveniente para aplicaciones optoelectrónicas, debido a que existen muchos fenómenos no radiativos que suprimen la recombinación radiativa de los pares electrón-hueco. Para incrementar la eficiencia cuántica, se puede limitar el movimiento de un electrón por confinamiento en un espacio limitado. El silicio de pequeñas dimensiones (silicio ~5 nm) tiene un comportamiento de puntos cuánticos en los que se dan fenómenos de emisión por confinamiento cuántico.

En un cristal en “bulto” la distancia entre estas bandas es menor que un nanocrystal de silicio. El espacio abierto entre las bandas de conducción y valencia es una medida para el color de la luz que el cristal emite. 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 nanocrystal. Se han desarrollado diferentes modelos matemáticos que involucran el diámetro del nC-Si y la energía de emisión. L.E. Brus [38] 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 en una esfera de radio R y constante dieléctrica ϵ_s , Brus mostro que las bajas energías del par electrón-hueco están dadas aproximadamente por:

$$E_N = E_g + \frac{1}{2m_r} \left(\frac{\hbar\pi}{d} \right)^2 \quad (1.4)$$

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 anterior también se puede expresar de la siguiente forma:

$$E_N = E_{bulk} + \frac{C}{d^2} \quad (1.5)$$

Donde E_{bulk} , es la energía del bulto (1.11 eV para el silicio) y C es el parámetro de confinamiento. Para nanocristales de silicio, la ecuación se aproxima como $E_N(eV) = 1.2 + 3.73/d^{1.39}$.

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. [19].

1.5.2 Defectos radiativos y no radiativos.

En semiconductores, la luminiscencia presenta diversos procesos en los cuales se excitan portadores desde los niveles ocupados a los niveles vacíos, estos son los llamados mecanismos de generación de portadores. La generación de portadores libres en un semiconductor puede deberse a causas internas (excitación térmica) o externas (radiación electromagnética, campos intensos, inyección desde otra zona del material, entre otros). Los portadores libres excitados por estímulos externos no permanecen indefinidamente en ese estado, existen diversos mecanismos que tienden a hacerlos volver al estado inicial, que son los llamados mecanismos de recombinación. La figura 1.11, representa esquemáticamente varios de esos mecanismos. Entre ellos podemos señalar los siguientes: recombinación radiativa, que es el encuentro directo entre un electrón y un hueco que se recombinan emitiendo un fotón de energía igual a la banda prohibida (interacción entre dos partículas), recombinación Auger, y recombinación vía centro profundo [29].

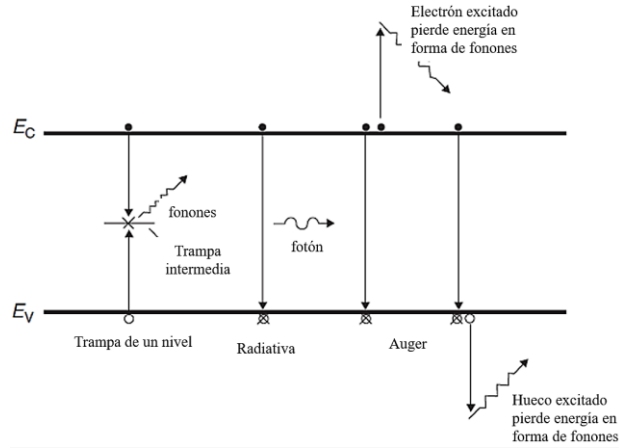


Figura 1.11 Los tres mecanismos de recombinación en el volumen: vía centro profunda, radiativa y Auger[30].

El primero de estos mecanismos constituye el proceso inverso a la generación de pares electrón-hueco por absorción de fotones. Por lo tanto, la dispersión de un par por recombinación radiativa se obtiene un fotón. Este mecanismo de recombinación es habitual en semiconductores de banda directa. Para el caso de los semiconductores de banda indirecta es necesario la intervención de fonones. La tasa de recombinación en este caso vendrá dada por la expresión:

$$R_{rad} = B(pn - n_i^2) \quad (1.6)$$

Donde n, p y n_i son las concentraciones de electrones, huecos y concentración intrínseca del semiconductor respectivamente, y B una constante asociada al mecanismo en cuestión.

El segundo mecanismo asociado es la recombinación Auger o también llamada no radiativa, es la energía “liberada” por la destrucción de un par electrón-hueco se entrega a un único electrón, o hueco, que se propaga dentro de su banda, lo que se traduce en el incremento de su energía cinética que se va disipando mediante choques en los átomos de la red cristalina, con la emisión de fonones. La tasa de recombinación está dada por:

$$R_{Auger} = (C_n n + C_p)(pn - n_i^2) \quad (1.7)$$

Donde; C_n y C_p son constantes asociadas al mecanismo de recombinación en cuestión.

El tercer mecanismo es por vía centro profundo. Los centros profundos tienen su origen en impurezas y defectos presentes en la red atómica de los semiconductores que dan lugar a subniveles de energía en el gap, concretamente hacia la zona media de este. Estos subniveles

pueden atrapar tanto a un electrón como a un hueco, evento que resulta en la emisión de múltiples fonones o fotones que compensan la pérdida energética del momento del portador en cuestión. Será cuando el centro profundo atrape un electrón y posteriormente un hueco, o viceversa, cuando se habrá completado una recombinación, del electrón y huecos atrapados vía centro profundo. Este mecanismo tiene mayor relevancia en semiconductores de banda indirecta dada la escasez de recombinación radiativa que existe en ellos.

CAPÍTULO II

Técnica HFCVD y técnicas de caracterización

2.1 Deposito Químico en Fase Vapor (CVD)

Se puede definir como el depósito de un sólido (película) sobre una superficie calentada (sustrato) a partir de una reacción química en fase de vapor (del inglés *Chemical Vapor Deposition*). Pertenece a la clase de procesos de transferencia de vapor que es de naturaleza atómica, es decir, las especies de depósito son átomos o moléculas o una combinación de estos [40]. Todo proceso de CVD está sujeto a dinámicas de fluidos complicadas. El fluido, en este caso es una combinación de gases a través de tuberías, válvulas, cámaras de reacción y además es objeto de grandes variaciones de temperatura y en menor grado de presión antes de entrar en contacto con el sustrato donde tiene lugar la reacción de depósito. La reacción que se busca para la formación de películas es la heterogénea, lo que significa que implica un cambio de estado, en este caso de gaseoso a sólido. En algunos casos, la reacción puede tener lugar antes de que se alcance el sustrato mientras aún está en fase gaseosa (precipitación en fase gaseosa o reacción homogénea) [41].

2.2 Técnica HFCVD

El mecanismo de depósito en un reactor HFCVD (del inglés; *Hot Filament Chemical Vapor Deposition*) o depósito químico en fase vapor habilitado por filamento caliente, se comprende a partir de los fenómenos fisicoquímicos. Los procesos importantes que tienen lugar dentro de una cámara de reacción son; flujo, variación de la temperatura en el filamento, así como en el sustrato, presión interna de la cámara de reacción y la interacción del hidrógeno atómico (H°) con la fuente sólida (cuarzo) que controla la concentración de las especies reactivas que determinan las propiedades de las películas.

Cuando las moléculas de hidrógeno molecular se introducen en la cámara de reacción, se mueven alrededor de la cámara con determinadas velocidades que dependen de la temperatura de las mismas moléculas. Las moléculas del gas entran en equilibrio termodinámico después de muchas colisiones con las paredes del reactor y los componentes internos de la cámara de reacción. La siguiente ecuación, vincula la densidad de moléculas del gas (n_g), la presión del gas (P_g) y la

temperatura del medio, (formula de los gases ideales, donde $k = 8.62 \times 10^{-23} \text{J/K}$, es la constante de Boltzmann).

$$n_g = \frac{P_g}{kT_g} \quad (2.1)$$

Para la mayoría de los procesos HFCVD, P_g está entre 1-100 Pa y T_g es mayor que la temperatura ambiente pero menor a 2000 °C. El filamento es el punto más caliente en la cámara de reacción durante el proceso de depósito, debido a que la temperatura del filamento que usualmente oscila entre; 1800 a 2000 °C para el depósito de películas de óxido rico en silicio [42], [43]. Sin embargo, las especies formadas del decapado de la fuente sólida (cuarzo) con el hidrógeno atómico generado a 2000 °C son emitidas y depositadas a una temperatura de aproximadamente 1000 °C. Así mismo, se tiene una variación de la temperatura con la distancia de la fuente al sustrato, esta temperatura depende directamente del filamento, y del tiempo de depósito [33].

2.2.1 Filamento de tungsteno como superficie catalizadora

La elección de material como el filamento es crítico en los procesos HFCVD, debido que la técnica implica la descomposición catalítica de precursores gaseosos. El material tradicional es el tungsteno también conocido como wolframio, el cual posee un punto de fusión de 3420 °C, un punto de ebullición de 5555°C y un alto coeficiente de fractura de 0.7 interactuando con el SiH_4 , lo que proporciona una alta utilización de gas [43].

La concentración de H° cerca del filamento es alta, debido a la temperatura que este alcanza, por lo que la cantidad de precursores gaseosos está en función de la distancia entre el filamento y la fuente sólida. Para determinar cuánto hidrógeno atómico se forman en el filamento, el coeficiente de disociación del hidrógeno es de $1.438 \times 10^{-3} \%$, o un 0.14 % de átomos disociados. N_{at} es el número de átomos de hidrógeno

$$N_{at} = \frac{(0.14)(N_{mH})(2)}{100} \quad (2.2)$$

N_{mH} es en número de moléculas que llegan al filamento, y se calcula como:

$$N_{mH} = n * N_A \quad (2.3)$$

Donde n , es el número de moles del H, y N_A es el número de Avogadro (6.023×10^{23} átomos/mol)

Los filamentos usados para los depósitos (figura 2.1) se elaboraron a partir de un alambre de tungsteno, por las propiedades antes mencionadas. Con la ayuda de la cuerda de un tornillo se le da 13 vueltas, cuidando que la resistencia de cada filamento fuera de $5.6 \times 10^{-1} \Omega$ respectivamente. Así mismo para garantizar la temperatura de aproximadamente $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ es necesario alimentar el filamento con un voltaje de 17 V de corriente alterna, esto con el fin de garantizar la disociación del hidrógeno.

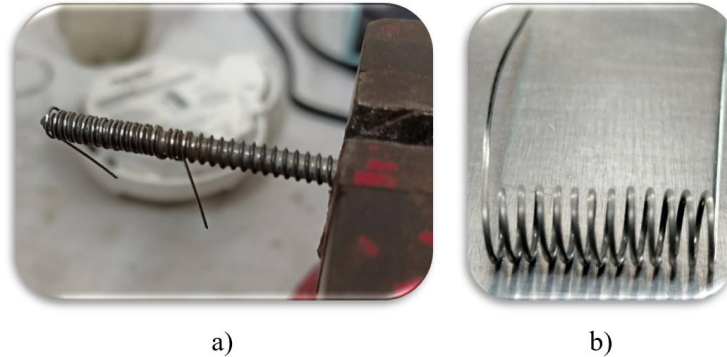


Figura 2.1 a) Elaboración del filamento, b) filamento de tungsteno.

2.2.2 Decapado de la fuente sólida

Para el proceso de decapado se sugiere el siguiente mecanismo; dos átomos de hidrógeno atómico disociado reaccionan con una molécula de la fuente de cuarzo sólida, formando el complejo activo como se ilustra en la figura 2.2.

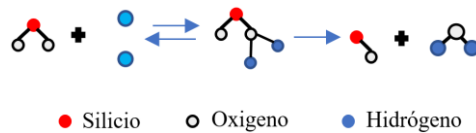


Figura 2.2 Complejo activado de la reacción de H_2 con la fuente solida [44].

El complejo activado es una molécula que se forma casi de manera instantánea, justo antes de obtener los productos en la reacción, de donde se obtienen los precursores gaseosos como lo describe la siguiente ecuación.



Cuantitativamente la cantidad de hidrógeno atómico que reacciona con la fuente solida de cuarzo se obtiene a partir del peso molecular del Si (28 gr/mol), y del oxígeno (16 gr/mol). De tal

forma que el peso molecular del cuarzo es 60 gr/mol, considerando una fuente de cuarzo sin defectos y estequiométricamente estable. La siguiente ecuación propone una relación de reacción entre los átomos que reaccionan con la fuente sólida [44].

$$A_{HS} = \frac{A_H}{T} \quad (2.5)$$

Donde A_{HS} es el número de átomos que reaccionan en la fuente sólida por segundo, A_H es el número de átomos de hidrógeno que reaccionaron en todo el proceso, y T es el tiempo en segundos de todo el proceso.

En la figura 2.3, se observa la fuente sólida de cuarzo, de composición de SiO_2 , y un diámetro 2 mm. En la parte a) se observa la fuente nueva, la parte b) muestra la fuente de cuarzo después del decapado, se observa que hay una reducción del volumen de la fuente.

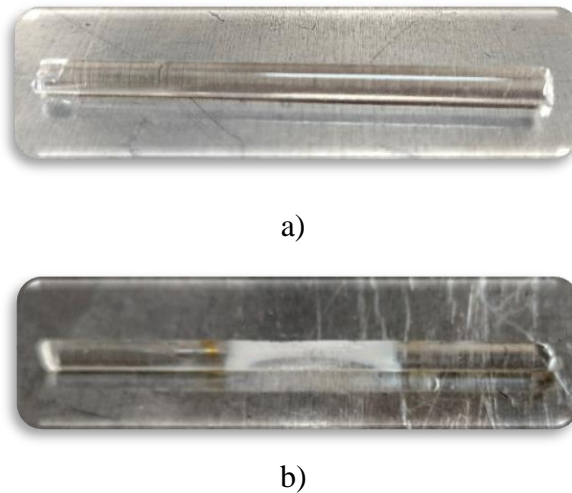
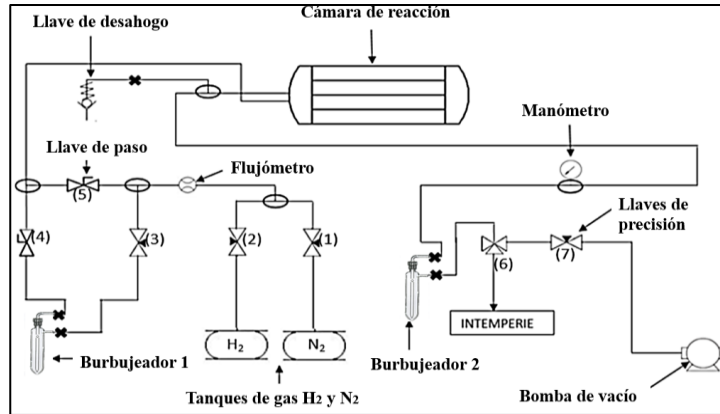


Figura 2.3 a) Fuente sólida de cuarzo, b) fuente después del decapado.

2.2.3 Sistema HFCVD

El sistema HFCVD de reactor horizontal que se utilizó en este trabajo de tesis se encuentra en el Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores (CIDS). El sistema consta de una serie de conexiones entre tuberías y elementos de control, así como de medición, que integran el sistema (figura 2.4a), dichos elementos se describirán más adelante. Así mismo se observa en la figura 2.4b, imágenes reales del sistema utilizado para el desarrollo de esta tesis.



a)



b)

Figura 2.4 a) Diagrama de conexiones de un sistema HFCVD [45]. b) Foto del sistema HFCVD.

En la figura 2.5 se observan los elementos que componen la cámara de reacción, pieza movable porta-sustrato y porta-filamento y la llave de desahogo del sistema.

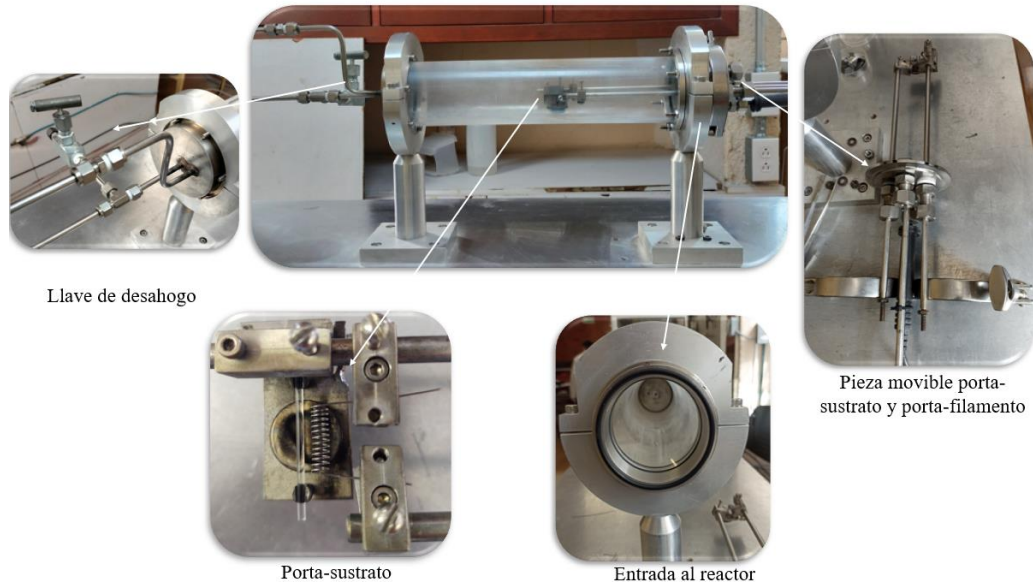


Figura 2.5 Cámara de reacción del sistema HFCVD.

En la figura 2.6, se observan los componentes de la parte frontal del sistema, los cuales son: entradas de H_2 y N_2 , flujómetro, llave de desahogo, llave de vacío, llave de tres vías, manómetro, burbujeadores y bomba de vacío.

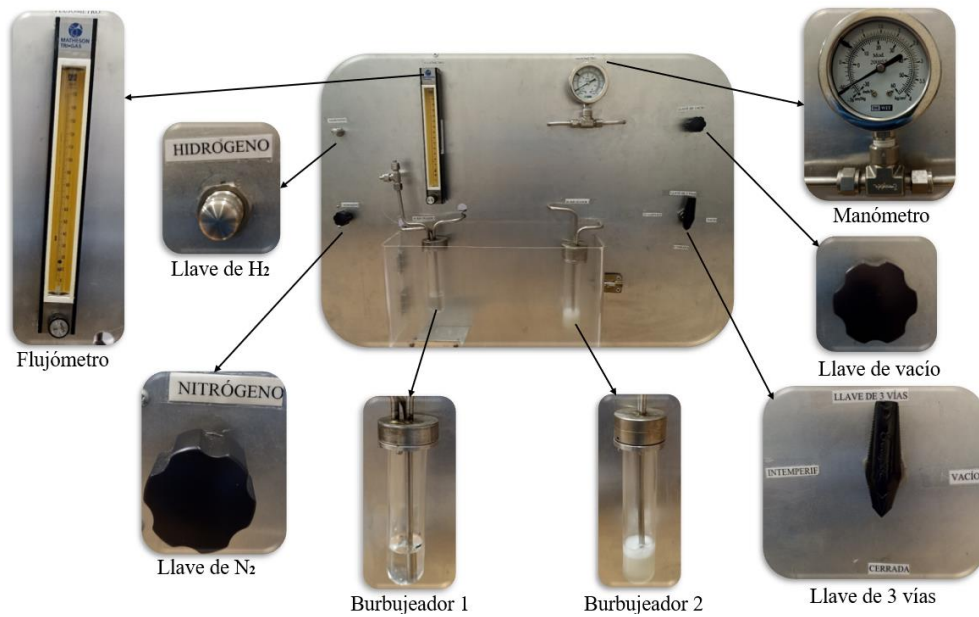


Figura 2.6 Componentes de la parte frontal del sistema HFCVD.

