

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS  
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología

**“Preparación y caracterización de películas de oxicarbono de silicio  
para dispositivos electroluminiscentes”**

**T E S I S**

Que presenta:

**M.C. Juan Ramon Ramos Serrano**

Para obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS  
EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

Directores de tesis:

Dr. Yasuhiro Matsumoto (SEES-CINVESTAV)

Dr. Crisóforo Morales Ruíz (CIDS-BUAP)

## Agradecimientos

Al Programa de doctorado en Nanociencias y Nanotecnología del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, por haberme brindado una formación a través de sus catedráticos, además de apoyarme con laboratorios y con los equipos disponibles para la realización de esta tesis.

A mis asesores: Dr. Yasuhiro Matsumoto por darme todas las facilidades para trabajar en el laboratorio y compartir sus conocimientos y experiencia. Dr. Crisóforo Morales Ruíz por estar siempre presente y al pendiente del desarrollo de esta tesis.

A los doctores Alejandro Ávila y Gabriel Romero Paredes de la SEES-Cinvestav, al Dr. José Antonio Méndez Blas de IFUAP y al Dr. Iván Oliva de Cinvestav-Mérida por su apoyo para la realización de las diferentes mediciones.

Agradezco también a Angela Gabriela López, Miguel Ángel Luna, Miguel Galván, Norma Iris González, Adolfo Tavira, por la asistencia técnica brindada en estos años.

Finalmente, agradezco al Conacyt por el apoyo económico otorgado para la realización de mis estudios de doctorado mediante la Beca No 419346.

## Resumen

El propósito de este trabajo es la obtención de películas delgadas luminiscentes de oxycarburo de silicio por medio de la técnica de HWCVD, así como el análisis de éstas para identificar los mecanismos de emisión. Como parte del aporte de este trabajo se planteó el uso de mono-metilsilano (MMS) y tetraetil ortosilicato (TEOS) como precursores de base orgánica de átomos de silicio y carbono. Para ambos precursores se realizaron variaciones en diferentes parámetros de depósito y posteriormente se realizaron tratamientos térmicos en hidrógeno, oxígeno y nitrógeno para observar sus efectos en las propiedades ópticas de las películas. Las películas obtenidas con ambos precursores mostraron un espectro de emisión intenso en una región amplia del espectro visible. Para películas obtenidas con ambos precursores se identificaron bandas de excitación, así como tiempos de vida media de emisión que pueden ser relacionados con emisión producida por efectos de confinamiento cuántico en nanocristales de Si/SiC. Sin embargo, solo para las películas obtenidas con MMS fue posible identificar una fase cristalina mediante XRD. Por otro lado, en mediciones de FTIR, XPS y EDS se observó una deficiencia de oxígeno en las películas, lo cual fue relacionado con la formación de diferentes centros deficientes de oxígeno. En los resultados de todas las muestras sometidas a tratamientos térmicos en hidrógeno y oxígeno se presentó una disminución importante en la intensidad de emisión, la cual se relacionó con la eliminación y pasivación de defectos radiativos en la matriz de SiOC. Las muestras tratadas en nitrógeno a temperaturas de 600 y 750 °C mostraron un incremento en la intensidad y el ancho de la banda de emisión. Los resultados de FTIR mostraron que existe una desorción de hidrógeno y radicales  $CH_n$ , lo que sugiere la generación de una mayor cantidad de enlaces libres, activando así más centros radiativos. Finalmente, se implementaron estructuras tipo CMOS depositando películas de SiOC sobre sustratos de silicio bajo las condiciones que mostraron una mayor intensidad de emisión y usando ITO como contacto transparente. Se aplicó voltaje a la estructura esperando lograr obtener electroluminiscencia, sin embargo, esto no se logró. Los resultados sugieren que existen defectos estructurales en la película, poniendo en contacto directo el contacto superior con el sustrato, lo que impide la inyección de portadores en la capa activa de SiOC.