En la figura 2.7, se observan los componentes de la parte posterior del sistema, mostrando las tuberías de las entradas de H₂ y N₂, llaves que activan el burbujeo de etanol y tubería que da acceso a la bomba de vacío.

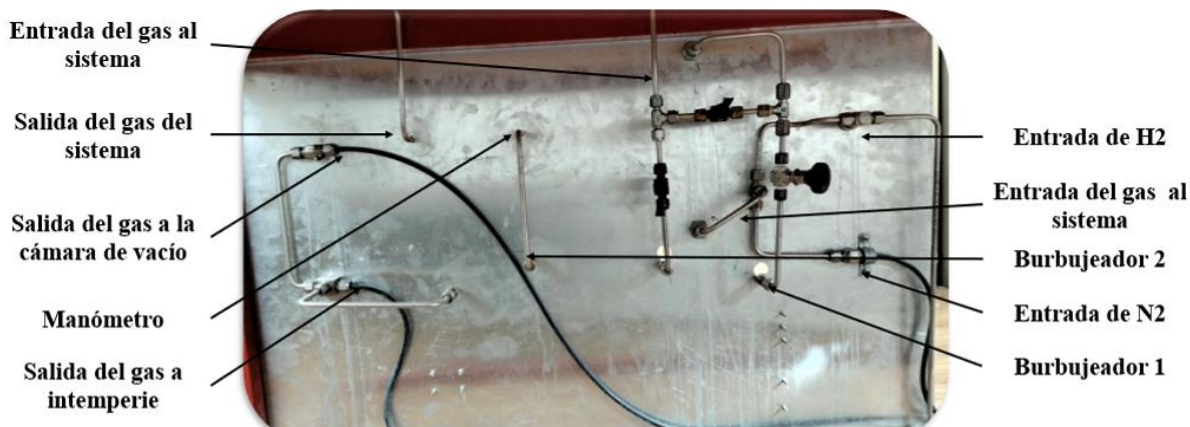


Figura 2.7 Componentes de la parte posterior del sistema HFCVD.

Los burbujeadores. El burbujeador 1, contiene 30 ml de etanol (C₂H₅OH) de la marca Karal [46], el cual proporcionara los compuestos de carbono. El burbujeador 2, contiene glicerina y está conectado después de la cámara de reacción, y funge como elemento visual para monitorear si existe un flujo que sale o entra a la cámara de reacción.

Llave de tres vías. Es el medio por el cual presurizamos o mandamos a presión atmosférica la cámara de reacción.

Llave de desahogo. Nos permite romper el vacío de la cámara de reacción y así poder retirar las tapas del reactor.

El flujómetro del sistema. Nos permite medir el flujo del 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 [47]. El flujo usado en los procesos fue de 15 sccm.

El manóvacuometro. Nos permite medir la presión a la cual se encuentra la cámara de reacción del sistema HFCVD. Marca DeWit mod. 2000S. Rango Doble (76-04) kg/cm² + (0-60) PSI máx. 4 kg/cm² [48].

La bomba de vacío. Es una bomba mecánica de diafragma de diseño químico, sin aceite de gases y vapores corrosivos, la cual se muestra en la figura 2.8. La construcción de dos etapas proporciona la combinación ventajosa de alta velocidad de bombeo de 2.0/2.3 m³/h a 120 V y 50/60 Hz. Alcanza un vacío final (abs) de 7.0 mbar/Torr [49].



Figura 2.8 Bomba de vacío [49].

Por otro lado, el variador de voltaje (variac), nos proporcionan la tensión y corriente necesario con la mínima variación. Marca AVYEESA (figura 2.9), diseñado para trabajar a 140 V y 60 Hz, hasta 50 A. Para el alimentar el filamento de sistema HFCVD se requieren de 17 V y una corriente de 22 A, para el depósito de películas de SRO y SiC_xO_y.



Figura 2.9 Variador de voltaje (variac).

El cilindro del gas hidrógeno que se utilizara para el crecimiento de las películas 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% 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 [50], [51].

El cilindro del gas de nitrógeno que se utilizara 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 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 [52].

2.3 Mecanismo de depósito de monocapas de SRO a través de la técnica HFCVD

El proceso para la formación de películas de SRO, comienza cuando el H° es generado por el filamento caliente a una temperatura aproximada de 2000 °C. Dichos radicales de H° buscan completar su electrón enlazándose con el oxígeno de la fuente de cuarzo, lo que significa que ataca químicamente al dióxido de silicio (cuarzo) formando monóxido de silicio en fase gaseosa ($SiO(g)$). La reacción del hidrógeno atómico con la fuente de cuarzo es indicada en las ecuaciones 2.6 y 2.7:



Los compuestos gaseosos generados de la reacción del H° y la fuente de cuarzo, se difunden y son transportados por gradientes de temperatura, hacia la superficie de un sustrato donde reaccionan y forman una película de óxido de silicio rico en silicio y otros subproductos como lo expresa la ecuación 2.8 [53]. Así, es probable obtener otros enlaces además de los que se tienen en las reacciones (2.7) y (2.8).

La figura 2.10 muestra una ilustración de cómo se llevaría a cabo la reacción desde la generación de hidrógeno atómico hasta la formación de la película SRO [14].

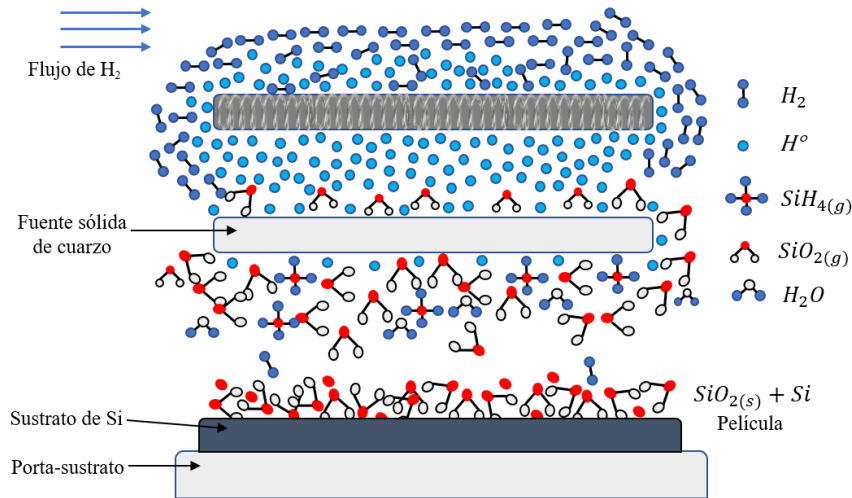


Figura 2.10 Mecanismo de formación de las películas de SRO por HFCVD.

2.4 Mecanismo de depósito de monocapas de SiC_xO_y a través de la técnica HFCVD

Para la formación de películas de SiC_xO_y es necesario agregar precursores gaseosos de carbono a la cámara de reacción a partir del vapor de etanol generado por burbujeo de etanol líquido con $H_2(g)$. Una descripción gráfica del esquema experimental del sistema HFCVD para la formación de películas de SiC_xO_y se muestra en la figura 2.11 [14].

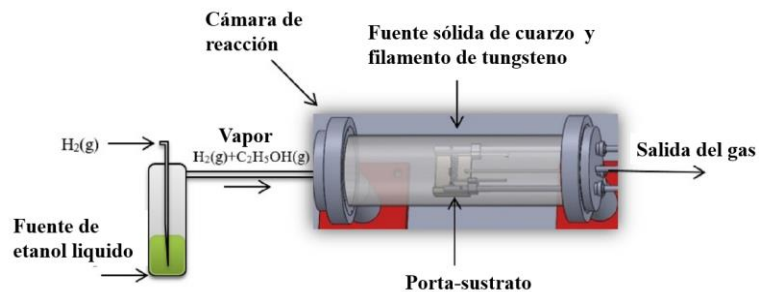
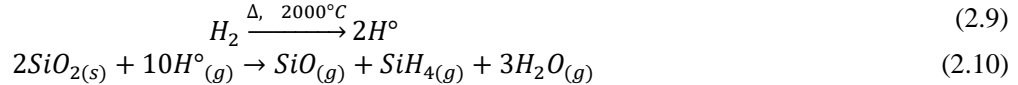


Figura 2.11 a) Esquema experimental para el depósito de películas de SiC_xO_y [14].

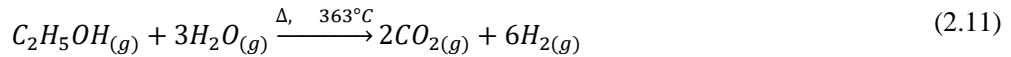
Hay que considerar que la idea de depósito de películas de SiC_xO_y parte de la idea del depósito de películas de SRO. El proceso llevado a cabo para la formación de películas SiC_xO_y es similar al proceso del SRO, la única diferencia es la introducción de una fuente de compuestos de carbono, que se genera al burbujear etanol con el mismo gas de trabajo H_2 . Así, el vapor generado que entra a la cámara de reacción estará compuesto de $H_2(g) + C_2H_5OH(g)$. Por un lado, el filamento a una temperatura de $2000\text{ }^\circ\text{C}$ generará nuevamente hidrógeno atómico, pero ahora habrá reacción entre compuestos de la descomposición del vapor de etanol y de los compuestos

generados de la reacción del hidrógeno atómico con la fuente de cuarzo. El proceso con reacciones se describe a continuación:

El hidrógeno molecular que pasa a través del filamento de tungsteno el cual se encuentra a una temperatura de 2000 °C produce hidrógeno atómico (H°) altamente reactivo y reacciona con la fuente de cuarzo sólido, dando reacción a precursores gaseosos como lo proponen las ecuaciones (2.9) y (2.10).



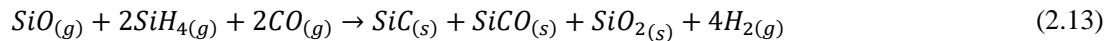
Por otro lado, al incorporarse vapor de etanol ($C_2H_5OH(g)$) al reactor, este se disocia debido a la alta temperatura del filamento como se expresa en la ecuación (2.11), debido a la temperatura de autoignición de aproximadamente 363°C.



Es probable que el dióxido de carbono reaccione con el H_2 , como se indica en la ecuación (2.12) produciendo monóxido de carbono y vapor de agua.



Finalmente, en la superficie del sustrato, el mecanismo de reacción para la formación de películas de SiC_xO_y , proviene de los compuestos generados en la reacción 2.10 con la reacción de los compuestos gaseosos generados de la ecuación 2.12 como se indica en la ecuación 2.13.



El monóxido de silicio (SiO) y el silano (SiH_4) reaccionan con el monóxido de carbono, produciendo carburo de silicio, oxicarburo de silicio, dióxido de silicio e hidrógeno molecular [14].

La figura 2.12 muestra un esquema de cómo se llevaría a cabo la reacción desde la generación de hidrógeno atómico hasta la formación de la película de SiC_xO_y .

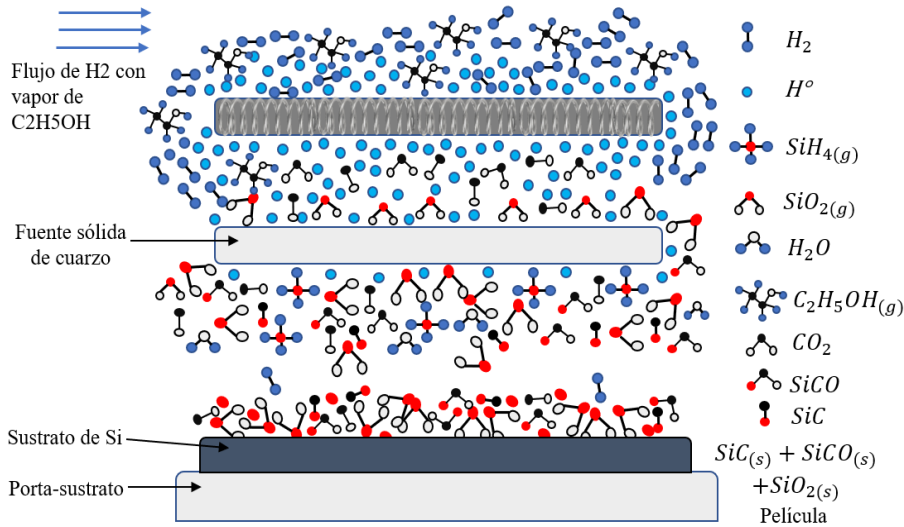


Figura 2.12 Esquema de formación de las películas de SiC_xO_y por HFCVD.

2.5 Técnicas de caracterización

2.5.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En el corazón de cada FTIR hay un dispositivo óptico llamado interferómetro. En la Figura 2.13 se muestra un diagrama de un interferómetro. El interferómetro o "medidor de interferencia" mide el patrón de interferencia entre dos haces de luz. La luz de una fuente infrarroja se muestra entrando al interferómetro desde la izquierda, el interferómetro divide el único haz de luz en dos haces de luz, luego, el interferómetro hace que los dos haces de luz viajen por caminos diferentes, que se indican como D1 y D2. Después de que los dos haces de luz hayan recorrido sus diferentes caminos, se recombinan en un solo haz, y luego el haz de luz sale del interferómetro.

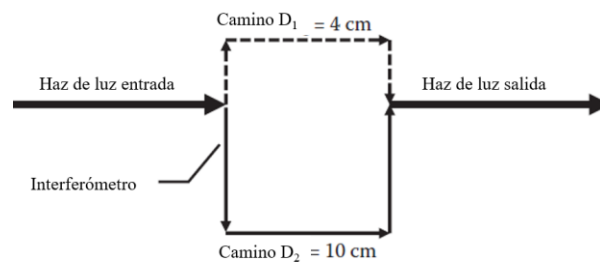


Figura 2.13 Diagrama del interferómetro [54].

Quizás el más común en uso hoy en día es el interferómetro de Michelson. Lleva el nombre de Albert Abraham Michelson (1852–1931), quien construyó por primera vez su interferómetro en la década de 1880. El interferómetro de Michelson consta de cuatro brazos. El brazo superior de la Figura 2.14, contiene la fuente infrarroja y un espejo colimador para recoger la luz de la

fuente y hacer que sus rayos sean paralelos. El brazo inferior del interferómetro contiene un espejo fijo, es decir, un espejo que está en una posición fija y no se mueve. Esto contrasta con el brazo derecho del interferómetro, que contiene un espejo móvil que es capaz de moverse hacia la izquierda y hacia la derecha. El brazo izquierdo del interferómetro contiene la muestra y el detector. En el corazón del interferómetro hay un dispositivo óptico llamado divisor de haz. Un divisor de haz está diseñado para transmitir parte de la luz que incide sobre él y reflejar parte de la luz que incide sobre él. En la figura 2.14, la luz transmitida por el divisor de haz viaja hacia el espejo fijo y la luz reflejada por el divisor de haz viaja hacia el espejo móvil. Una vez que los haces de luz se reflejan en estos espejos, regresan al divisor de haz, donde se recombinan en un solo haz de luz que sale del interferómetro, interactúa con la muestra y golpea el detector [54].

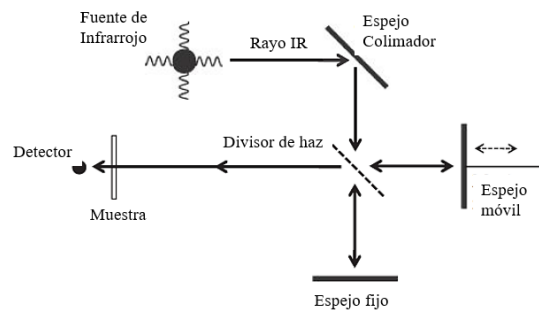


Figura 2.14 Diagrama óptico del interferómetro de Michaelson [54].

2.5.2 Fotoluminiscencia (FL)

La fotoluminiscencia o también llamada espectroscopia óptica, es una de las técnicas no destructivas más sensitivas, debido que se pueden analizar tanto propiedades intrínsecas como extrínsecas de los semiconductores. El experimento consiste en la medida de la luz emitida por el material bajo estudio, como función de la longitud de onda cuando es irradiado con un haz de fotones con energía por arriba de la energía de su banda prohibida. La fotoluminiscencia está relacionada con la radiación emitida por un material, después de haber sido excitado ópticamente. La emisión en particular considera los caminos de recombinación radiativa de los pares electrón-hueco fotoexcitados [55].

La fotoluminiscencia, es una técnica utilizada ampliamente en la caracterización de semiconductores con alta eficiencia interna (grupo III y V). La eficiencia interna es una medida óptica de los pares electrón hueco generados por recombinaciones radiativas, por lo que emiten luz. El silicio al ser un semiconductor de banda indirecta tiene una eficiencia interna baja, debido

a que la mayoría de sus recombinaciones tiene lugar a través de las recombinaciones Schockley-Read-Hall o Auger, en la cuales ninguna presenta emisión de fotones. Aun presentando una baja eficiencia interna, la fotoluminiscencia se usa para caracterizar el silicio, debido a que la intensidad emitida depende de los defectos y la densidad de dopaje y se usa para mapear cualquiera de ellos.

En la figura 2.15 se ilustra una configuración típica de FL. La muestra se coloca en un criostato y se enfría a temperaturas cercanas al helio líquido. La muestra no debe estar tensa debido a que la tensión afecta la emisión de la luz [56].

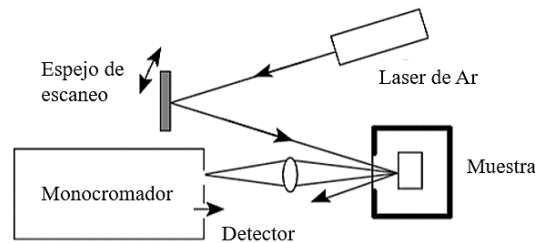


Figura 2.15 Arreglo esquemático de un medidor de fotoluminiscencia [74].

Cabe mencionar, que los espectros de emisión de FL de nuestras muestras se efectuaron a temperatura ambiente con un sistema Horiba Fluoromax 4, este se muestra en la figura 2.16. Para el proceso de medición de las muestras, se excitó 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 2.16 Horiba Fluoromax 4 [75].

2.5.3 Perfilometría mecánica

La perfilometría mecánica es una técnica de medición del perfil topográfico de una superficie mediante contacto. Una punta especial muy fina de diamante (12.5 μm de diámetro) se

utiliza para barrer la superficie de forma precisa mientras se registra su movimiento vertical con resolución nanométrica. Los perfiles medidos permiten el análisis de la forma, los estados de la superficie (rugosidad, ondulación, texturizado), medir la topografía en XYZ (relieve de superficie 3D), alturas de escalón o profundidad de canal, caracterizar la tensión generada mediante un proceso en una superficie (tensión 2D / 3D). Preciso y con respetabilidad de unos pocos Angstroms en Z y puede acomodar muestras grandes de hasta 500x500 mm. El perfilómetro usado fue el modelo dektak 150 de la marca Keyence, el cual se muestra en la figura 2.17 [58].



Figura 2.17 Perfilómetro modelo dektak 150 de la marca Keyence.

CAPÍTULO III

Condiciones experimentales

3.1 Limpieza de los sustratos

Para el depósito de películas y bicapas por la técnica HFCVD se usaron sustratos de silicio tipo n, con una resistividad de 1-10 Ω -cm y plano de dirección [100]. Dichos sustratos se obtuvieron de obleas de silicio de 2" para lo cual fueron clivadas con punta de diamante obteniendo sustratos con dimensiones de 1.5 cm x 1.5 cm, como se muestra en la figura 3.1.

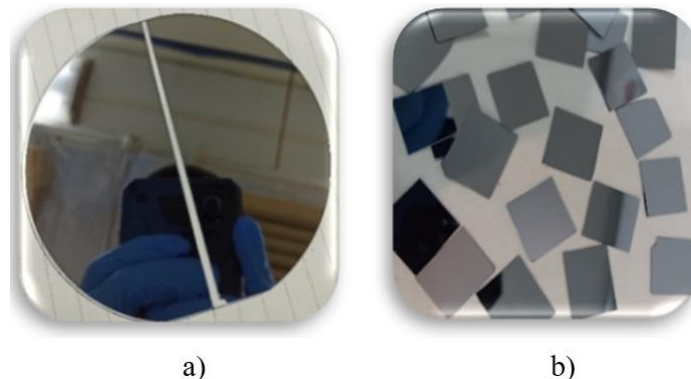


Figura 3.1 a) Oblea de silicio tipo n y b) sustratos de 1.5 cm x 1.5 cm.

Posterior al clivado, los sustratos se someten a un proceso de limpieza con el fin de eliminar compuestos orgánicos e inorgánicos, así como óxido nativo en la superficie. Los sustratos inicialmente son colocados en un soporte de teflón y posteriormente son colocados dentro de un vaso de precipitado de vidrio ya con el solvente indicado. De esta forma, los sustratos se sumergen en cada solvente uno después de otro en el siguiente orden; Xileno, Acetona, Etanol, durante 10 minutos en una tina de baño ultrasónico (BRASON 1800). Terminado los 30 minutos, los sustratos se sumergen en una solución (relación 1:10) de ácido fluorhídrico (40 %) y agua desionizada, todo ello contenido en un vaso de precipitado de plástico por un tiempo de 1 minuto, esto con el fin de eliminar el óxido nativo. Finalmente, los sustratos son enjuagados con agua desionizada y colocados en un vaso de precipitado en una solución de etanol para su uso en el sistema HFCVD. En la figura 3.2, se muestran imágenes del proceso de limpieza. Se tiene que tomar en cuenta que durante el proceso de limpieza el uso de guantes, bata y cubrebocas es indispensable. También es importante mencionar que el proceso de limpieza se hace en una campana que cuenta con extracción y nos protege de inhalar los solventes.

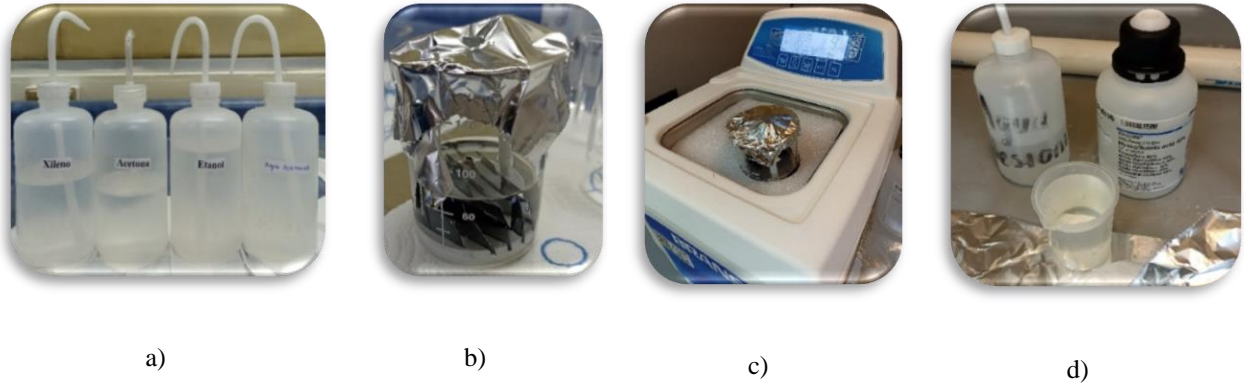


Figura 3.2 a) Solventes utilizados b) Sustratos sumergidos en solvente c) Tina de baño ultrasónico y d) solución HF: H₂O para eliminación de óxido nativo.

3.2 Depósito de monocapas y bicapas por la técnica HFCVD

3.2.1 Purgado del reactor HFCVD

Para el depósito de películas y/o monocapas tanto de SRO como SiC_xO_y, al igual que las bicapas, se tiene que purgar el sistema HFCVD descrito en el capítulo anterior. Cabe señalar que, para ello, previamente las distancias fuente-sustrato, así como la distancia fuente-filamento deben estar ya definidas, ya que son parámetros importantes que afectan la temperatura del sustrato. Los pasos para el purgado son los siguientes:

1. Se genera vacío en la cámara de reacción por medio de una bomba extractora marca vacuumbrand, modelo MZ 2C. La llave de tres vías debe de estar en posición vacío. El manovacuómetro mide la presión interna del reactor la cual fue de -60 mm Hg.
2. Una vez que el reactor está en vacío. La llave de tres vías se coloca en la posición de cerrado, posteriormente se introduce hidrógeno mediante la llave principal a la cámara de reacción hasta llegar a una presión de 0.5 kg/cm². En este paso el flujómetro debe estar abierto para permitir el paso de hidrógeno hacia la cámara de reacción.
3. Se genera nuevamente un vacío en la cámara de reacción con una presión de -60 mm Hg.
4. Se introduce hidrógeno nuevamente al sistema hasta una presión de 0.5 kg/cm².
5. En este paso se hace nuevamente vacío, y se procede a introducir hidrógeno solo que esta vez cuando el manómetro marque 0 kg/cm² (0 psi) la llave de 3 vías se coloca rápidamente en posición intemperie. Posteriormente se procede a regular el flujo a utilizar por medio del flujómetro del sistema.

3.2.2. Parámetros de depósito; monocapas y bicapas de SRO/SiC_xO_y

Para el depósito de monocapas y bicapas, debemos considerar parámetros del sistema que afectan óptica y estructuralmente la película obtenida. Los parámetros, como la distancia fuente-filamento, fuente-sustrato, se modifican y se controlan en la parte interna de la cámara de reacción del sistema HFCVD (figura 3.3). Otros parámetros importantes para el proceso de depósito que se controlan externamente son: el flujo de H₂, presión de la cámara de reacción, voltaje, y tiempo de depósito.

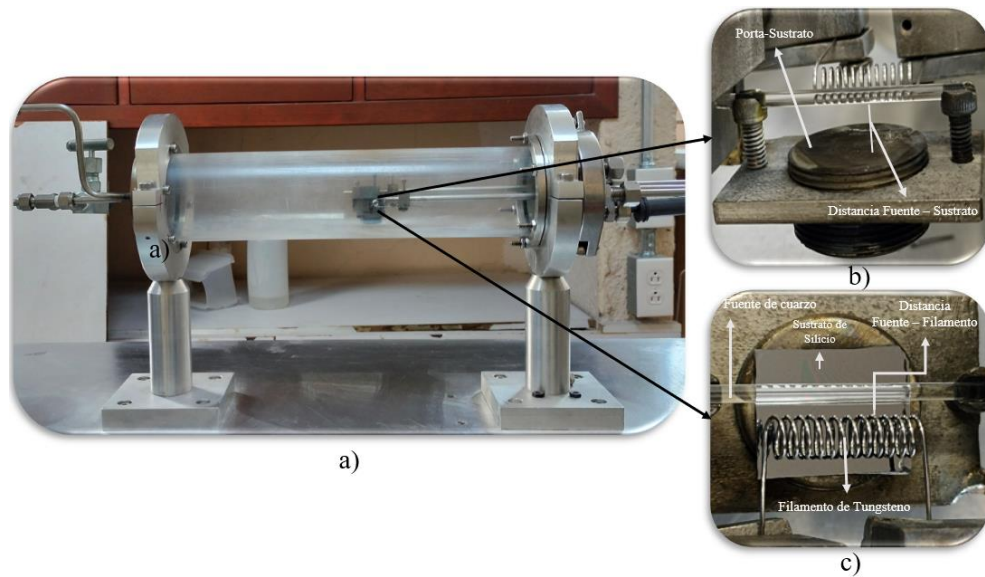


Figura 3.3 a) Cámara de reacción del sistema HFCVD, b) y c) Elementos a controlar dentro de la cámara de reacción.

Cabe señalar que algunos parámetros para la obtención de monocapas de SRO y SiC_xO_y por HFCVD se mantienen constantes como son; distancia fuente-filamento 1.5 mm, voltaje de alimentación 17 V (ac) y flujo de H₂, 15.6 sccm. El voltaje alterno de 17 V es suficiente para generar una temperatura aproximada de ~2000 °C en el filamento y generar hidrógeno atómico. Respecto a la distancia fuente-filamento, se ha reportado que 1.5 y 2 mm es la distancia idónea para que el hidrógeno atómico ataque la fuente sólida de cuarzo (SiO₂) y genere compuestos gaseosos para formación de películas de SRO y SiC_xO_y [33]. El flujo de hidrógeno en este caso se mantuvo constante y relativamente bajo. La razón de usar flujos bajos (15.6 sccm) radica en la obtención de películas de SiC_xO_y altamente fotoluminiscentes. Se ha reportado que un flujo alto, genera películas de SiC_xO_y con alta concentración atómica de carbono, sin embargo, la emisión de fotoluminiscencia obtenida para estas películas se reduce [14]. De esta forma, las muestras con

mayor intensidad de fotoluminiscencia se obtienen con bajas concentraciones de carbono, es decir flujos bajos (15.6 sccm) [32].

Un parámetro importante es la distancia de fuente-sustrato, dicha distancia se modifica para adquirir cierta temperatura en el sustrato. Se sabe que el filamento además de generar hidrógeno atómico provee de temperatura al sustrato y entre más cerca se encuentre el sustrato del filamento mayor será la temperatura. En nuestro caso, en este trabajo se usaron dos distancias de fuente-sustrato 2.5 mm y 4 mm que corresponden a una cierta temperatura de sustrato. Dichas temperaturas fueron sensadas previamente con un termopar y varían en función del tiempo de depósito. El efecto de modificar la temperatura del sustrato en la obtención de películas SRO y SiC_xO_y , es cambiar sus propiedades de emisión fotoluminiscente, así como modificar su composición química como ha sido reportado en algunos trabajos [17].

En la tabla 3.1, se resumen los datos a controlar dentro y fuera de la cámara de reacción para el depósito de películas SRO y SiC_xO_y . Cabe mencionar que los parámetros de depósito en ambos casos son iguales excepto por la incorporación de vapor de etanol en las muestras de SiC_xO_y , que es arrastrado por el flujo de hidrógeno.

Tabla 3.1. Parámetros para la obtención de películas de SRO y SiC_xO_y

Parámetro	Película SRO	Película SiC_xO_y
Distancia Fuente – Filamento (Dff)	1.5 mm	1.5 mm
Distancia Filamento– Sustrato (Dfs)	2.5 mm, 4 mm	2.5 mm, 4 mm
Temperatura del filamento	2000 °C	2000 °C
Flujo de H_2	15.6 sccm	15.6 sccm
Vapor de etanol	0 sccm	1.4 sccm
Voltaje	17 V	17 V
Corriente	22.5 A	22.5 A
Tiempo de depósito	40 s – 6 min	40 s – 6 min

El vapor de etanol real que entra al sistema HFCVD durante los depósitos se calcula [33], [59]:

$$F_{vap} = \frac{(F_{H2} * P_{vap})}{(P_{tot} - P_{vap})} \quad (3.1)$$


Donde F_{vap} es el flujo de vapor que entra a la cámara de reacción, F_{H_2} es el flujo de hidrógeno en sccm, P_{vap} es la presión del vapor y P_{tot} es la presión a la que se encuentra la cámara de reacción.

3.3 Condiciones experimentales para el depósito de monocapas de SRO

Como se ha mencionado la disociación del hidrógeno molecular ocurre por la alta temperatura del filamento de tungsteno (~2000 °C). La reacción del hidrógeno atómico con una fuente sólida de cuarzo produce precursores gaseosos de silano (SiH_4) y monóxido de silicio (SiO), que se depositan en forma de película sobre el sustrato de silicio (revisar capítulo 2). Una vez establecidos los parámetros de depósito (tabla 3.1) se ejecutaron los siguientes pasos:

1. Purgar la cámara de reacción con H_2 .
2. Regular el flujo de H_2 a utilizar con el flujómetro y dejar fluir por 3 min.
3. Una vez que el flujo es constante, por medio de un variador de voltaje de corriente altern se aplica 17 V de C.A., con una corriente de 22.5 A.
4. Se define el tiempo de depósito el cual varía desde 40s hasta 7 min.
5. Cuando el proceso de depósito termina, se apaga el variac y se cierra el flujo de H_2 .
6. Una vez que se cerró el flujo de H_2 , la llave de tres vías se coloca en modo cerrado, y por medio de la bomba extractora, se hace vacío en la cámara de reacción.
7. Una vez que el sistema se enfrió se saca la muestra.



En la tabla 3.2 se muestran los parámetros usados para el depósito de monocapas de SRO. En este caso el objetivo de los experimentos fue variar el tiempo de depósito e indirectamente variar el espesor de las películas, como se describirá con más detalle en el capítulo IV. Cabe mencionar que, una vez obtenidas las películas, recibieron un tratamiento térmico en ambiente de N_2 por un tiempo de 2 horas.

Tabla 3.2 Parámetros para el depósito de monocapas de SRO variando el tiempo de depósito.							
Muestra	T °C sustrato	Dff (mm)	Dfs (mm)	Flujo de H_2 (sccm)	Espesor (nm)	Tiemp. (min)	Imagen Muestra
MA1	712	1.5	2.5	15.6	110	1:10	

MA2	795	1.5	2.5	15.6	417	1:30	
MA5	1000	1.5	2.5	15.6	5300	7:30	

En la tabla 3.3 se muestran los parámetros usados para el depósito de monocapas de SRO, en este caso, el objetivo de los experimentos fue variar la distancia filamento-sustrato, como se describirá con más detalle en el capítulo IV. Cabe mencionar que, una vez obtenidas las películas, recibieron un tratamiento térmico en N₂.

Debido a variaciones en la corriente, que afecta directamente a la temperatura

Tabla 3.3 Parámetros para el depósito de monocapas de SRO variando la distancia filamento-sustrato							
Muestra	T °C sustrato	Dff (mm)	Dfs (mm)	Flujo de H ₂ (sccm)	Espesor (nm)	Tiempo (min)	Imagen Muestra
A1	810	1.5	2.5	15.6	430	1:45	
A2	790	1.5	4	15.6	370	6:00	

3.4 Condiciones experimentales para el depósito de monocapas de SiC_xO_y

En el caso de las películas de SiC_xO_y, el proceso es similar; además de considerar una fuente de cuarzo sólida se agregó una fuente de etanol líquido (burbujeador 1) que fungió como fuente de compuestos gaseosos de carbono C₂H₅OH(g). El ataque de la fuente sólida de cuarzo con hidrógeno atómico provee los compuestos gaseosos de silicio y oxígeno SiO(g). Así, del decaído de una fuente de cuarzo y la descomposición de los compuestos gaseosos de etanol respectivamente, reaccionan en el sustrato a través del proceso de CVD, formando una película delgada de oxycarburo de silicio (revisar capítulo 2). Una vez establecidos los parámetros de depósito (tabla 3.1), se ejecutaron los siguientes pasos:

1. Purgar la cámara de reacción con H₂
2. Regular el flujo de H₂ por medio del flujómetro, habilitar el burbujeador 1, que contiene 30 ml de etanol líquido, que funge como fuente de carbono (Figura 3.4)

3. Para que el flujo de H₂ con vapor de etanol sea constante en la cámara de reacción, dejar fluir por 3 min.
4. Pasado el tiempo de 3 min, por medio de un variador de voltaje de corriente alterna se aplicará 17 V de C.A., con una corriente de 22.5 A. Tratando de mantener una corriente constante de 22.5 A.
5. Definir el tiempo de depósito el cual varía 40 s hasta 7 min.
6. Cuando el proceso de depósito terminó se apaga el variador de voltaje y se cierra el flujo de H₂.
7. Una vez que se cerró el flujo de H₂, la llave de tres vías se coloca en modo cerrado, y por medio de la bomba extractora, se hace vacío en la cámara de reacción
8. Una vez que el sistema se enfrió se sacan las muestras.


La fuente de compuestos de carbono se introdujo al sistema por medio del burbujeador 1, que contiene 30 ml de etanol (C₂H₅OH) a 96° de pureza, de la marca Karal, figura 3.4 [46], el cual proporcionará los compuestos de carbono.




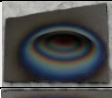
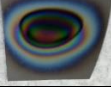
Figura 3.4 Burbujeador 1 de etanol y etanol de la marca Karal.

En la tabla 3.4 se muestran los parámetros usados para el depósito de monocapas de SiC_xO_y, en este caso el objetivo de los experimentos fue variar el tiempo de depósito e indirectamente variar el espesor de las películas, como se describirá con más detalle en el capítulo IV.

Tabla 3.4 Parámetros para el depósito de películas de SiC_xO_y variando el tiempo de depósito.							
Muestra	T (°C) Sustrato	Dff (mm)	Dfs (mm)	Flujo de H ₂ (sccm)	Espesor (nm)	Tiemp. (min)	Imagen Muestra
MCO1	712	1.5	2.5	15.6	120	0:40	
MCO3	746	1.5	2.5	15.6	406	1:00	

MCO5	930	1.5	2.5	15.6	5600	4.00	
-------------	-----	-----	-----	------	------	------	-------------------------------------------------------------------------------------

En la tabla 3.5 se muestran los parámetros usados para monocapas de SiC_xO_y , en este caso el objetivo de los experimentos fue variar la distancia filamento-sustrato, como se describirá con más detalle en el capítulo IV.

Tabla 3.5 Parámetros para el depósito de películas de SiC_xO_y variando la distancia filamento-sustrato							
Muestra	T (°C) Sustrato	Dff (mm)	Dfs (mm)	Flujo de H_2 (sccm)	Espesor (nm)	Tiemp. (min)	Imagen Muestra
B1	755	1.5	2.5	15.6	460	1:00	
B2	580	1.5	4	15.6	480	0:50	
B2TT	580	1.5	4	15.6	480	0:50	
Tratamiento en N_2 a 1100 °C							

3.5 Condiciones experimentales para el depósito de bicapas SRO/ SiC_xO_y

Para el depósito de bicapas de SRO con SiC_xO_y , se comenzó depositando como se ha mencionado en pasos anteriores una película de SRO a dos temperaturas diferentes, variando la distancia fuente sustrato (2.5 y 4 mm). Una vez obtenido el primer depósito de la película de SRO, se trató térmicamente en un ambiente de N_2 a una temperatura de 1100° C. Posterior al tratamiento térmico se procedió a depositar la segunda película de SiC_xO_y sobre la primera capa de SRO, como se ilustra en la figura 3.5.