## Abstract

The purpose of this work is to obtain luminescent thin films of silicon oxycarbide by the HWCVD technique, as well as their analysis to identify the emission mechanisms. As part of the contribution of this work, the use of mono-methyl silane (MMS) and tetraethyl orthosilicate (TEOS) was proposed as organic base precursors of silicon and carbon atoms. For both precursors, variations were made in different deposition parameters and subsequently thermal annealing were carried out on hydrogen, oxygen and nitrogen to observe their effects on the optical properties of the films. The films obtained with both precursors displayed an intense emission spectrum on a wide region of the visible spectrum. For films obtained with both precursors, excitation bands were identified, as well as emission half-life times that may be related to emission produced by quantum confinement effects in Si / SiC nanocrystals. However, only for the films obtained with MMS it was possible to identify a crystalline phase by XRD. On the other hand, in FTIR, XPS and EDS measurements an oxygen deficiency was observed in the films, this was related to the formation of different oxygen deficient centers. In the results of all samples with thermal annealing in hydrogen and oxygen, there was a significant decrease in the emission intensity, which was related to the elimination and passivation of radiative defects in the SiOC matrix. The samples treated in nitrogen at temperatures of 600 and 750 ° C showed an increase in the intensity and width of the emission band. The results of FTIR showed that there is a desorption of hydrogen and CH<sub>n</sub> radicals, this suggests the generation of a greater amount of dangling bonds, thus activating more radiative centers. Finally, CMOS type structures were implemented by depositing SiOC films on silicon substrates under conditions that showed a higher emission intensity and using ITO as transparent contact. Voltage was applied to the structure looking to obtain electroluminescence, however, this was not achieved. The results suggest that there are structural defects in the film, putting in direct contact the upper contact with the substrate, which prevents the injection of carriers in the active layer of SiOC.

# Índice

Resumen .....	ii
Abstract.....	iii
Capítulo 1. Introducción .....	1
1.1 Fotónica del silicio .....	2
1.1.1 Límites en fotónica del silicio.....	2
1.2 Luminiscencia en materiales basados en silicio.....	4
1.2.1 Confinamiento cuántico en silicio.....	4
1.2.2 Emisión relacionada con defectos .....	8
1.3 Oxicarbonuro de silicio .....	11
1.4 Dispositivos electroluminiscentes basados en silicio.....	11
1.5 Objetivos y estructura de la tesis .....	12
Capítulo 2. Técnicas experimentales .....	14
2.1 Métodos de obtención de silicio nanoestructurado .....	14
2.2 Métodos de obtención de SiOC.....	15
2.3 Necesidad de precursores alternativos al silano .....	16
2.3.1 Compuestos metal-orgánicos como precursores alternativos .....	17
2.4 Deposito químico en fase vapor .....	19
2.5 HWCVD.....	21
2.6 Desarrollo experimental.....	23
3. Películas de SiOC basadas en MMS .....	24
3.1 Configuración experimental .....	24
3.1.1 Descripción del sistema HWCVD usado .....	24
3.1.2 Depósito de SiOC usando MMS .....	24
3.1.3 Tratamientos térmicos .....	26
3.2 Resultados.....	26
3.2.1 Efecto del flujo de oxígeno .....	26
3.2.2 Efecto de la temperatura de sustrato.....	37
3.2.3 Efecto del flujo de hidrógeno .....	45
3.2.4 Efecto del flujo de MMS .....	48
3.3 Resultados de los tratamientos térmicos .....	57
3.3.1 Tratamientos térmicos en oxígeno y plasma de hidrógeno.....	57

3.3.2 Tratamientos térmicos en nitrógeno .....	59
Capítulo 4. Películas de SiOC basadas en TEOS .....	70
4.1 Configuración experimental .....	70
4.1.1 Descripción del sistema HW-CVD usado para TEOS .....	70
4.1.2 Depósito de SiOC usando TEOS .....	70
4.2 Resultados .....	72
4.2.1 Efecto de la presión de cámara .....	72
4.2.2 Efecto de la temperatura de sustrato.....	76
4.3 Resultados de los tratamientos térmicos .....	81
4.3.1 Tratamientos térmicos en oxígeno y plasma de hidrógeno.....	81
4.3.2 Tratamientos térmicos en nitrógeno.....	83
Capítulo 5. Discusión general de los mecanismos de emisión.....	88
5.1 Diferencias entre MMS y TEOS.....	88
5.2 Emisión en películas basadas en MMS .....	90
5.3 Emisión en películas basadas en TEOS .....	94
Capítulo 6. Estructuras para electroluminiscencia (EL) .....	96
6.1 Proceso de implementación para dispositivos EL.....	96
6.2 Caracterización de los dispositivos implementados .....	97
Capítulo 7. Conclusiones .....	102
7.1 Películas de SiOC basadas en MMS .....	102
7.2 Películas de SiOC basadas en TEOS.....	103
7.3 Estructuras para electroluminiscencia.....	104
Apéndices.....	106
A.1 Depósito de películas de ITO .....	106
A.2 Proceso de limpieza de sustratos .....	108
Referencias.....	109