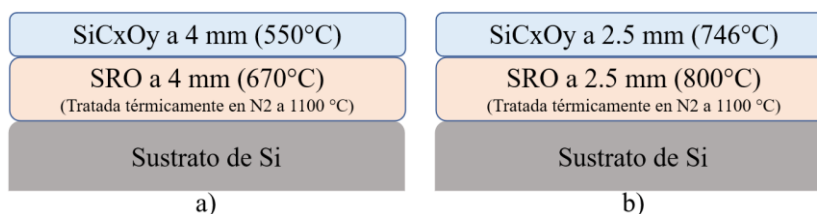
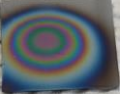

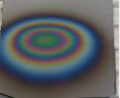
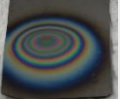



Figura 3.5 - Diagrama de las bicapas; a) SRO (4 mm) / SiC_xO_y (4mm) y b) SRO (2.5 mm) / SiC_xO_y (2.5 mm).

En la tabla 3.6 se muestran los parámetros usados en cada depósito para la síntesis de bicapas de SRO/ SiC_xO_y.

Tabla 3.6 Parámetros para el depósito de bicapas de SRO/ SiC _x O _y .								
Muestra	T°C		Dff	Dfs	Flujo de H ₂	Espesor (nm)	T	Imagen Muestra
BCO1	670	Depósito 1 SRO	1.5	4	15.6	900	2:00	
		Tratamiento en N ₂ a 1100 °C					0:40	
	550	Depósito 2 SiC _x O _y	1.5	4	15.6		1:50	
BCO2	800	Depósito 1 SRO	1.5	2.5	15.6	1150	1:50	
		Tratamiento en N ₂ a 1100 °C					1:00	
	746	Depósito 2 SiC _x O _y	1.5	2.5	15.6			

3.6 Tratamientos térmicos

3.6.1 Tratamientos térmicos a monocapas SiC_xO_y

El tratamiento térmico en atmosfera de hidrógeno fue realizado en el mismo reactor HFCVD, de manera similar a la obtención de las películas de SRO, solo que, sin una fuente solida de cuarzo (figura 3.6), de modo que no habría algún depósito sobre el sustrato, solo el tratamiento térmico en ambiente de hidrógeno. Tal como indican los siguientes pasos.

1. Purgar el sistema HFCVD con H₂.
2. Una vez purgado el reactor, introducir H₂ al reactor hasta llegar a una presión de 0.5 kg/cm², una vez alcanzada esa presión, colocar la llave de 3 vías en modo intemperie.
3. Para que el flujo de H₂ sea constante en la cámara de reacción, dejar fluir por 3 min.
4. Aplicar un voltaje de C.A. de 17 V, con una corriente de 22.5 A durante 10 min.



Figura 3.6 Acondicionamiento del sistema HFCVD para el tratamiento térmico de películas en ambiente de H_2 .

3.6.2 Tratamientos térmicos a monocapas SRO

Para los tratamientos térmicos para películas de SRO se usó un horno convencional OTF-1200X, el cual se encuentra en las instalaciones del Centro en Investigación en Dispositivos Semiconductores de la BUAP, se muestra en la figura 3.9. El recocido de las muestras se realizó en un ambiente de N_2 a una temperatura de $1100^\circ C$ durante 2 horas, como se muestra en la rampa de temperatura programada en el horno, figura 3.7 [60].

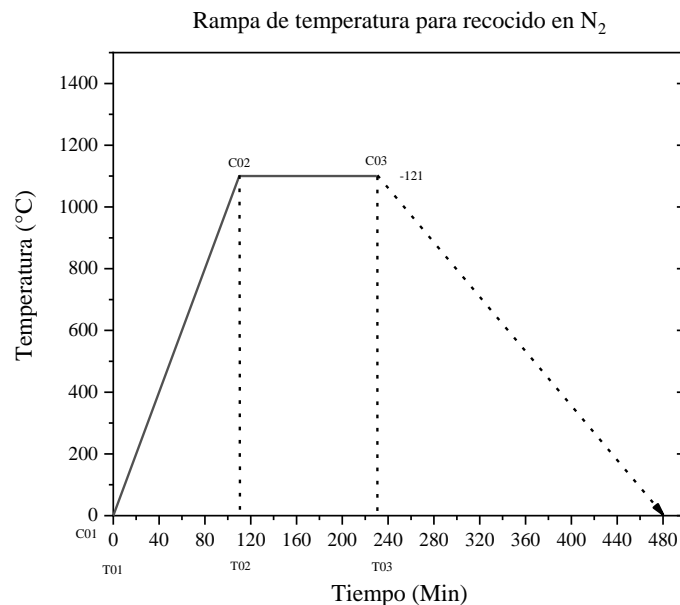


Figura 3.7 Rampa de temperatura programada en el horno RTA.

Para realizar los tratamientos térmicos y aprovechar los recursos, se elaboró un porta-sustrato de cuarzo el cual nos permite introducir 4 sustratos al mismo tiempo para un solo proceso, como se observa en la figura 3.8.

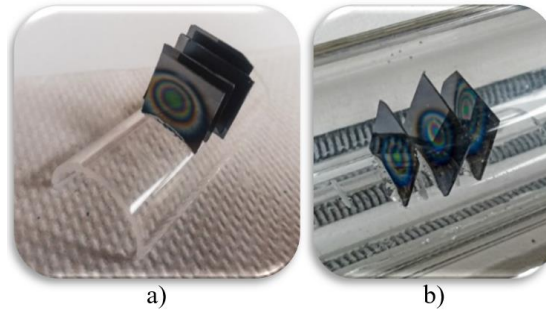


Figura 3.8 a) Porta-sustrato de cuarzo. b) Porta-sustrato de cuarzo dentro de la cámara del horno RTA.



Figura 3.9 Horno de tratamiento térmico, OTF-1200X-4-RTP

Los tratamientos térmicos para películas de SRO, en ambiente de N_2 se realizaron los siguientes pasos:

1. Se colocaron los porta-sustratos de cuarzo dentro del reactor, cuidando que quedaran centrados y debajo del termopar para tener una medida de temperatura más certera.
2. Posteriormente con una bomba extractora se hace vacío dentro de la cámara reacción que ya está sellada herméticamente, hasta llegar a una presión de 20 mTorr.
3. Al iniciar el tratamiento térmico se regula un flujo de hidrógeno de 30 sccm, en lo que alcanza la temperatura ideal de $1100^{\circ}C$.
4. Una vez que el horno ha llegado a una temperatura de $1100^{\circ}C$, el flujo de hidrógeno se regula a 80 sccm y se manda a intemperie el sistema, durante 2 horas.
5. Una vez concluido el tratamiento térmico, se cierra el flujo de N_2 , se deja enfriar el horno RTA, y finalmente se extraen las muestras recocidas.

3.7 Sensado de la temperatura.

Para medir la temperatura que llega a alcanzar el porta-sustrato, se utilizó un termopar acoplado al sistema HFCVD (figura 3.10), de tal manera que toca el porta-sustrato, dicho termopar fue conectado a un multímetro de la marca BK precisión 393 True RMS multímetro digital portátil con interfaz USB, la cual fue conectada a una computadora, donde por medio de un programa podemos medir la temperatura en tiempo real. Dichos datos obtenidos de temperatura se anexaron a las tablas de obtención de películas de SRO, SiC_xO_y , así como bicapas SRO/ SiC_xO_y (Tabla 3.2→Tabla 3.7)

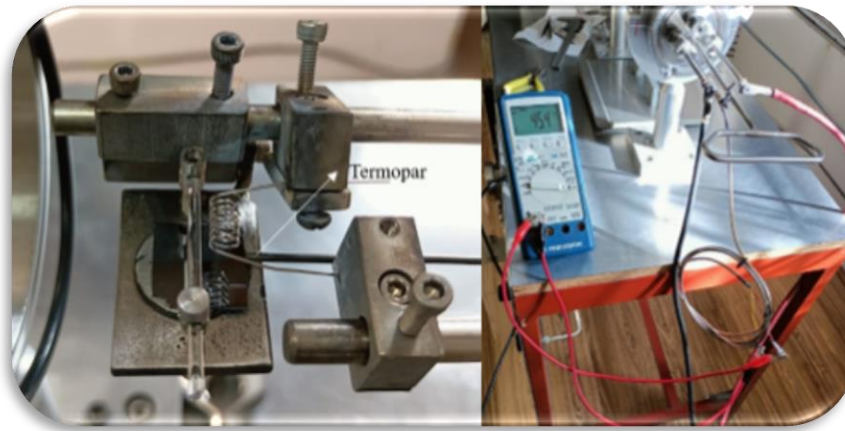


Figura 3.10 Arreglo del termopar en el sistema HFCVD.

CAPÍTULO IV

Análisis y discusión de resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización FTIR (espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier), FL (fotoluminiscencia) realizadas a las monocapas y bicapas de SRO y SiC_xO_y , con el objetivo de realizar un análisis óptico y estructural.

Cabe mencionar que las películas y bicapas de SRO y SiC_xO_y , obtenidas en este en este trabajo de tesis no son homogéneas, posiblemente debido a la configuración del sistema HFCVD, ya que se trabajó a presión atmosférica. En el proceso de depósito, una variación en parámetros como el tiempo y la temperatura (del filamento) modifican el espesor de las películas. Inicialmente se varió de menor a mayor tiempo de depósito, tanto para películas SRO como para películas de SiC_xO_y , esto con el fin de estudiar el espesor de las muestras y su relación con la FL. Para realizar el análisis correspondiente a FL, todos los espectros se normalizaron respecto al espesor. Dicha medida de espesor fue obtenida por un perfilómetro, descrito en el capítulo II.

El espesor de las películas de SRO y SiC_xO_y , es importante para el desarrollo de las bicapas, ya que una película de mayor espesor pudiera afectar la contribución de FL respecto a otra capa. De forma similar el efecto del tratamiento térmico es importante durante la elaboración de la bicapa, por lo que para ambas películas, SRO y SiC_xO_y se mostrará un análisis del efecto del tratamiento térmico a 1100°C en ambiente de N_2 , el cual mejora las propiedades de FL en el caso del SRO más no del SiC_xO_y .

4.1 FTIR y FL de monocapas de SRO variando la temperatura de depósito.

Primeramente, se discuten las películas SRO, variando el tiempo de depósito indirectamente modificamos la temperatura en el sustrato. Las muestras obtenidas fueron nombradas como; MA1, MA2 y MA5, con tiempos de 1.10 min ($\sim 712^\circ\text{C}$), 1.30 min ($\sim 795^\circ\text{C}$) y 7.30 min ($\sim 1000^\circ\text{C}$) respectivamente, usando una distancia fuente-sustrato de 2.5 mm y un flujo constante de 15.6 sccm (ver tabla 3.2, capítulo III).

Las muestras (MA1, MA2, y MA5) fueron tratadas térmicamente a una temperatura de 1100°C en ambiente de nitrógeno por 2 horas con el fin de promover un reordenamiento estructural en la red, lo que provoca un mejoramiento en la FL en la región rojo-infrarrojo [60].

En la figura 4.1, se muestra el espectro FTIR de las películas de SRO depositadas a diferentes temperaturas (712→1000 °C) con posterior tratamiento térmico.

El espectro de FTIR, muestra enlaces característicos de películas SRO; bandas asociadas a enlaces Si-O-Si; rocking, bending y stretching situadas en $\sim 465\text{ cm}^{-1}$, $\sim 807\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1080\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$ respectivamente [61][17]. Dichas bandas son de mayor intensidad conforme la temperatura de depósito incrementa (712→1000°C). Adicionalmente en todas las muestras aparece un hombro alrededor de 1200 cm^{-1} (más evidente en la muestra MA5) asociado al enlace Si-O-Si stretching asimétrico fuera de fase. En la figura 4.2, se observa la deconvolución de la muestra MA5 tratada térmicamente, y el esclarecimiento de ambos; hombro asimétrico en 1200 cm^{-1} y la posición del pico simétrico en 1090 cm^{-1} . Dicho enlace en 1200 cm^{-1} está asociado al grado de oxidación en las películas [62], lo cual indica mayor densidad y formación de enlaces Si-O-Si conforme la temperatura incrementa (712→1000°C). Otro factor indicativo de la variación de concentración de oxígeno en las películas SRO tratadas térmicamente, es la posición del pico stretching [63]. El cual, para una temperatura menor (712 °C), la posición del pico stretching está en 1080 cm^{-1} y se corre a 1090 cm^{-1} para cuando la temperatura incrementa (1000 °C). Esta diferencia en posición del pico stretching está asociado a una variación en cantidad de oxígeno (enlaces Si-O-Si) en las películas SRO dicho incremento se atribuye al cambio de la temperatura del sustrato [62].

Cuando las muestras son tratadas térmicamente, se produce un reordenamiento estructural en los enlaces, por lo que existe un cambio en la estequiometría de las películas SRO (dependiendo de la concentración de oxígeno y silicio) [64].

Visualmente cada muestra tiene una topografía diferente en la superficie de la película conforme el tiempo de depósito incrementa (fotos de las muestras insertas en figura 4.1). Al parecer la muestra MA1, obtenida con un tiempo más corto (1.10 min) presenta una mayor homogeneidad a simple vista, respecto a las muestras MA2 y MA5, lo cual es idóneo para el desarrollo de las bicapas al tener un espesor de 110 nm (ver tabla 3.2). Sin embargo, es necesario estudiar antes el efecto de la temperatura en la FL y elegir un espesor adecuado, para el desarrollo de las bicapas.

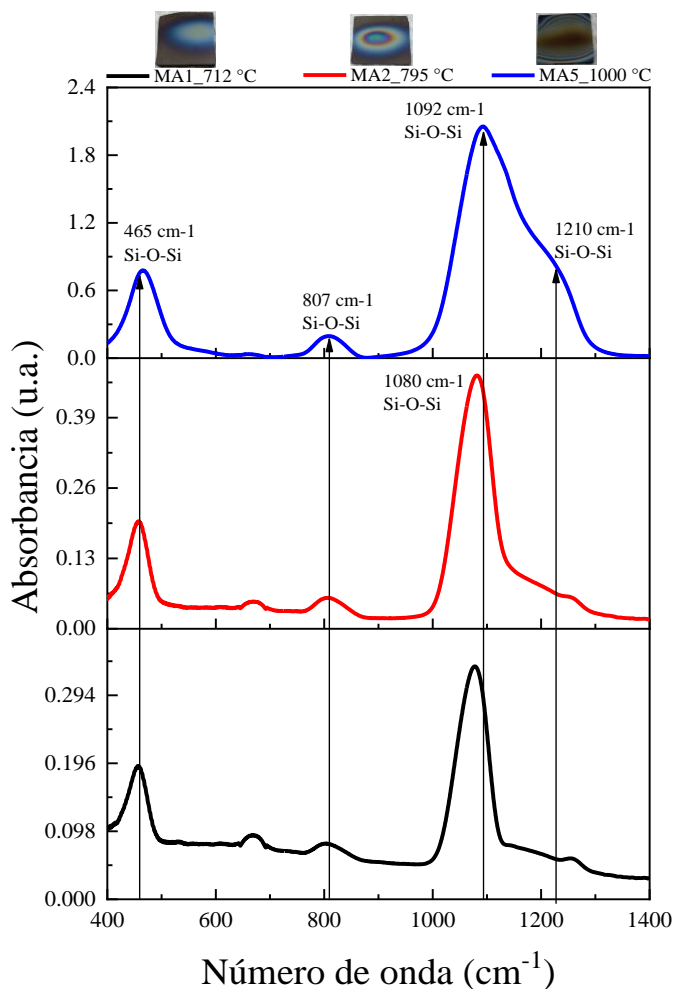


Figura 4.1. FTIR de películas SRO depositadas a 712 °C, 795 °C y 1000 °C, con posterior tratamiento térmico a 1100 °C en ambiente de N₂

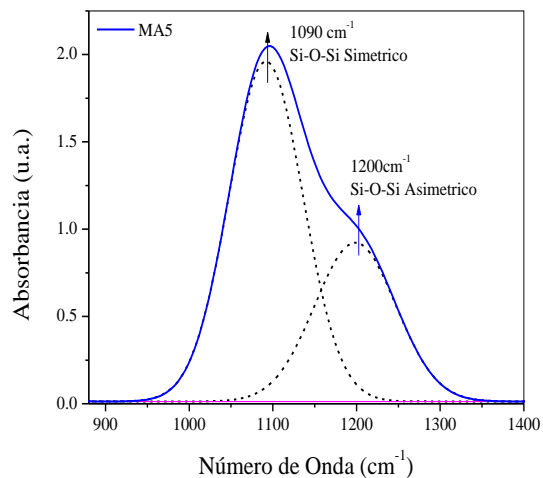


Figura 4.2 Deconvolución de la muestra MA5

En la figura 4.3, se muestra el espectro de FL normalizado al espesor de las películas SRO; MA1, MA2 y MA5 tratadas térmicamente a 1100 °C en ambiente de N₂. Cabe mencionar que todas las muestras fueron excitadas con una longitud de onda de 300 nm y colectadas en un rango de 370 a 900 nm. El equipo de medición usado fue un Fluoromax 4 [57].

Se puede observar una FL considerable en la región rojo-infrarrojo (550-900 nm) para las muestras tratadas térmicamente, con un máximo de emisión alrededor de 817 nm y 740 nm, para las muestras MA5 (1000°C) y MA2 (795 °C) respectivamente. En cuanto intensidad, la muestra MA2 de espesor intermedio (417 nm) y temperatura de depósito a 795°C, presentó una FL intensa respecto a la muestra MA1 (712 °C) y MA5 (1000 °C). De hecho, la muestra MA5, se tuvo que multiplicar por 25 veces para observar su aporte de FL en comparación con la muestra MA2.

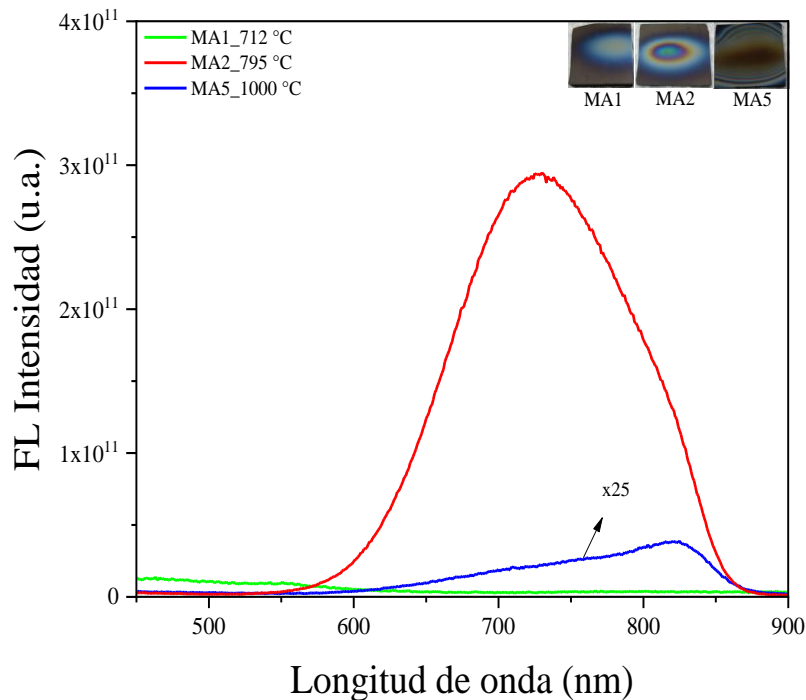


Figura 4.3 FL de películas SRO con tratamiento térmico a 1100 °C en N₂; MA1, MA2 y MA5.