## Capítulo 1. Introducción

En diversos países del mundo, el tráfico en los centros de información y almacenamientos de datos continúa creciendo año tras año. Esto genera una necesidad de crear innovaciones tecnológicas que permitan una conexión más rápida entre los servidores y los dispositivos de los usuarios. El principal problema al que nos enfrentamos es suministrar la gran cantidad de energía que demandan los centros de datos. Actualmente, se estima que los centros de datos consumen cerca del 2% de la energía eléctrica producida en el mundo. Uno de los grandes inconvenientes con los centros de datos actuales es que de toda la energía consumida cerca del 40% es dedicada únicamente a los sistemas de enfriamiento. Esto es debido a que los centros de datos están basados en tecnologías de microelectrónica, con lo cual gran parte de la energía es disipada en forma de calor debido al efecto Joule. Esto ha llevado a empresas como Google a realizar fuertes inversiones solo en sistemas de enfriamiento para sus servidores.

Otro inconveniente que presentan los centros de datos es por sus interconexiones basadas en cobre, ya que éstas presentan un límite en la velocidad máxima que pueden alcanzar, donde a velocidades por arriba de 10 Gbits /s la integridad de la señal se ve comprometida debido a que las características de la corriente alternan del circuito como la impedancia y la inductancia de la línea comienzan a dominar distorsionando gravemente la señal, forzando así las opciones de diseño a escoger entre la velocidad o la distancia, debido a que velocidades altas requieren distancias más pequeñas. Bajo estas condiciones donde se ha alcanzado un máximo en el ancho de la banda, para lograr satisfacer el incremento en la demanda de telecomunicaciones las empresas se ven en la necesidad de incrementar el tamaño de los centros de datos y con ello la demanda energética.

La fotónica surge como una alternativa a la electrónica convencional para las comunicaciones digitales, con la cual se pueden transferir datos a distancias más grandes, a mayor velocidad y con un menor consumo de energía. Sin embargo, resulta de vital importancia que estas nuevas tecnologías de la fotónica puedan ser implementadas bajo procesos que sean compatibles con la infraestructura actual de la tecnología CMOS, por lo

que el desarrollar dispositivos fotónicos basados completamente en silicio resulta de particular interés.

### 1.1 Fotónica del silicio

Podemos referirnos a la fotónica del silicio como la capacidad de generar, manipular y detectar fotones por medio de dispositivos compatibles con las tecnologías del silicio. El principal reto tecnológico es el desarrollo de fuentes emisoras de luz basadas completamente en silicio, ya que, aunque actualmente empresas como Intel comercializan con dispositivos fotónicos de silicio estos continúan empleando otras tecnologías para la generación de luz.

El silicio es uno de los materiales más abundantes en la corteza terrestre y se estima que cerca de una cuarta parte está compuesta por silicio. Si bien, es difícil encontrarlo de forma pura en la naturaleza, en la actualidad es posible obtenerlo a nivel industrial con un alto grado de pureza y cristalinidad a relativamente bajos costos. A pesar del hecho de que el primer transistor fue fabricado a base de germanio, la abundancia y facilidad para manipular las propiedades eléctricas del silicio mediante procesos de oxidación y difusión de diferentes tipos de átomos terminaron por consolidarlo en la industria de la electrónica, por lo que el desarrollo de dispositivos emisores de luz basados en silicio representaría enormes ventajas, ya que podrían ser directamente integrados con las tecnologías actuales. Sin embargo, debido a sus propiedades el uso del silicio para el desarrollo de dispositivos optoelectrónico a ha sido limitado a fotodetectores y celdas solares, mientras que el desarrollo de dispositivos emisores de luz es dominado por compuestos semiconductores de los grupos III-V.

#### 1.1.1 Límites en fotónica del silicio

El principal problema para el desarrollo de dispositivos emisores de luz basados en silicio radica en su estructura de bandas. Podemos clasificar a los semiconductores en dos grupos según su estructura de bandas: gap “directo” e “indirecto”. En un diagrama de energía  $E$  vs momentum, representado como vector  $k$ , si el mínimo de la banda de conducción se encuentra alineado en  $k$  con el máximo de la banda de valencia tenemos un semiconductor

de gap directo, mientras que en un semiconductor de gap indirecto estos puntos se encuentran en diferentes posiciones en  $k$ . Algunos ejemplos de materiales de gap directo son los compuestos de la familia III-V, como son GaN, InAs y GaAs. Por otro lado, materiales como el silicio y el germanio presentan un gap indirecto. En la figura 1.1 se presentan las estructuras de bandas del GaAs y el silicio para mostrar las diferencias entre materiales de gap directo e indirecto.