Analizando los espectros de FL de las muestras en cuestión, se propuso un espesor similar al de la muestra MA2 (795°C) la cual tiene un espesor de 417 nm, para el desarrollo de la bicapa, debido a que nos interesa una muestra de un espesor bajo y una emisión de FL intensa. En el caso de la muestra MA5 (1000 °C) no fue sugerida, por su baja emisión (figura 4.3) y el alto espesor (~5300 nm), el cual pudiera afectar a la contribución total en una bicapa SRO/ SiC_xO_y.

En este sentido, se depositaron 2 muestras más de SRO, con el objetivo de analizar la temperatura del sustrato y obtener una máxima emisión de FL. Esto modificando la distancia fuente-sustrato a 2.5 mm (A1) y 4 mm (A2), con tiempos de depósito de 1:45 min (810 °C) y 6 min (790 °C) respectivamente. Cabe mencionar que los espesores obtenidos por perfilometría fueron ~430 nm y ~370 nm para la muestra A1 y A2 respectivamente (cerca a MA2). Es importante mencionar el tiempo que se requiere en llegar a una temperatura de 790°C para la distancia fuente sustrato de 4 mm, el cual es más largo (6 min) que para el de 2 mm (1:45 min), lo cual es explicado por la lejanía del filamento.

4.2 Efecto del tratamiento térmico en monocapas de SRO

El tratamiento térmico es importante en las películas SRO, por lo que tomara importancia en la síntesis de la bicapa. A continuación, se muestran los espectros de FTIR con y sin tratamiento térmico. Para ello, las muestras de SRO; A1 (dfs=2.5 mm) y A2 (dfs=4mm) depositadas a una temperatura de 810°C y 790 °C y espesores de ~430 nm y ~370 nm respectivamente fueron analizadas.

Primeramente, se muestran los espectros de FTIR en la figura 4.4, de ambas muestras A1 y A2 sin tratamiento térmico. Observamos los enlaces característicos Si-O-Si de las películas de SRO; bandas rocking en 453-460 cm^{-1} , bandas bending en 800 cm^{-1} y bandas asymmetric stretching en 1066 cm^{-1} . Así también enlaces Si-H en 880 cm^{-1} presentes debido a la presencia de hidrógeno en las películas y en la cámara de reacción.

Un efecto interesante observado en las bandas correspondientes a los enlaces es después de someter las muestras A1 y A2, al tratamiento térmico a 1100 °C en N_2 . Se observa (figura 4.4) que presentan un desplazamiento en número de onda de 1066 cm^{-1} (antes del recocido) a 1086 cm^{-1} (después del recocido). Dicho corrimiento en la banda principal stretching Si-O-Si a altos números de onda está asociado a la separación de fases SiO_x -Si y da lugar a la formación de nanocristales de silicio y defectos radiativos (Si=O) que da origen a la intensa FL en películas SRO [65]. De forma similar se observa la desaparición del enlace de Si-H en 880 cm^{-1} por efecto del recocido.

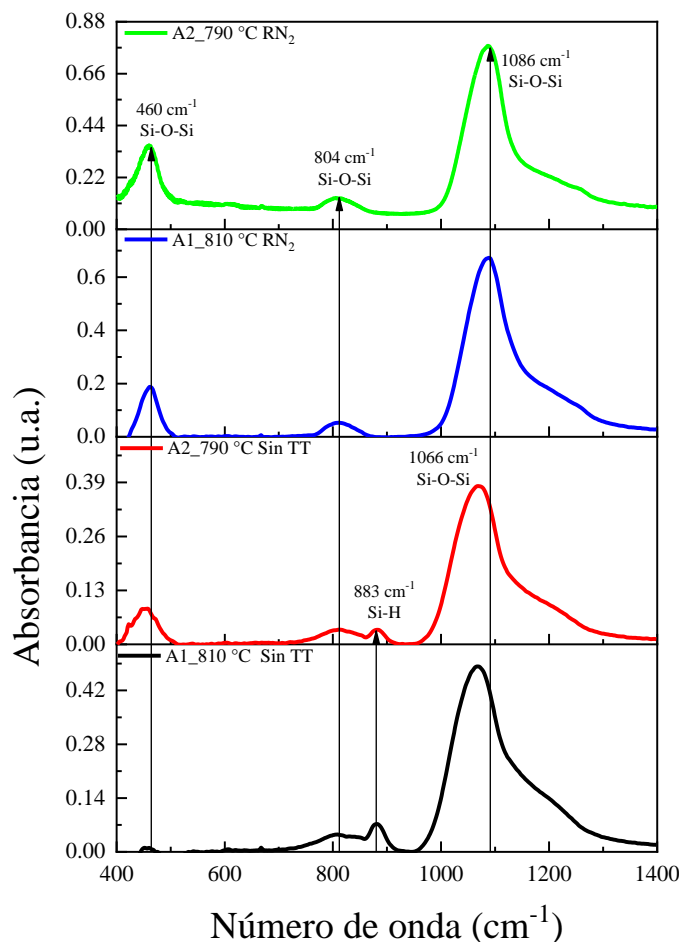


Figura 4.4 FTIR de muestras SRO (A1, A2) antes y después del tratamiento térmico.

Con respecto al análisis de FL de las muestras SRO; A1 (dfs=2.5 mm) y A2 (dfs=4 mm) sin tratamiento térmico (figura 4.5), presentan una baja emisión en la región de altas energías y está centrada alrededor de 485 y 552 nm (2.5 y 2.24 eV). En el caso de la muestra MA2 (analizada en la sección anterior), sin tratamiento térmico, esta también presenta una baja emisión de FL.

La emisión en altas energías posiblemente sea debida por la presencia de clústeres de silicio amorfos [64], que dan lugar a la creación de centros y/o defectos radiativos. Tales defectos radiativos relacionados con la FL son; defectos relacionados con deficiencia de oxígeno (oxygen deficiency related centers ODC), vacancias de oxígeno neutro (neutral oxygen vacancies NOVs), enlaces débiles de oxígeno (WOBs), centros de huecos de oxígeno sin puente (nonbridging oxygen hole centers NBOH), los cuales emiten en 2.9-2.6 eV, 2.8 eV, 2 eV respectivamente. Dichas

emisiones atribuidas a vacancias de oxígeno están en correspondencia a las energías de emisión observada en la figura 4.5 para películas SRO sin tratamiento térmico. Cabe mencionar que la deficiencia y vacancias de oxígeno, es argumentada en las películas SRO por la variación en el contenido de oxígeno y generación de átomos de silicio en exceso, además de la presencia de otros enlaces como Si-H, rompiendo la estequiometría de una película de SiO₂.

Para mostrar el efecto del tratamiento térmico, en la figura 4.6, se muestra un espectro de FL de las muestras SRO tratadas térmicamente; MA2 (2.5 mm), A1 (2.5 mm) y A2 (4 mm) con espesores de 417 nm, 430 nm y 370 nm, todas depositadas a una temperatura entre 790-810°C. Cabe mencionar que todas las muestras presentan FL intensa y en la región rojo-infrarrojo (600-900 nm).

Respecto a la muestra MA2 (analizada en la sección anterior), y A1 con parámetros de depósito similares, la forma del espectro es similar, aunque existe una diferencia en intensidad. Esa ligera variación, puede ser recurrente en cada experimento y depende del espesor. Para ello se deben considerar varios factores inherentes en el desarrollo del experimento, principalmente la corriente que fluye en el filamento, ya que es la que determina la temperatura de operación, así como la distancia del filamento a la fuente (2.5 mm), la cual puede variar de algunas fracciones de milímetro (o más) en cada experimento. Así, para decir algo sobre la reproducibilidad entre cada experimento, es necesario analizar la estadística de los resultados obtenidos, sin embargo, no es el objetivo principal de este trabajo, calcular la discrepancia entre los resultados obtenidos en cada experimento, por lo que queda fuera de este trabajo.

Respecto a la muestra A2 (dfs=4mm) depositada a ~790 °C, presenta una emisión intensa, cuando se modifica la distancia fuente-sustrato a 4 mm, aumenta el tiempo de crecimiento de la película, debido a que tarda en alcanzar la temperatura de 790 °C, la cual es benéfica para la FL. En general los 3 perfiles de espesor (370→430 nm) mostrados en la figura 4.6, son óptimos para la realización de la bicapa.

Por otro lado, la explicación de intensa FL en películas SRO observada en la figura 4.6, se discute a continuación. Para ello se deconvolucionó la muestra A2 y se encontraron tres picos que componen el espectro de emisión, en 726, 785, y 821 nm (1.7, 1.6, y 1.5 eV), lo que indica que hay un cambio en su estructura que favorece la emisión de FL respecto a las muestras no tratadas

térmicamente. En este caso la muestra que presento una mayor emisión fue la muestra A2, obtenida con una distancia fuente sustrato mayor ($dfs=4$ mm) pero con un tiempo de depósito largo (6 min).

Se ha reportado que, por la técnica de depósito por pulverización catódica de magnetrón, que el tratamiento térmico a 1100 °C en N_2 [15], produce una separación de fases en la red Si-SiO_x inducida por el recocido en películas SRO, lo que promueve la formación de nanocristales de silicio embebidos en una matriz dieléctrica (SiO_x). Dicho efecto en la FL es benéfico en los efectos de transición radiativa, en nanocristales de silicio y defectos radiativos Si=O que se forman por el proceso de tratamiento térmico y que tienen su contribución de emisión en 1.5, 1.65, y 1.7 eV [60]. Ambas teorías están bastante aceptadas por ser responsables de la emisión en películas SRO [64].

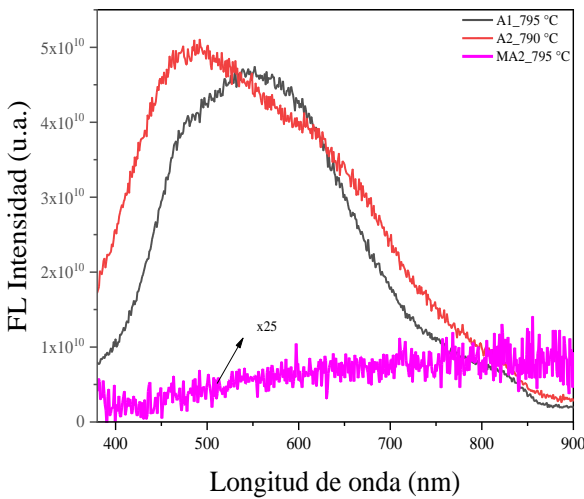


Figura 4.5 FL de películas SRO sin tratamiento térmico.

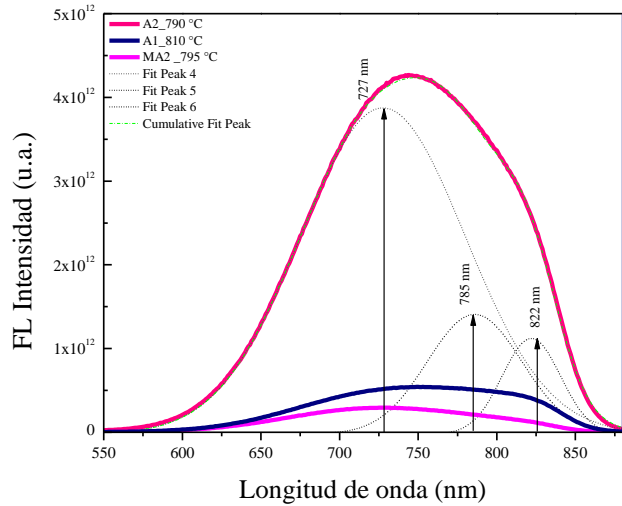


Figura 4.6 FL de películas SRO tratadas térmicamente. MA2 (2.5mm), A1(2.5mm) y A2 (4mm)

4.3 FTIR y FL de monocapas de SiC_xO_y variando la temperatura de depósito

Como se mencionó en el capítulo III, la diferencia entre los dos materiales es la incorporación de vapor de etanol (compuestos de carbono) durante la reacción. Se ha reportado que usando bajas concentraciones de carbono (C=3.8-9 at%) en películas de SiC_xO_y obtenidas por la técnica HFCVD, presentan una buena emisión de FL [42][19][32]. Es importante mencionar que se usó un bajo flujo que permite obtener bajas concentraciones de carbono (3.8 at%-7.2 at%) para la elaboración de este trabajo de tesis [32]. Este hecho se puede demostrar por el dominio de los modos de vibración Si-O-Si característicos de películas de SRO, respecto a los enlaces con el carbono (Si-C) como se describe a continuación.

Inicialmente se realizó un estudio similar respecto al espesor, como en el caso de las películas de SRO. Para ello se modificó el tiempo de depósito buscando la temperatura de crecimiento para encontrar la mejor emisión de FL. En la figura 4.7, se muestran los espectros de FTIR de las películas depositadas con un tiempo de 40s (MCO1), 1min (MCO3) y 4 min (MCO5). Dichas muestras fueron crecidas a 712 °C, 746 °C y 930 °C con espesores de 120 nm, 406 nm y 5600 nm respectivamente.

Para la película SiC_xO_y (MCO1) de menor espesor (120 nm), se observa una topografía de película homogénea apropiada para la bicapa (fotografía inserta en figura 4.7). Aunque en el espectro FTIR, se aprecian bandas de baja intensidad centradas alrededor de $\sim 1032 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1133.15 \text{ cm}^{-1}$ ambas asociadas a modos de enlaces Si-O-Si antisymmetric stretching [8]. Para las muestras de mayor espesor (MCO3 y MCO5) con temperatura de crecimiento $746 \rightarrow 930^\circ\text{C}$ se observa una mejor definición de las bandas asociadas a los modos de vibración Si-O-Si; rocking, bending y stretching situadas alrededor de $\sim 455 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 804 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1033\text{-}1077 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente [61][17], características de las muestras de SRO. Cabe señalar la similitud del espectro FTIR de las películas SRO y SiC_xO_y , observando las figuras 4.1 y 4.7.

Para el esclarecimiento de las demás bandas, se realizó una deconvolución en la figura 4.8 al espectro FTIR de mayor espesor (5600 nm) correspondiente a la muestra MCO5. Se puede observar el esclarecimiento de los enlaces posicionados en $\sim 789 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 815 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 894 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1019 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1076 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1186 \text{ cm}^{-1}$, relacionados a Si-O-Si bending, Si-C, Si-H, Si-O-Si stretching simétrico, Si-O-Si stretching asimétrico y Si-O scissoring respectivamente [66][32]. Se demuestra entonces una baja contribución del enlace SiC (815cm^{-1}), respecto a los de Si-O-Si, esto aplica también para la muestra MCO3 (746°C) de espesor intermedio (406 nm). Este tipo de comportamiento concuerda con lo reportado en la literatura [32].

Debido al alto espesor de la muestra MCO5 (5600 nm) no podría ser considerada en el diseño de la bicapa, sin embargo, es importante conocer la relación entre el espesor y la FL de todas las muestras.

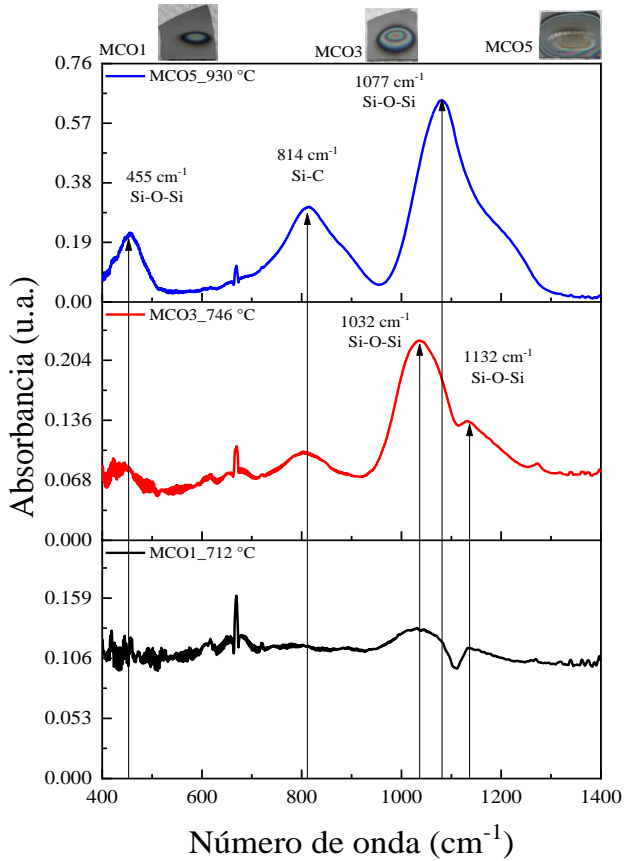


Figura 4.7 FTIR de películas SiC_xO_y depositadas a ~ 712 °C (MCO1), ~ 746 °C (MCO3) y ~ 930 °C (MCO5).

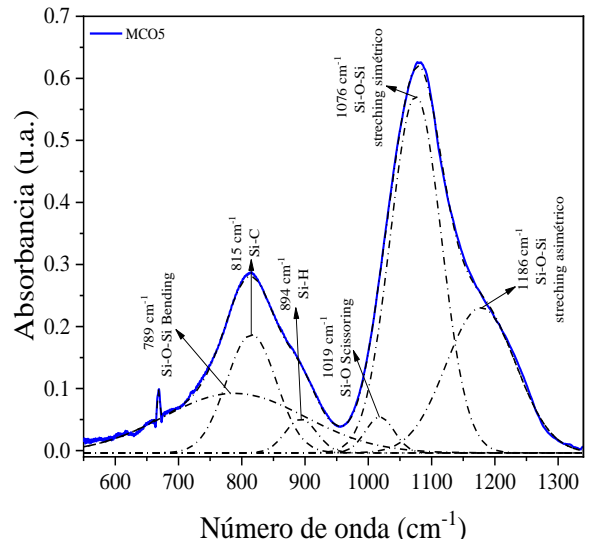


Figura 4.8 Deconvolución del Espectro FTIR de la muestra depositada a ~ 930 °C (MCO5)

Continuando con el análisis de FL, en la figura 4.9 se muestra el espectro de emisión de las películas de SiC_xO_y excitadas con una longitud de onda de 300 nm y colectadas en un rango de 370 a 700 nm. Cabe mencionar que todas las muestras de SiC_xO_y fueron normalizadas al espesor y presentan una FL intensa en la región de altas energías (UV-azul),

Se observa que la muestra MCO1 de topografía a simple vista homogénea, presenta una emisión respetable considerando su espesor (120 nm), dicha emisión está centrada alrededor de ~ 400 nm. Por otro lado, la muestra MCO5 de mayor espesor (5600 nm), depositada con un tiempo de 4 min (930 °C), muestra una respuesta de FL bastante baja. La muestra que presentó mayor intensidad de FL es la muestra MCO3 de espesor 406 nm, depositada con un tiempo de 1 min (746 °C). Esta muestra presenta su máximo de emisión en 415 nm del espectro visible. Es interesante notar el efecto de la diferencia en intensidades de FL a pesar de que las muestras se encuentran a la misma distancia ($\text{dfs}=2.5$ mm), esto debido a que la temperatura en el sustrato juega un papel importante.

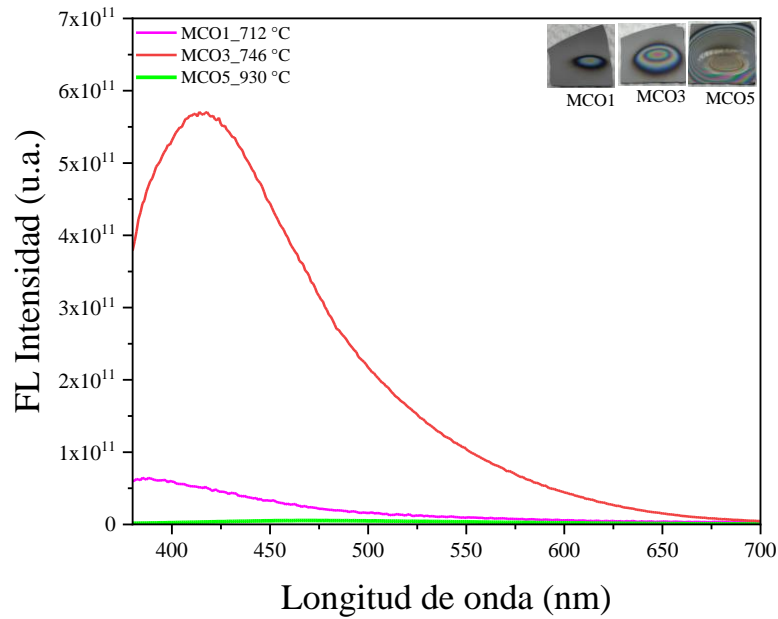


Figura 4.9 FL de películas SiC_xO_y MCO1, MCO3 y MCO5.

De esta forma similar que en el análisis de películas SRO, se hicieron 2 experimentos modificando la distancia (filamento-sustrato) 2.5 mm y 4 mm, buscando un perfil de espesor parecido a la muestra MCO3, esto en busca de explorar la temperatura de sustrato adecuada y encontrar una máxima emisión de FL. En la figura 4.10, se muestra la comparación de los espectros de FL de las muestras SiC_xO_y ; B1 (1 min) y B2 (0.50 min) depositadas a una distancia de 2.5 mm y 4 mm, con temperatura de 755 °C y 580 °C, y con respectivo espesor de 460 nm y 480 nm. También se compara el espectro de FL de la muestra MCO3 (746 °C), analizada en la figura 4.9.

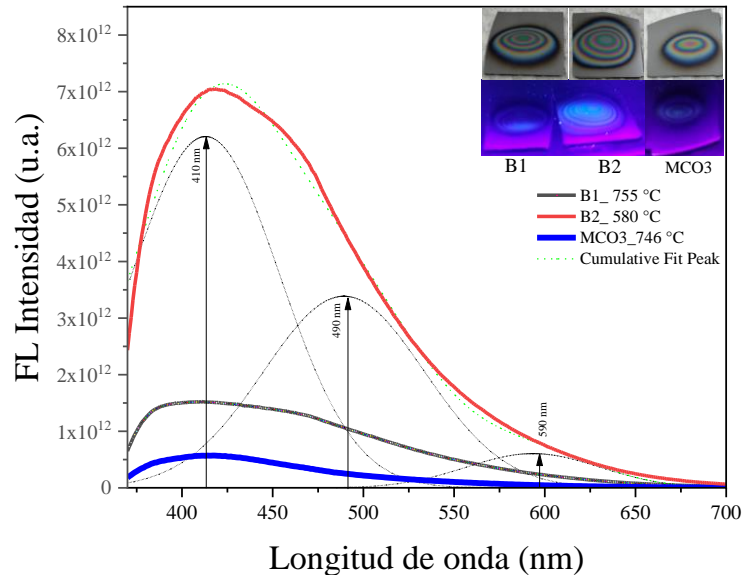


Figura 4.10 FL de películas de SiC_xO_y ; recién depositadas MCO3 (2.5mm), B1(2.5mm) y B2 (4mm)

Las películas de SiC_xO_y bajo la excitación de luz UV presentan emisión FL a simple vista como se observa en el inserto de la figura 4.10, esto debido a que su mayor emisión se tiene en el rango azul (400-450 nm), sin embargo, observamos que el espectro también abarca rango de las bandas verde (~490 nm) y rojo (~600 nm), respectivamente [7].

Para analizar la contribución de las diferentes bandas de emisión que conforman los espectros de FL, se realizó la deconvolución del espectro de FL de la muestra B2 y es mostrada en la figura 4.10. Se encontraron tres bandas principales, banda azul 420 nm (~2.9 eV), banda verde 485 nm (~2.5 eV) y banda roja 590 nm (~2 eV), respectivamente [7].

Ahora bien, es importante conocer que estas sub-bandas tienen su origen debido a enlaces y/o defectos relacionados con vacancias de oxígeno en la red de una matriz de SiO_x o SRO. Se ha reportado que la formación de defectos (ODCs) centros deficientes de oxígeno, son debido a la alteración de la estequiometría del material. En el caso de defectos en la red SiO_2 , centros de huecos de oxígeno sin puente (NBOHCs), vacancias neutrales de oxígeno (NOV), son los ODCs más comunes, y se ha reportado que emiten en la banda verde-rojo (510-610 nm) y banda azul (~450 nm) [35]. En la literatura se reporta que las películas de SiC_xO_y crecidas por la técnica HFCVD presentan baja concentración de carbono ($C < 9$ %at.), sugiriendo el dominio de una fase de SiO_x ,

de hecho, para concentraciones de carbono $C=1.3\% \text{at}$, las películas de SiC_xO_y se comportan como una película de SRO, emitiendo su máximo de emisión en la región rojo-infrarrojo [14]. Sin embargo, para concentraciones de carbono arriba de $1.3\% \text{at}$, el máximo de emisión fotoluminiscente en las películas SiC_xO_y se traslada a energías de emisión en altas energías.

Así, los defectos estructurales en el óxido de silicio en las películas de SiC_xO_y con bajo contenido de carbono podrían ser los responsables de la alta emisión de FL. Especialmente los defectos de vacancias de oxígeno relacionadas con silicio (Si-NOV) alrededor de $\sim 2.8 \text{ eV}$, centros de deficiencia de oxígeno relacionados con silicio (Si-ODCs) alrededor de $\sim 2.5 \text{ eV}$ y centros de huecos de oxígeno sin puente (NBOHCs) alrededor de $\sim 2 \text{ eV}$.

Se realizó el análisis de FTIR para el caso de las películas de SiC_xO_y (B2-4mm-580°C y MCO3-2.5mm-746°C), para investigar la alta intensidad de FL de B2 respecto a MCO3 en la figura 4.10. En ambos casos observamos la presencia de enlaces en $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ (bandas rocking), bandas alrededor de $790\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 815 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 884 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1010\text{-}1025 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1058\text{-}1136 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1272 \text{ cm}^{-1}$, que pertenecen a enlaces asociados a: Si-O-Si (bending symmetric), Si-C, Si-H, Si-O-Si (stretching asymmetric), Si-O/C (stretching) y Si-CH₃ bending respectivamente[33] [34].

Es importante observar, la contribución de enlaces Si-H y SiCH₃ a baja temperatura (580°C). Al parecer un incremento en la densidad de dichos enlaces pudiera estar relacionado con la alta FL observada en la figura 4.10, a diferencia del espectro de FTIR obtenido a una mayor temperatura 746°C, lo cual es interesante ya que la formación de estos enlaces debe estar relacionado con la formación de defectos en el oxcarburo de silicio.

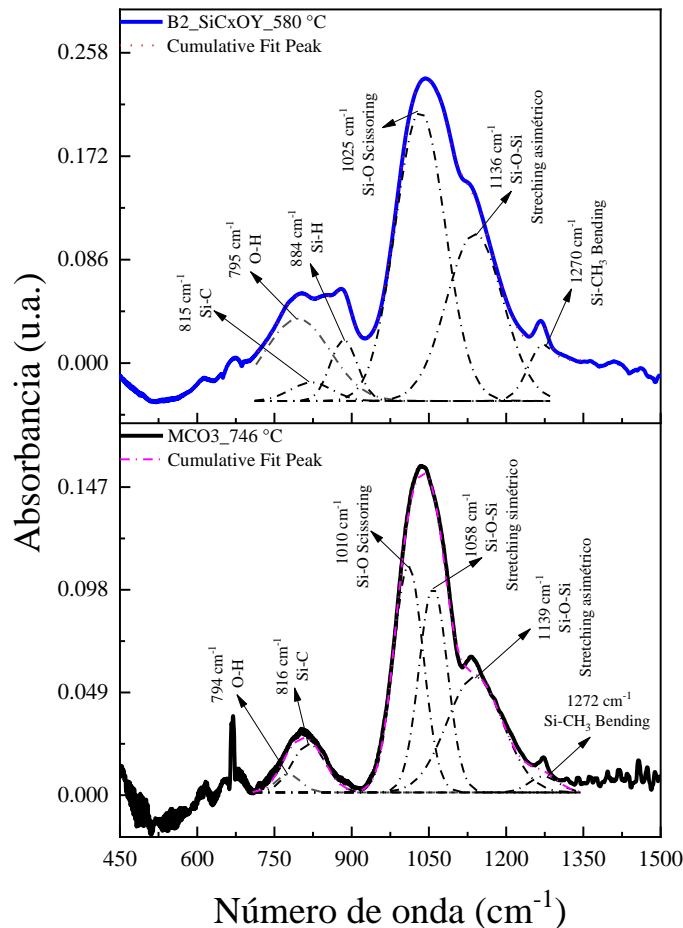


Figura 4.11 FTIR de películas de SiC_xO_y recién depositadas MCO3 (2.5 mm) y B2 (4 mm).

4.4 Consideraciones previas para el diseño de las bicapas

Del análisis anterior de FL y FTIR de monocapas de SRO y SiC_xO_y , se tiene un panorama para el diseño de bicapas, en cuanto al espesor y temperatura de depósito de ambos materiales. Al inicio se consideró realizar bicapas $\text{Si(p)/SRO/SiC}_x\text{O}_y$ y $\text{Si(p)/SiC}_x\text{O}_y/\text{SRO}$, es decir intercalando el orden de poner una capa después de la otra y depositadas sobre el sustrato de Si-tipo p. Cabe señalar que en el desarrollo de una bicapa $\text{Si(p)/SiC}_x\text{O}_y/\text{SRO}$ no fue posible ya que después de depositar las películas de SiC_xO_y se deposita la película SRO, que como sabemos necesita posterior recocido a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual beneficiaría a la FL de la película SRO, pero no a la película de SiC_xO_y .

Para demostrar dicho efecto, la película B2 de SiC_xO_y (figura 4.10), fue tratada térmicamente en ambiente de N_2 durante dos horas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (B2TT). En la figura 4.12, se muestra

el espectro de FL en un rango de emisión de 400 a 900 nm, cabe mencionar, el espectro de FL fue normalizado a su respectivo espesor (460 nm).

En la figura 4.12, se observa una emisión característica de películas de SiC_xO_y , con su máximo de emisión centrado alrededor de 470 nm (2.63 eV). Respecto a la muestra B2 sin tratamiento térmico (figura 4.10), observamos que el tratamiento térmico a 1100°C en N_2 promueve un decremento importante en la intensidad de FL. El espectro de la película B2TT fue deconvolucionada, ajustada y asociado a los mismos defectos; Si-NOVs (~2.8-3.0 eV), Si-ODCs (~2.4 eV) y NBOHCs (~2.0 eV). Como se mencionó anteriormente existe una relación entre los defectos y la emisión de FL. En el caso de las películas de SiC_xO_y emiten de forma intensa sin necesidad de un tratamiento térmico en comparación del SRO. Sin embargo, el efecto del tratamiento térmico en películas de SiC_xO_y en ambiente de N_2 es más que notorio en la emisión de FL, ya que disminuye considerablemente, debido a que posiblemente exista una pasivación de dichos defectos, por la formación o desorción de algunos enlaces en la película, lo cual se corroborara con los espectros de FTIR.

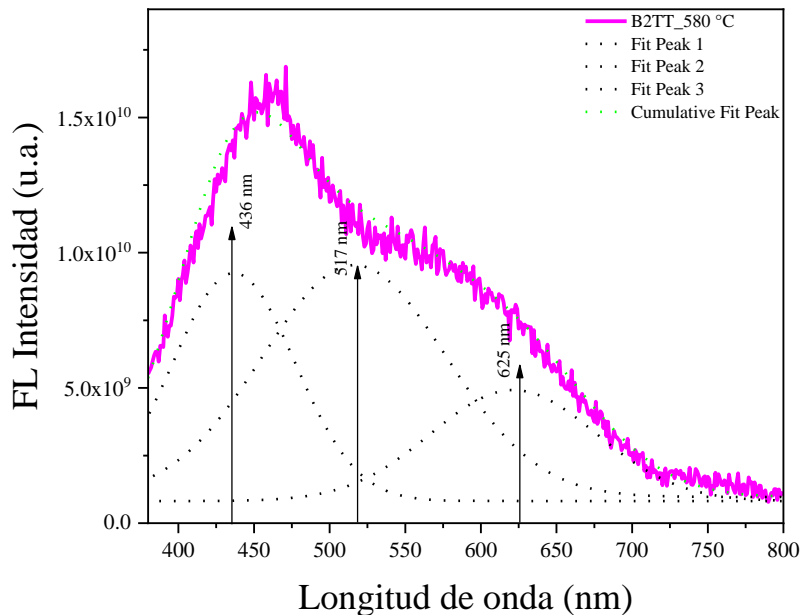


Figura 4.12 FL de película SiC_xO_y tratada térmicamente en ambiente de N_2 (B2TT).

En este sentido, la naturaleza de los enlaces fue analizada por FTIR, en la figura 4.13 analizamos el comportamiento de los enlaces antes y después del tratamiento térmico de la película de SiC_xO_y sin tratamiento térmico (B2) y con tratamiento térmico (B2TT).

Para la película de SiC_xO_y (B2), se observan vibraciones dominantes Si-O-Si, alrededor de 450 cm^{-1} (rocking), 795 cm^{-1} (bending), 1025 cm^{-1} (stretching) y 1136 cm^{-1} (stretching asymmetric). Así mismo, se observan una banda de menor intensidad, asociados al enlace Si-H (884 cm^{-1}). Una diferencia mínima, pero cambia radicalmente las propiedades respecto a una muestra de SRO, es la aparición de vibraciones alrededor de 849 cm^{-1} y 1270 cm^{-1} asociadas a enlaces Si-C y Si- CH_3 respectivamente. Dichas bandas fueron evidenciadas al realizar la deconvolución del espectro. Dichos enlaces, de baja intensidad demuestran la incorporación de carbono en las películas de SiC_xO_y esto por efecto de la incorporación de vapor de etanol a la reacción.

Para la muestra B2TT (RN_2 -1100°C), se observan las mismas vibraciones; en 450 cm^{-1} (rocking), 800 cm^{-1} (bending symm), 1057 cm^{-1} (stretching symmetric) y 1130 cm^{-1} (stretching asymmetric) asociados a enlaces Si-O-Si. Respecto al enlace stretching de máxima intensidad se observa un corrimiento de 1025 a 1080 cm^{-1} , dicho corrimiento podría indicar un cambio en la estequiometría o separación de fases SiO_x -Si y como en el caso del SRO, se podría fomentar la formación de nanocristales, (lo cual no es objetivo demostrar en este trabajo). Sin embargo, la formación de nanocristales está en discusión ya que solo existe una reducción significativa en la emisión de la película SiC_xO_y tratada térmicamente, y no un mejoramiento o cambio en longitud de onda emisión como en el caso del SRO. Esto se debe a la incorporación de carbono y al exceso de silicio en películas SiC_xO_y , el cual para este tipo de muestras es bajo (3.8 a 7.2 %at.) [32]. Por lo que si llegaran a formarse nc-Si serían de tamaño muy pequeño que no contribuiría con la FL y formación de defectos Si=O, como en el caso del SRO con exceso de silicio del 16.6% y tamaños de nc-Si de 5 –6 nm, como es algo conocido en el caso del SRO [32].

Por otro lado, cabe mencionar que las vibraciones alrededor de 795 cm^{-1} , 880 cm^{-1} y 1270 cm^{-1} asociadas a enlaces O-H, SiH y Si- CH_3 respectivamente disminuyen después del tratamiento térmico (figura 4.13). Así la desorción de enlaces Si-H, Si- CH_3 , así como el reordenamiento de enlaces SiC, inducen solo una pasivación de los defectos radiativos responsables de la emisión en

las películas de oxycarburo de silicio. Esto en FL tiene un efecto en la reducción drástica de la FL, en la muestra tratada térmicamente a 1100°C

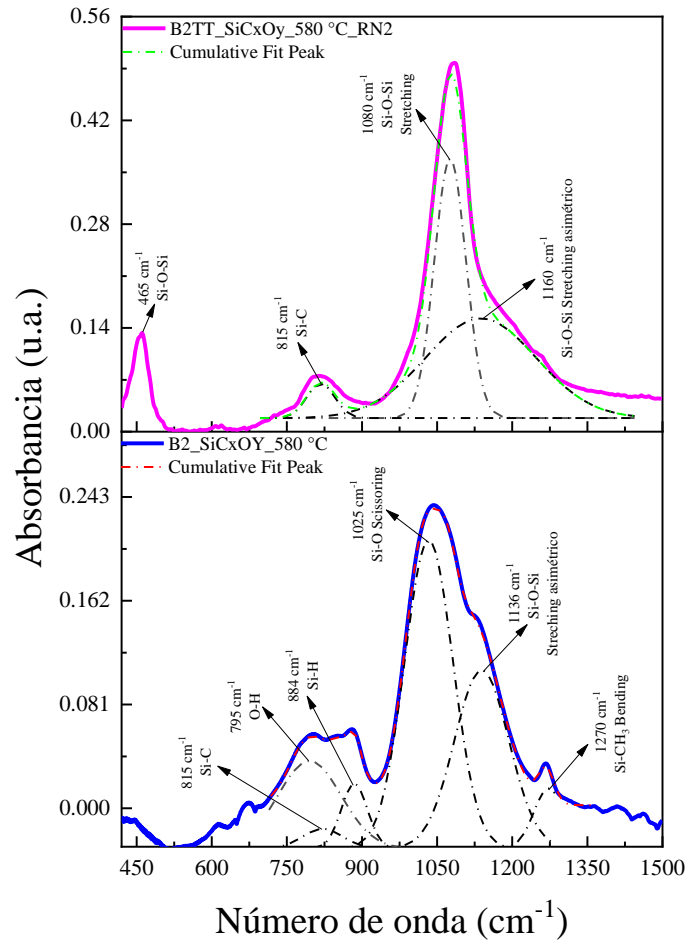


Figura 4.13 FTIR de películas de SiC_xO_y con y sin tratamiento térmico a 1100°C en N_2 .