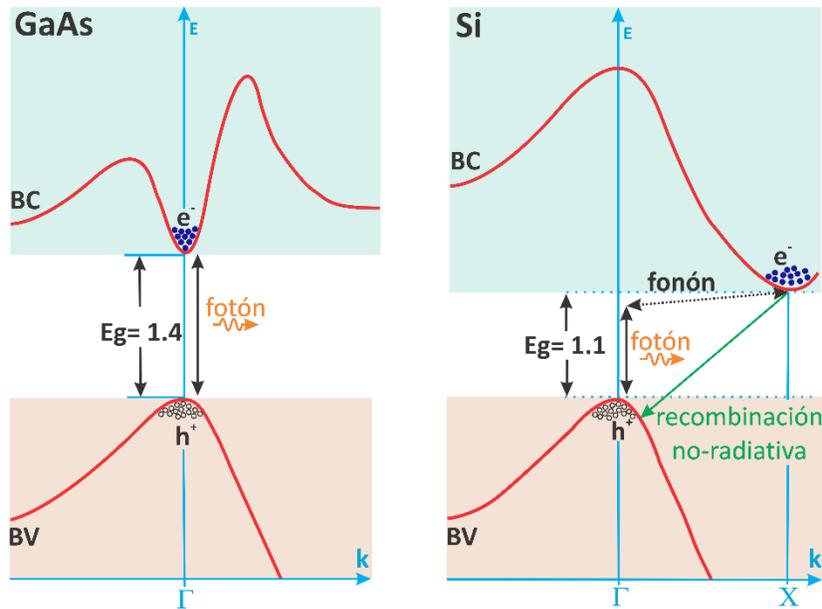


Figura 1.1 Estructura de bandas de GaAs y Si.

Si existe una recombinación en un semiconductor de gap directo, la probabilidad de que se emita un fotón es alta, mientras que en los materiales de gap indirecto la probabilidad es muy baja. Por ejemplo, para el caso de GaAs la probabilidad de emitir un fotón al haber una recombinación es cercana al 50%, mientras que para el silicio la probabilidad es del orden de 0.0001%, esto significa que para lograr emitir un fotón en silicio necesitamos recombinar cerca de un millón de pares electrón-hueco. Esto es debido a que cuando un electrón busca recombinarse en un semiconductor de gap indirecto, además de liberar energía, necesita compensar esta diferencia de posición en  $k$ , lo cual ocurre mediante la transferencia de momentum del electrón a un fonón. Este proceso de tres cuerpos es bastante ineficiente y lento si se compara con una recombinación de gap directo, con lo que aumenta la probabilidad de que estos se recombinen por diferentes procesos no radiativos como

pueden ser recombinación Shockley-Read-Hall, también llamada recombinación asistida por trampas y recombinación Auger.

Muchas de estas ideas cambiaron con el descubrimiento de emisión de luz visible en el silicio poroso por Canham en la década de los 90's <sup>1</sup>. Esto fue posible llevando al silicio a escalas nanométricas, lo que permitió superar los límites intrínsecos de su estructura de bandas.

## 1.2 Luminiscencia en materiales basados en silicio

Actualmente, el silicio nanocristalino (Si-nc) embebido en matrices dieléctricas como óxido rico en silicio (SRO) y nitruro rico en silicio (SRN) es objeto de numerosos estudios debido a su capacidad de producir fotoluminiscencia intensa y estable <sup>2,3</sup>. Además, se ha demostrado que la emisión de luz puede ser modulada en un rango amplio de longitudes de onda con una alta eficiencia cuántica desde el infrarrojo hasta el ultravioleta cercano <sup>4-6</sup>.

Las propiedades ópticas del Si-nc son generalmente relacionadas con efectos de confinamiento cuántico y efectos producidos por las interfaces y defectos en las capas de óxido <sup>7-9</sup>, sin embargo, los mecanismos de emisión no han sido del todo comprobados, por lo que aún hace falta un entendimiento más profundo de estos.

### 1.2.1 Confinamiento cuántico en silicio

Los efectos asociados al confinamiento cuántico (CQ) se pueden presentar cuando las dimensiones del material se encuentran en un orden igual o menor al del radio del excitón de Bohr en al menos una de sus dimensiones, donde el diámetro mínimo requerido es diferente para cada material. Para el caso del silicio se logran efectos de CQ cuando el tamaño del cristal está por debajo de los 4.3 nm. En mecánica cuántica, se afirma que no es posible determinar con precisión y de manera simultánea algunos pares de variables físicas de un objeto, en este caso la posición y el momentum de un electrón. Esta idea es conocida como "Principio de incertidumbre", la cual fue postulada por Werner Karl Heisenberg en 1925 y puede ser descrita por la siguiente relación:

$$\Delta p \Delta x \geq h$$

Establece que  $\Delta p \Delta x \geq h$  donde  $\Delta p$  es la incertidumbre en conocer el momento de la partícula (momento igual a masa por velocidad),  $\Delta x$  es la incertidumbre en conocer la posición de la partícula y  $h$  es la constante de Planck ( $h=6.63 \times 10^{-34}$ Js).

Teniendo en mente este principio, al confinar un electrón a un volumen muy reducido, por ejemplo, un nanocrystal de silicio, se puede estimar con mucha precisión su posición, sin embargo, esto implica que ahora no tendremos certeza de su momentum, entonces  $\Delta x$  será muy pequeña, por lo que el valor de  $\Delta p$  se hará más grande. Como se puede observar en la figura 1.2, esta incertidumbre provoca un ensanchamiento en las funciones de onda asociadas al momentum de electrones y huecos, lo que produce un traslape entre ellas. Esto significa que ahora es posible tener una recombinación sin la asistencia de un fonón, en un proceso conocido como recombinación cuasi-directa, lo que incrementa significativamente las probabilidades de emitir un fotón.

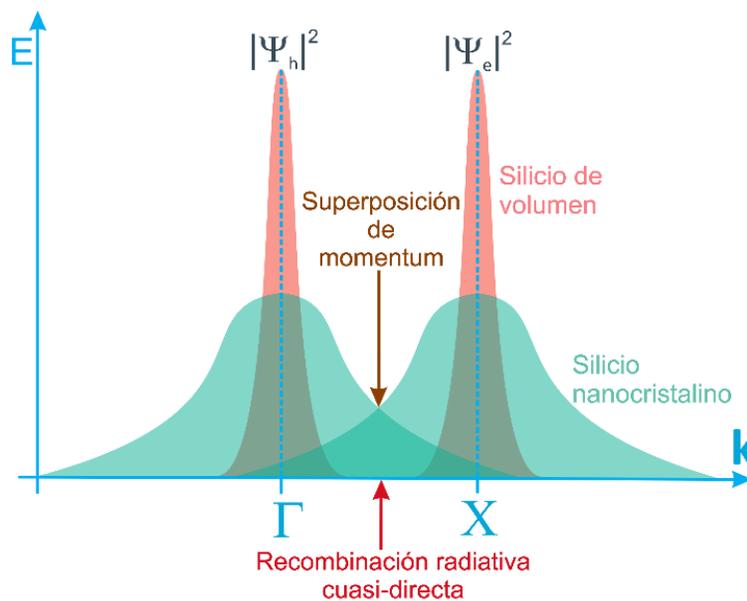
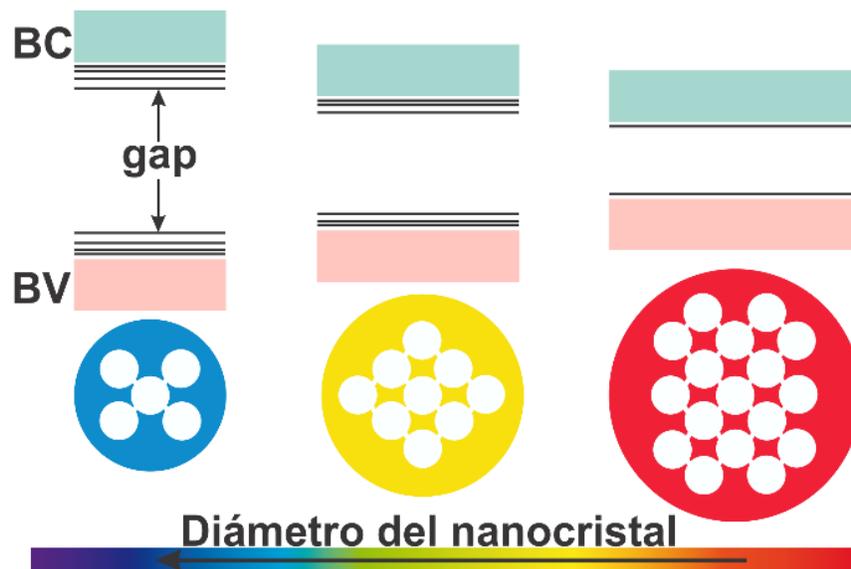


Figura 1.2. Funciones de onda de electrones y huecos para silicio de volumen y nanocrystalino.