Por lo que de este análisis, concluimos que la única configuración de bicapa viable fue; $\text{Si(p)}/\text{SRO}/\text{SiC}_x\text{O}_y$, es decir depositar sobre el sustrato de silicio una película de SRO, tratarla térmicamente a 1100°C y posteriormente depositar la película de SiC_xO_y .

4.5 FTIR y FL de las bicapas de SRO/SiC_xO_y obtenidas por la técnica HFCVD.

Una vez que se ha estudiado el comportamiento de las películas tanto de SRO y de SiC_xO_y, se obtuvo la información necesaria para sintetizar las bicapas de ambos materiales, como se mencionó en capítulos anteriores la hipótesis principal de este trabajo de tesis es combinar ambos aportes de la FL en una sola muestra que contenga ambos materiales.

Para la síntesis de bicapas de SRO/SiC_xO_y, primeramente, se depositó una película de SRO con características previamente estudiadas, con una distancia 4 mm (filamento-sustrato), con un tiempo de depósito de 2 minutos (670 °C). Una vez que se obtuvo la película de SRO, fue tratada térmicamente en ambiente de N₂ durante dos horas. Posteriormente se procedió a depositar una película de SiC_xO_y con características previamente estudiadas, con una distancia de 4 mm (fuente-sustrato) y con un tiempo de 40 s (550 °C), dando como resultado la bicapa BCO1, la cual tiene un espesor de ~900 nm. Su espectro de FL se muestra en la figura 4.14.

Cabe destacar que en el espectro de FL de la bicapa BCO1 (Figura 4.14), podemos observar bandas de emisión características, tanto del SRO como del SiC_xO_y, los cuales parecieran tener ambos una intensidad de emisión de FL, alrededor de 1.23×10^{12} (u.a). Los resultados nos indican que ambas bicapas tienen un aporte igual de significativo en la emisión de FL en intensidad, así mismo el rango de emisión va de 380 a 900 nm, cumpliendo el objetivo de este trabajo. Con respecto a la intensidad de FL observada en la figura 4.14, la intensidad de las monocapas es más grande que la de la bicapa (SRO/SiC_xO_y), esto debido a que no fue posible replicar con exactitud las monocapas de partida en la bicapa, por lo que sus características son diferentes y por consiguiente el comportamiento en la intensidad de la bicapa es esperado.

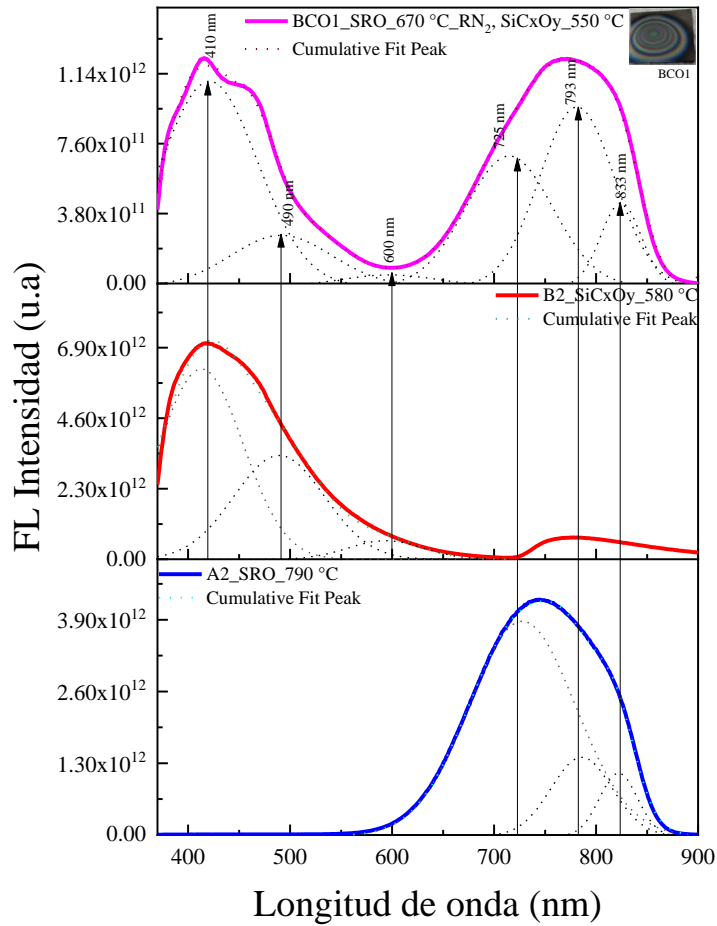


Figura 4.14 FL de la bicapa BCO1 (SRO/ SiCxOy), B2-SiCxOy-4mm (550°C) y A2-SRO-4mm (670°C).

Para obtener más información del espectro de FL de la bicapa BCO1, se deconvolucionó y encontramos que, para la región de emisión en la región rojo-infrarroja, contribución de la película de SRO, presenta una emisión conformada por bandas de emisión centradas alrededor de 1.7, 1.6, y 1.5 eV respectivamente [60]. Los resultados obtenidos coinciden con lo reportado usando la técnica HFCVD [65] y por depósito por pulverización catódica de magnetrón, con tratamiento térmico a 1100 °C en N₂ [15]. En estos trabajos se reporta que se produce una separación de fases en la red Si-SiO_x inducida por el recocido en películas SRO, lo que promueve la formación de nanocristales de silicio embebidas en una matriz dieléctrica (SiO_x). Dicho efecto en la FL es benéfico en los efectos de transición radiativa, en nanocristales de silicio y defectos radiativos Si=O que se forman por el proceso de tratamiento térmico. Ahora bien, respecto a la contribución

de la capa de SiC_xO_y se encontró los siguientes picos centrados en las bandas: azul (~ 2.8 eV), verde (~ 2.5 eV) y rojo (~ 2 eV), ahora bien, estos defectos han sido reportados por varios autores, los cuales se pueden asociar a vacancias de oxígeno relacionadas con silicio (Si-NOV), centros de deficiencia de oxígeno relacionados con silicio (Si-ODCs) y centros de huecos de oxígeno sin puente (NBOHCs) [7], [14], [32].

La naturaleza de los enlaces fue analizada por FTIR en la figura 4.15. Como se mencionó anteriormente, la diferencia entre las películas de SRO y SiC_xO_y , es la incorporación de carbono en las mismas. Ahora bien, se muestran los espectros de películas de SRO y SiC_xO_y junto con la bicapa en cuestión (BCO1). Podemos observar que el espectro de FTIR de la bicapa BCO1 es muy similar al espectro de la muestra de SRO. Podría explicarse el dominio SRO respecto al SiC_xO_y por el tiempo de depósito más largo (2 min). En ambos casos (BCO1 y SRO) se reportan enlaces característicos Si-O-Si de las películas del SRO; bandas rocking en ~ 460 cm^{-1} , bandas bending en ~ 810 cm^{-1} , bandas asymmetric stretching en ~ 1087 cm^{-1} [17]. No observamos picos en los números de ondas característicos del SiC_xO_y , sin embargo, es más que evidente su aporte en el espectro de FL. Esto podría explicarse debido a que en la última capa (superficie de la bicapa) se depositó la película de SiC_xO_y , con condiciones estudiadas en las secciones anteriores en este capítulo, con una distancia filamento-sustrato de 4 mm, y con un tiempo aproximado de 40 s. Estos parámetros son considerados clave durante el depósito de una película, debido a que determinan las propiedades tanto ópticas como estructurales de las películas resultantes. Sin embargo, esto no significa que no tengamos estos enlaces en la bicapa, sino que al tener una capa de SRO de mayor espesor (mayor número de anillos) que la capa de SiC_xO_y , esto daría como resultado que tengamos más enlaces característicos del SRO, por lo que tendríamos picos más pronunciados del SRO, que los picos relacionados a enlaces característicos del SiC_xO_y . Esto tiene sentido ya que coincide con lo ya reportado por A. Coyopol et al., y colaboradores, las películas que tiene una mayor emisión de FL, usando la técnica HFCVD son las que presentan una baja concentración de carbono ($C < 9$ %at), sugiriendo el dominio de una fase de SiO_x . Cabe mencionar que en este caso se sugiere una concentración de carbono baja, pero arriba de $C = 1.3$ at% dado que la emisión de la capa de SiC_xO_y es intensa.

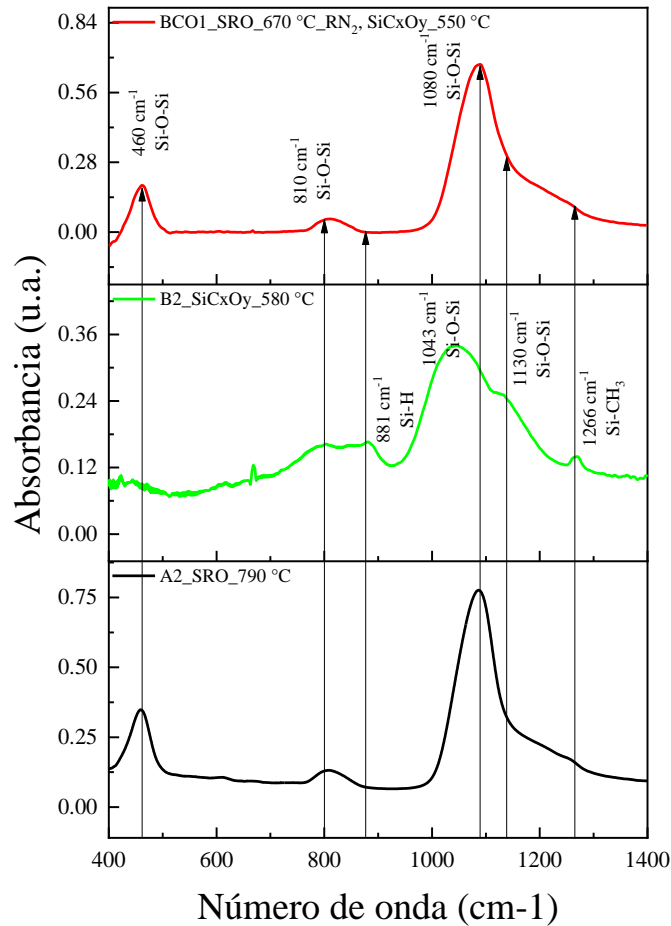


Figura 4.15 FTIR de la bicapa BCO1 (SRO/SiC_xO_y), películas de referencia SRO (A2) y SiC_xO_y (B2).

Ahora bien, se sintetizó una segunda bicapa (BCO2) con condiciones ya estudiadas, en este caso primeramente se depositó una película de SRO a una distancia (filamento-sustrato) de 2.5 mm con un tiempo de depósito de 2 minutos (800 °C). Una vez que se obtuvo la película fue tratada térmicamente en ambiente de N₂ durante dos horas, seguido de esto, se depositó una segunda película de SiC_xO_y, a una distancia de (filamento-sustrato) 2.5 mm con un tiempo depósito de 1 min (746 °C), dando como resultado la bicapa BCO2, la cual se muestra su espectro de FL en la figura 4.16. Ahora bien, encontramos que a diferencia de la bicapa BCO1, donde ambas contribuciones de FL tiene el máximo de sus picos alrededor de 1.4×10^{12} (u.a). En este caso la bicapa BCO2, figura 4.16 observamos que el aporte en el espectro de FL de la película de SiC_xO_y

es de aproximadamente de 8.9×10^{11} (u.a.), que es menor que el aporte de la película de SRO que es de 2.3×10^{12} (u.a).

Cabe mencionar en este caso, las condiciones de obtención de las monocapas y la bicapa, las cuales son similares en temperatura de obtención. Esto en la contribución en FL, son muy parecidas las intensidades de FL en cuanto la monocapa SRO y SiC_xO_y y su contribución en la bicapa. Siendo solamente de menor intensidad la contribución de capa de SiC_xO_y en la bicapa respecto a la monocapa. Por lo que podemos decir que se logró reproducir la contribución de las monocapas en la bicapa.

También la diferencia de intensidad de FL observada en las bandas asociadas al oxidocarburo de silicio en la figura 4.16 respecto a la bicapa BCO2, la capa de SiC_xO_y se depositó a una temperatura mayor (746°C) respecto a la capa de SiC_xO_y en la bicapa BCO1, la cual se depositó a 550°C . Lo que se podría deducir que las capas de oxidocarburo de silicio obtenidas por HFCVD presentan una mayor intensidad de emisión a bajas temperaturas.

Por medio de la deconvolución del espectro de FL de la bicapa BCO2, encontramos las diferentes bandas de FL, asociadas a defectos, en el caso del aporte del SRO encontramos centradas en la región del rojo e infrarrojo, 1.7, 1.6, y 1.5 eV respectivamente [60]. Dichos defectos como el $\text{Si}=\text{O}$ favorecen las transiciones radiativas, en los nanocristales de silicio. Esto es posible debido a que se forman por el proceso de tratamiento térmico en ambiente de N_2 [65]. De manera similar podemos asociar las bandas encontradas para el aporte de la película de SiC_xO_y , tales como: azul (~ 2.8 eV), verde (~ 2.5 eV) y rojo (~ 2 eV), que son asociadas a defectos que han sido reportados por varios autores, los cuales se pueden asociar a vacancias de oxígeno relacionadas con silicio (Si-NOV), centros de deficiencia de oxígeno relacionados con silicio (Si-ODCs) y centros de huecos de oxígeno sin puente (NBOHCs) [7], [14], [32].

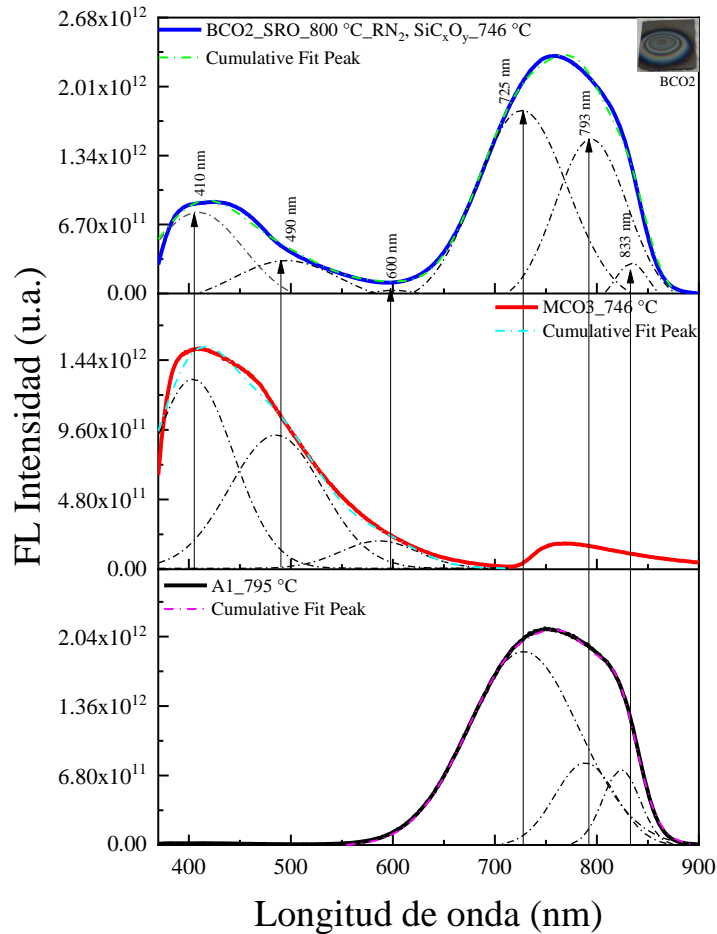


Figura 4.16- FL de la bicapa BCO2 (SRO/SiC_xO_y), MCO₃-SiC_xO_y-2.5 mm (746 °C) y A1-SRO-2.5 mm (795°C).

Los enlaces fueron analizados por FTIR, en la figura 4.17 podemos observar que el espectro de FTIR de la bicapa BCO2 es muy similar al espectro de la muestra de SiC_xO_y, incluso el enlace Si-H en 880cm⁻¹ sobresale en el caso de la bicapa BCO1. En el caso de la bicapa BCO2 tenemos enlaces característicos Si-O-Si de las películas del SRO; bandas rocking en ~460 cm⁻¹, bandas bending en ~810 cm⁻¹, bandas asymmetric stretching en ~1070 cm⁻¹ [17]. Esto podría estar relacionado con el espesor de la capa de SiC_xO_y en la bicapa BCO2.

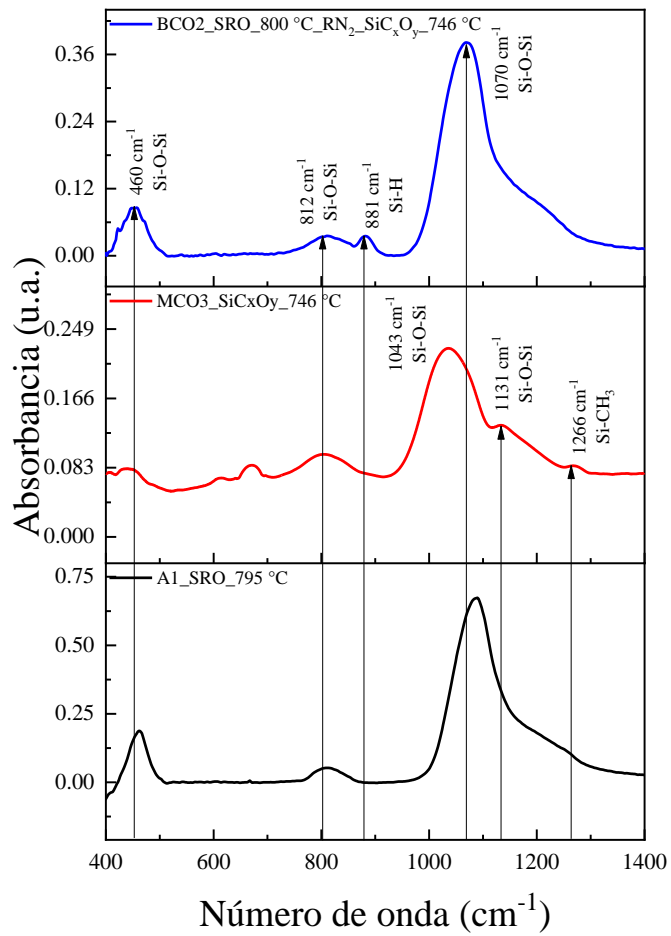


Figura 4.17- FTIR de la bicapa BCO2 (SRO/SiC_xO_y), películas de referencia SRO (A2) y SiC_xO_y (MCO3).

CONCLUSIONES

Se logró depositar monocapas de SRO, SiC_xO_y con buenas emisiones de FL, considerando; espesor, temperatura del sustrato y tiempo de depósito. Con los parámetros encontrados (en monocapas), se depositaron bicapas de $\text{Si(p)}/\text{SRO}/\text{SiC}_x\text{O}_y$ obtenidas por la técnica HFCVD. Se demostró el aporte de las dos contribuciones en la bicapa (SRO y SiC_xO_y) con buena emisión de FL, similares en longitud de onda y diferencias en intensidades de FL.