Por otro lado, se observó otro fenómeno en el silicio poroso, y es que, según la energía de gap del silicio (1.1 eV) se tendría la emisión de fotones con una longitud de onda cercana a 1000 nm, la cual corresponde al espectro infrarrojo, sin embargo, en el silicio poroso se

observó la emisión intensa de luz de tono rojo-naranja. Esto también ocurre por los efectos del CQ, lo que significa que no solo podemos incrementar la eficiencia con la que el silicio emite luz, sino que, además, podemos modular la longitud de onda de la luz emitida. Actualmente, se ha demostrado que es posible modular la longitud de emisión desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, pasando por las diferentes longitudes del espectro visible. La longitud de emisión dependerá del diámetro del nanocrystal, como se muestra en la figura 1.3. Al reducir el diámetro del nanocrystal se produce una discretización de las bandas de energía del material provocando un aparente incremento en el gap lo cual produce un corrimiento en las longitudes de emisión en dirección a los colores azul-violeta. Se puede estimar el incremento del gap mediante la siguiente relación empírica <sup>10</sup>:

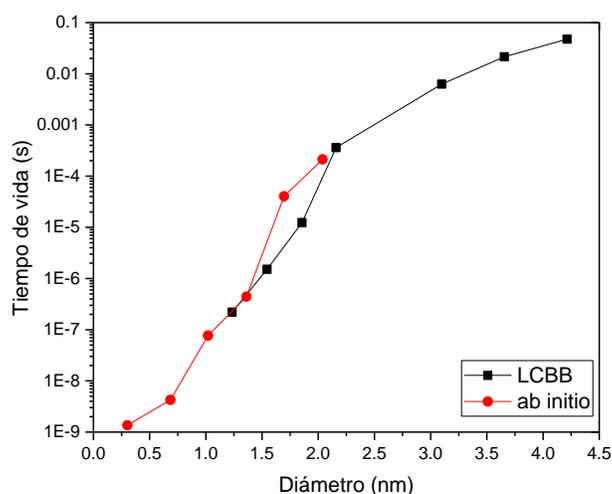
$$E = E_{gap}^{Si} + \frac{3.73}{d^{1.39}}$$



*Figura 1.3 Esquema de las energías del gap para nanocrystal de silicio de diferentes diámetros.*

Otro de los efectos del CQ es un cambio en los tiempos de vida medios de los portadores. En el silicio de volumen los portadores tienen tiempos de vida relativamente largos, del

orden de milisegundos. Sin embargo, al confinar los portadores en un volumen tan reducido estos se recombinarán en tiempos varios ordenes de magnitud más cortos, llegando a los micro o nanosegundos<sup>11</sup>. Se han propuesto diferentes modelos que relacionan los tiempos de vida de los portadores en Si-nc en función del diámetro. La siguiente figura presenta el carácter exponencial entre el tiempo de vida de los portadores y el diámetro del nanocrystal, según modelos obtenidos por LCBB (Linear Combination of Bulk Bands) y *ab initio* <sup>12</sup>.



*Figura 1.4 Tiempo de vida en relación con el diámetro según modelos obtenidos por LCBB y ab initio.*

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

eficiencia cuántica neta estará determinada por la distribución de nanocristales brillantes y oscuros.

#### 1.2.2 Emisión relacionada con defectos

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

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

##### 1.2.2.1 Centro deficiente de oxígeno

Este defecto se presenta como una deficiencia de oxígeno en la estructura del dióxido de silicio. La literatura comúnmente describe dos modelos de centros deficientes de oxígeno (ODC): vacancia neutra de oxígeno (NOV) ODC (I), y silicio coordinado doble ODC(II). La NOV representa uno de los defectos más comunes en dióxido de silicio donde en lugar de encontrar un enlace Si-O se forma un enlace  $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ . Defectos del tipo ODC (II) pueden ser formados a partir de un ODC (I), el cual deja un silicio con dos oxígenos y dos enlaces libres y es denotado como  $=\text{Si}\bullet\bullet$ .

Estos defectos son generalmente estudiados por espectroscopias como fotoluminiscencia y catodoluminiscencia, donde se les relaciona con la presencia de dos bandas de emisión principalmente. La primera banda se encuentra en los 4.4 eV y presenta tiempos de decaimiento cercanos a los 4 ns, la segunda banda se encuentra en los 2.7 eV con tiempos de decaimiento de 10 ms<sup>13</sup>. Por otro lado, se han relacionado estos defectos con bandas de absorción ubicadas en 5, 6.9 o 7.6 eV. Basados en lo anterior se han propuesto modelos de bandas de interconversión entre ODC (I) y ODC (II)<sup>13</sup>.

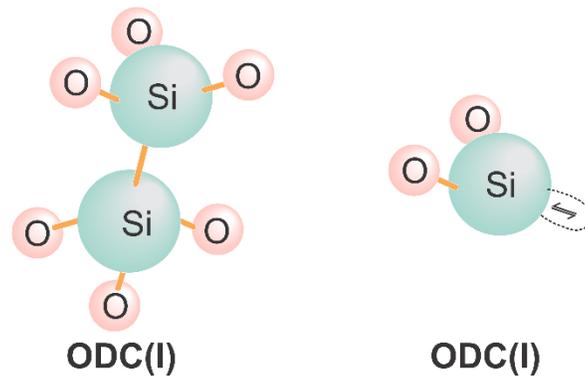


Figura 1.5 Modelos de estructuras de centros deficientes de oxígeno tipo ODC (I) y ODC(II).

#### 1.2.2.2 Non-bridging oxygen hole center (NBOHC)

Este defecto representa uno de los defectos intrínsecos más comunes en el dióxido de silicio, el cual corresponde a un enlace libre en el oxígeno ( $\equiv\text{Si-O}\bullet$ ). Este defecto es neutro eléctricamente y paramagnético. La forma más común de caracterizarlo es por medio de espectroscopías ópticas como fotoluminiscencia o cátodoluminiscencia y por técnicas más complejas como espectroscopia de resonancia paramagnética del electrón (EPR). Este defecto es generalmente relacionado con una banda de emisión cercana a los 650 nm, además, también se ha relacionado con bandas ópticas de absorción/excitación cerca de los 260 nm<sup>14</sup>. Algunos autores proponen que la formación de este defecto está relacionada con la ruptura y liberación de hidrógeno de un grupo silanol.

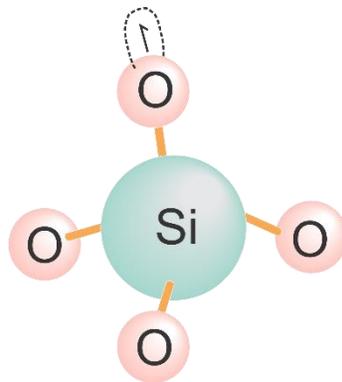


Figura 1.6 Modelo de la estructura de un defecto tipo NBOHC.

### 1.2.2.3 Excitón auto-atrapado (STE)

Este es un defecto de tipo transitorio, es decir con un tiempo de vida corto, el cual es creado por la combinación de la energía de excitación electrónica de pares de electrón-hueco y la interacción electrón-fonón. Este tipo de defectos es bastante común en materiales dieléctricos. Las bandas de emisión entre 2 y 3 eV (620-420 nm) han sido atribuidas a este defecto<sup>15</sup>. También, algunos autores atribuyen la banda de luminiscencia azul en dióxido de silicio a este defecto.

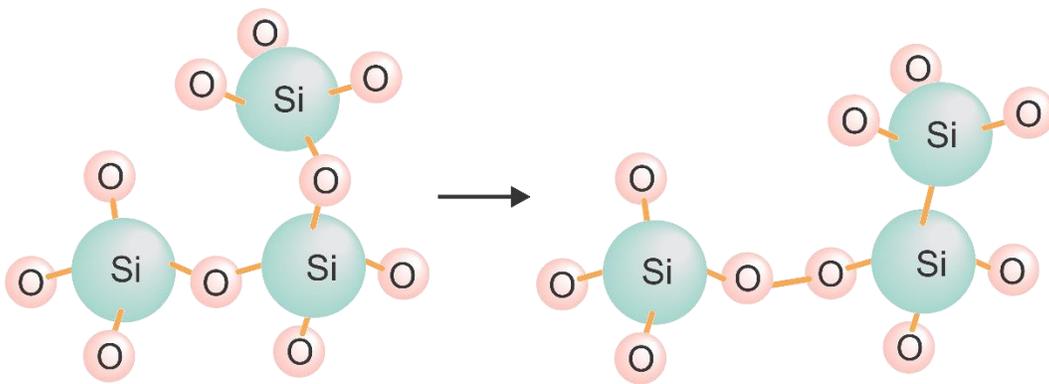
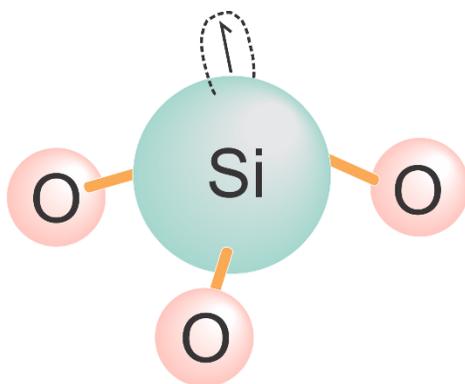