Para el análisis de las monocapas de SRO se comprobó que el tratamiento térmico a 1100°C en N_2 [15], produce una separación de fases en la red Si-SiO_x inducida por el tratamiento térmico en películas SRO, lo que promueve probablemente la formación de nanocristales de silicio embebidos en una matriz dieléctrica (SiO_x) y formación de defectos Si=O . Lo que induce un efecto de mejoramiento en la FL en la región rojo-infrarrojo (1.7eV — 1.5 eV). En el caso de la monocapa de SiC_xO_y tratada térmicamente a 1100°C , un decremento importante en la FL fue observado asociado a la pasivación de defectos relacionados con vacancias y/o deficiencias de oxígeno. En este caso la desorción de los enlaces Si-H (880 cm^{-1}) y los enlaces Si-CH_3 (1270cm^{-1}) después del tratamiento térmico estar relacionados con el decremento en la FL.

Para el diseño de las bicapas se consideró el siguiente orden; $\text{Si(p)}/\text{SRO}/\text{SiC}_x\text{O}_y$ con películas de SRO recocidas a 1100°C y la película de SiC_xO_y recién depositadas. Para la bicapa BCO1, las capas fueron depositadas a una distancia (filamento-sustrato) de 4 mm. Se observa que el aporte y contribución en la FL de ambos materiales es notorio debido a la intensidad de los picos alrededor de 1.14×10^{12} (u.a). Se observa una diferencia en las intensidades respecto a las monocapas, esto debido a que no se llegó a reproducir la bicapa con las mismas características que las monocapas de partida. Sin embargo, se observaron las mismas emisiones centradas en la región del rojo e infrarrojo, 1.7, 1.6, y 1.5 eV de la película SRO [60]. De forma similar el aporte del SiC_xO_y , se encontró bandas: azul ($\sim 2.8\text{ eV}$), verde ($\sim 2.5\text{ eV}$) y rojo ($\sim 2\text{ eV}$).

Por otro lado para la bicapa BCO2, donde se tiene una película de SRO tratada térmicamente en N_2 , y una película de SiC_xO_y , ambas películas fueron depositadas a una distancia (filamento-sustrato) de 2.5 mm, se observa que el aporte en la FL por parte del SRO está alrededor de 2.3×10^{12} (u.a.), a diferencia del SiC_xO_y que su aporte en la FL está alrededor de 8×10^{11} (u.a.) Cabe mencionar en este caso, las condiciones de obtención de las monocapas y la bicapa, las cuales son similares en temperatura de obtención. Esto en la contribución en FL, son muy parecidas

las intensidades de FL en cuanto la monocapa SRO y SiC_xO_y y su contribución en la bicapa. Siendo solamente de menor intensidad la contribución de capa de SiC_xO_y en la bicapa respecto a la monocapa. Por lo que podemos decir que se logró reproducir la contribución de las monocapas en la bicapa, teniendo así un aporte en la FL de cada capa, lo cual es importante mencionar que en ambos casos se está ampliando el rango de emisión (“luz blanca”).

TRABAJO A FUTURO

Análisis de la composición atómica por XPS de las películas de SiC_xO_y , SRO y bicapas de SRO/SRO, $\text{SiC}_x\text{O}_y / \text{SiC}_x\text{O}_y$ y SRO/ SiC_xO_y con y sin tratamiento térmico.

Análisis de morfología de las películas y bicapas mencionadas en el punto anterior por las técnicas de AFM (Microscopía de Fuerza Atómica) y HRTEM (Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución)

Bibliografía

- [1] A. Diaz, D. Pineda, and E. Rangel, “La ley de Moore: Nada es eterno en la computación.” <http://wiki.sc3.uis.edu.co/images/2/28/ArtiG7.pdf> (accessed Feb. 25, 2023).
- [2] Y. H. Yu, S. C. Lee, C. S. Yang, C. K. Choi, and W. K. Jung, “Mobility, Energy Gap and Dielectric Constant in SiOC Films,” 2003.
- [3] L. T. Canham, Canham, and L. T., “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers,” *ApPhL*, vol. 57, no. 10, pp. 1046–1048, 1990, doi: 10.1063/1.103561.
- [4] D. J. Lockwood, “OPTICAL PROPERTES OF POROUS SILICON,” 1994.
- [5] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, “Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon,” *Phys Rev B*, vol. 48, no. 15, p. 11024, Oct. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.48.11024.
- [6] 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, p. 011113, Jul. 2014, doi: 10.1063/1.4887058.
- [7] V. Nikas *et al.*, “The origin of white luminescence from silicon oxycarbide thin films,” *Appl Phys Lett*, vol. 104, no. 6, p. 061906, Feb. 2014, doi: 10.1063/1.4865100.
- [8] 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, p. 043515, Feb. 2009, doi: 10.1063/1.3080129.
- [9] 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, Nov. 2015, doi: 10.1016/J.JNONCRY SOL.2015.08.022.
- [10] 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, Nov. 2017, doi: 10.1016/J.JLUMIN.2016.10.029.

- [11] K.-H. Dahmen, “Chemical Vapor Deposition,” *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, pp. 787–808, 2003, doi: 10.1016/B0-12-227410-5/00102-2.
- [12] L. I. Popova, S. K. Peneva, E. A. Tcukeva, and E. D. Atanassova, “RHEED Investigations on Low-temperature Thermal SiO₂ Films,” *Crystal Research and Technology*, vol. 26, no. 4, pp. 425–432, 1991, doi: 10.1002/CRAT.2170260410.
- [13] H. He, Y. Wang, and H. Tang, “Intense ultraviolet and green photoluminescence from sol–gel derived silica containing hydrogenated carbon,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 45, p. 11867, Nov. 2002, doi: 10.1088/0953-8984/14/45/328.
- [14] A. Coyopol *et al.*, “Strong white light emission from SiC_xO_y films grown by HFCVD technique,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 99, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2019.109551.
- [15] 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, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.JLUMIN.2016.02.033.
- [16] F. Chávez, Y. E. Bravo-García, F. Silva-Andrade, and A. Galindo, “Hot-filament-enhanced chemical vapor deposition of silicon oxide films,” *Mater Lett*, vol. 43, no. 5–6, pp. 324–328, May 2000, doi: 10.1016/S0167-577X(99)00282-7.
- [17] A. Coyopol *et al.*, “Optical and structural properties of silicon nanocrystals embedded in SiO_x matrix obtained by HWCVD,” *J Nanomater*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/368268.
- [18] H. Patricia, J. Alberto, H. la Luz, J. Álvaro David CASCO-VASQUEZ, J. Federico, and I. Federico, “Revista de Ingeniería Eléctrica SRO-HFCVD films as dielectric in MIS structures and their electrical properties,” *Junio*, vol. 4, pp. 10–15, 2020, doi: 10.35429/JEE.2020.12.4.10.15.
- [19] F. De *et al.*, “Estudio óptico-estructural de películas de sicxoy sometidas a tratamientos térmicos,” *Exploraciones, intercambios y relaciones entre el diseño y la tecnología*, pp. 57–79, 2021, doi: 10.16/CSS/JQUERY.DATATABLES.MIN.CSS.

- [20] J. A. Salazar, M. C. Sergio, and R. López, ““Obtención por bombardeo iónico (sputtering) y caracterización de películas delgadas SiO_x y SnO_x " por”.
- [21] Z. J. Hernández Simón and Z. J. 774431 HERNANDEZ SIMON, “Estudio de las propiedades eléctricas en bicapas de siox para su posible aplicación en celdas solares,” *Exploraciones, intercambios y relaciones entre el diseño y la tecnología*, pp. 57–79, 2016, doi: 10.16/CSS/JQUERY.DATATABLES.MIN.CSS.
- [22] A.N.Donald, “Semiconductor physics and devices, Basic principles,” *Materials Today*, p. 295, 2012.
- [23] “John P. Mckelvey - física del estado solido y de semiconductores-limusa noriega editores (1996).pdf [on2gvr2j9040].” <https://idoc.pub/documents/john-p-mckelvey-fisica-del-estado-solido-y-de-semiconductores-limusa-noriega-editores-1996pdf-on2gvr2j9040> (accessed Feb. 24, 2023).
- [24] A. Uhler, “Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon,” *Bell System Technical Journal*, vol. 35, no. 2, pp. 333–347, Mar. 1956, doi: 10.1002/J.1538-7305.1956.TB02385.X.
- [25] A. C. Flores Ortega and A. C. 637202 FLORES ORTEGA, “Cristales fotónicos sintonizados por materiales ferroeléctricos nano-estructurados,” *Exploraciones, intercambios y relaciones entre el diseño y la tecnología*, pp. 57–79, 2018, doi: 10.16/CSS/JQUERY.DATATABLES.MIN.CSS.
- [26] F. Fonthal Rico, “Fabricación y Caracterización de dispositivos basados en Silicio Poroso sobre c-Si. Aplicaciones eléctricas, Ópticas y Térmicas.” 2007, Accessed: Feb. 24, 2023. [Online]. Available: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=8120&info=resumen&idioma=SPA>
- [27] A. Luque and S. Hegedus, “Handbook of Photovoltaic Science and Engineering,” *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Mar. 2011, doi: 10.1002/9780470974704.
- [28] R. López-Estopier, M. Aceves-Mijares, and C. Falcony, “0 Cathodo-and Photo-Luminescence of Silicon Rich Oxide Films Obtained by LPCVD”, Accessed: Feb. 24, 2023. [Online]. Available: www.intechopen.com

- [29] E. Lioudakis, A. Othonos, G. C. Hadjisavvas, P. C. Kelires, and A. G. Nassiopoulou, “Quantum confinement and interface structure of Si nanocrystals of sizes 3–5 nm embedded in a-SiO₂,” *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 38, no. 1–2, pp. 128–134, Apr. 2007, doi: 10.1016/J.PHYSE.2006.12.020.
- [30] A. Grill, S. M. Gates, T. E. Ryan, S. v. Nguyen, and D. Priyadarshini, “Progress in the development and understanding of advanced low k and ultralow k dielectrics for very large-scale integrated interconnects—State of the art,” *Appl Phys Rev*, vol. 1, no. 1, p. 011306, Jan. 2014, doi: 10.1063/1.4861876.
- [31] S. W. King, “Dielectric Barrier, Etch Stop, and Metal Capping Materials for State of the Art and beyond Metal Interconnects,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 4, no. 1, pp. N3029–N3047, Oct. 2015, doi: 10.1149/2.0051501JSS/XML.
- [32] A. Coyopol *et al.*, “Effect of carbon concentration on optical and structural properties in the transition from Silicon Rich Oxide to SiC_xO_y films formation,” *J Lumin*, vol. 246, p. 118851, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.JLUMIN.2022.118851.
- [33] C. Y. Flujo De Hidrógeno En Películas De SiC_xO_y Depositadas Por La Técnica Hfcvd, P. Obtener el Título de, M. Mauricio Almeida, M. Antonio Vásquez Agustín, and A. Coyopol Solís, “Efecto de la temperatura de crecimiento y flujo de hidrógeno en películas de SiC_xO_y depositadas por la técnica HFCVD,” *Exploraciones, intercambios y relaciones entre el diseño y la tecnología*, pp. 57–79, 2020, doi: 10.16/CSS/JQUERY.DATATABLES.MIN.CSS.
- [34] 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, Nov. 2017, doi: 10.1016/J.JLUMIN.2016.10.029.
- [35] S. Gallis, V. Nikas, H. Suhag, M. Huang, and A. E. Kaloyeros, “White light emission from amorphous silicon oxycarbide (a-SiC_xO_y) thin films: Role of composition and postdeposition annealing,” *Appl Phys Lett*, vol. 97, no. 8, p. 081905, Aug. 2010, doi: 10.1063/1.3482938.

- [36] D. Guzmán Ramírez, “Propiedades electrónicas y ópticas de nanoestructuras de silicio,” 2008, Accessed: Feb. 24, 2023. [Online]. Available: <http://tesis.ipn.mx:8080/xmlui/handle/123456789/1074>
- [37] LOPEZ ESTOPIER ROSA ELVIA, “Estudio de cátodo-luminiscencia de materiales dieléctricos con exceso de silicio,” Tonantzintla, Puebla, 2010. Accessed: Feb. 24, 2023. [Online]. Available: <https://inaoe.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1009/523>
- [38] 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, p. 4403, Aug. 1998, doi: 10.1063/1.447218.
- [39] SOTELO RIOS SERGIO EDUARDO, “NANO PARTÍCULAS DE CARBONO-NITRÓGENO PASIVADAS CON POLI-ETILENGLICOL PARA LA DETECCIÓN DE CONTAMINANTES,” UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS, Morelos, 2021. Accessed: Feb. 24, 2023. [Online]. Available: <https://efirma.uaem.mx/noRepudio/bnbxKNIqdWb4XqxkS3Iro2YScfOlvfQq>
- [40] C. V. Deposition and S. Edition, *ScienceDirect - Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)* Accessed: Feb. 25, 2023. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com:5070/book/9780815514329/handbook-of-chemical-vapor-deposition-cvd>
- [41] H. O. Pierson, “Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology, and applications,” p. 482, 1999, Accessed: Feb. 25, 2023. [Online]. Available: https://books.google.com/books/about/Handbook_of_Chemical_Vapor_Deposition.html?hl=es&id=GIsa4vuJgcUC
- [42] X. A. Moran Martinez and X. A. 461337 MORAN MARTINEZ, “Construcción de un reactor HFCVD y simulación del mecanismo de reacción para el depósito de películas SRO,” *Exploraciones, intercambios y relaciones entre el diseño y la tecnología*, pp. 57–79, Jan. 2022, doi: 10.16/CSS/JQUERY.DATATABLES.MIN.CSS.
- [43] Richardson Christine Esber, “Low-Temperature Hot-Wire Chemical Vapor Deposition of Epitaxial Films for LargeGrained Polycrystalline Photovoltaic Devices,” California

- Institute of Technology, Pasadena, California , 2006. Accessed: Feb. 25, 2023. [Online]. Available: <https://thesis.library.caltech.edu/2812/1/CERthesis.pdf>
- [44] N. Castillo TépoX and N. 210633 CASTILLO TEPOX, “Efectos fotovoltaicos y de fotoconducción de estructuras con óxidos nanoestructurados,” *Exploraciones, intercambios y relaciones entre el diseño y la tecnología*, pp. 57–79, 2021, doi: 10.16/CSS/JQUERY.DATATABLES.MIN.CSS.
- [45] M. A. Domínguez Arellano, “Implementación de un sistema HFCVD para la obtención de películas dieléctricas luminiscentes de SiOC,” *Exploraciones, intercambios y relaciones entre el diseño y la tecnología*, pp. 57–79, Sep. 2018, doi: 10.16/CSS/JQUERY.DATATABLES.MIN.CSS.
- [46] “HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD ALCOHOL ETILICO”, Accessed: Feb. 25, 2023. [Online]. Available: www.chemicaloil.com.mx
- [47] “Model FM-1050 Series High Accuracy Flowmeter (150mm)”, Accessed: Feb. 25, 2023. [Online]. Available: www.mathesontrigas.com
- [48] DEWIT, “Manómetro Seco o lleno de Glicerina.” https://www.dewit-mexico.com/pdf/manometros/91_95.pdf (accessed Feb. 25, 2023).
- [49] “VACUUBRAND ME 8 INSTRUCCIONES DE USO MANUAL Descargar PDF | ManualesLib.” <https://www.manualeslib.com/manual/1933748/Vacuubrand-Me-8.html> (accessed Feb. 25, 2023).
- [50] “HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD Hidrógeno Gas Peligro SECCIÓN 1. IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA QUÍMICA PELIGROSA O MEZCLA O PREPARADO Y DEL PROVEEDOR O FABRICANTE 1.1. Identificador del producto Nombre comercial Hidrógeno Gas Número de la Ficha de Datos de Seguridad”.
- [51] “Gases especiales | Grupo INFRA.” <https://grupoinfra.com/pagina/categoria/150/gases-> (accessed Feb. 25, 2023).
- [52] “HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD (HDS) NITRÓGENO-N 2 (GAS)”.

- [53] Coyopol Solís Antonio, “Obtención y estudio de las propiedades opticas y estructurales de películas de SiO_x obtenidas por la técnica HFCVD,” Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla .
- [54] B. C. Smith, “Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” Mar. 2011, doi: 10.1201/B10777.
- [55] Adriana Erika Martínez Cantón, “‘FOTOLUMINISCENCIA RESUELTA EN TIEMPO APLICADA AL ESTUDIO DE MATERIALES SEMICONDUCTORES BASADOS EN COMPUESTOS II-VI’ UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, Distrito Federal, 2007. Accessed: Feb. 25, 2023. [Online]. Available: <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/2039/martinezcanton.pdf>
- [56] D. K. Schroder, “Semiconductor Material and Device Characterization: Third Edition,” *Semiconductor Material and Device Characterization: Third Edition*, pp. 1–779, Apr. 2005, doi: 10.1002/0471749095.
- [57] “FluoroMax ®-4 & FluoroMax ®-4P with USB rev FluoroMax ®-4 & FluoroMax ®-4P with USB Operation Manual,” 2011, Accessed: Jan. 19, 2023. [Online]. Available: <http://www.HORIBA.comRev.E>
- [58] “Perfilometría mecánica - Scientec Ibérica.” <https://www.scientec.es/es/analisis-de-superficie/profilometria-mecanica/> (accessed Jun. 15, 2023).
- [59] M. Pacio *et al.*, “Estudio y modelado de la interfase Si-SiO₂, usando estructuras MOS,” *Superficies y vacío*, vol. 22, no. 4, pp. 10–14, 2009, Accessed: Feb. 25, 2023. [Online]. Available: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-35212009000400003&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- [60] J. Gan *et al.*, “Study on phase separation in a-SiO_x for Si nanocrystal formation through the correlation of photoluminescence with structural and optical properties,” *Appl Surf Sci*, vol. 257, no. 14, pp. 6145–6151, May 2011, doi: 10.1016/J.APSUSC.2011.02.019.
- [61] A. Coyopol, G. G. Salgado, T. Díaz, E. Rosendo, and H. Juárez, “Propiedades fotoluminiscentes de películas de SiO_x crecidas por la técnica HFCVD”.

- [62] 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, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.JLUMIN.2016.02.033.
- [63] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, “Infrared spectroscopic study of SiOx films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 4, no. 3, p. 689, Jun. 1998, doi: 10.1116/1.573833.
- [64] A. Coyopol, T. Díaz-Becerril, G. García-Salgado, H. Juárez-Santisteban, R. López, and E. Rosendo-Andrés, “Evolution on the structural and optical properties of SiOx films annealed in nitrogen atmosphere,” *J Lumin*, vol. 145, pp. 88–93, Jan. 2014, doi: 10.1016/J.JLUMIN.2013.07.013.
- [65] A. Coyopol *et al.*, “Effect of annealing on structural properties of SiOx films obtained by HWCVD technique,” *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 45, no. 1, p. 012011, Jun. 2013, doi: 10.1088/1757-899X/45/1/012011.
- [66] Z. H. Wang *et al.*, “Tres pares de bandas dobles asignadas a SiH 2 Modos de tijera observados en H 2 O -oxidación inducida de superficies de Si(100),” *Phys Rev B*, vol. 69, no. 4, p. 045309, Jan. 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.69.045309.