Figura 1.7 Modelo de la estructura de un defecto tipo STE y su posible proceso de formación.

### 1.2.2.4 Centro E'

Es un defecto de tipo paramagnético, el cual fue detectado por primera vez en los años 50's mediante EPR. El centro E' genérico ( $E'_\delta$ ) es básicamente un átomo de silicio enlazado con tres átomos de oxígeno que además de presentar un cuarto enlace libre también llamado "dangling bond", el cual puede ser denotado como  $\equiv\text{Si}\bullet$ . Estudios de EPR han demostrado que existen diferentes variantes de este defecto, las cuales son originadas por la posición que presenta respecto a sus vecinos. Debido a estas variantes se han relacionado diferentes bandas emisión a este defecto, las cuales se encuentran entre 2.7 y 3.7 eV (460 – 335 nm)<sup>16</sup>.



*Figura 1.8 Modelo de la estructura de un defecto tipo Centro E' genérico.*

### 1.3 Oxidocarburo de silicio

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

Actualmente, el SiOC es un material investigado ampliamente para diferentes aplicaciones, como una barrera de difusión, dieléctrico low-k y recientemente como material luminescente basado en silicio<sup>17-19</sup>. Adicionalmente, se ha mostrado que el SiOC puede ser empleado como un host (anfitrión) para alojar impurezas ópticamente activas, como es el caso de los iones de tierras raras<sup>20</sup>.

### 1.4 Dispositivos electroluminiscentes basados en silicio

Debido a las propiedades ópticas del Si-nc, se despertó el interés por desarrollar dispositivos electroluminiscentes (EL) basados en éste, siendo los primeros dispositivos basados en silicio poroso<sup>21</sup>. Sin embargo, uno de los grandes problemas al tratar de desarrollar dispositivos EL basados en Si-nc es que por lo general se encuentran inmersos en una matriz dieléctrica, además de la baja movilidad de portadores inherente a sistemas de confinamiento cuántico, lo que hace de la inyección tradicional de portadores poco eficiente, por lo que se requiere diferentes metodologías. A pesar de eso, se han reportado

diferentes sistemas de Si-nc electroluminiscentes con una inyección directa de portadores, principalmente estructuras tipo LEC (light emitting capacitors) y diodos tipo p-i-n <sup>22,23</sup>.

La estructura tipo capacitor emisor de luz o LEC es la estructura más simple para dispositivos electroluminiscentes, la cual básicamente consiste en depositar la capa activa sobre un sustrato conductor, generalmente silicio, para posteriormente depositar otra capa de material conductor, el cual en caso de haber usado silicio como sustrato necesariamente tiene que ser transparente, estos pueden ser películas metálicas de pocos nanómetros de espesor, películas de polisilicio n+ y películas de óxidos conductores transparentes<sup>24-26</sup>, siendo las más empleadas AZO (óxido de zinc dopado con aluminio), FTO (óxido de estaño dopado con flúor) e ITO (óxido de indio-estaño).

### 1.5 Objetivos y estructura de la tesis

Para el trabajo de tesis titulado “Preparación y caracterización de películas de oxcarburo de silicio para dispositivos electroluminiscentes” se plantea el siguiente objetivo central: Obtener películas de oxcarburo de silicio depositadas por la técnica de HWCVD y analizar sus propiedades para su posible uso en el desarrollo de estructuras electroluminiscentes.

Los objetivos particulares de este trabajo son:

- Obtener películas de oxcarburo de silicio usando MMS y TEOS como precursores y optimizar los parámetros de depósito que muestren la mayor emisión de luz posible.
- Caracterización óptica, estructural y composicional de las películas.
- Realizar diferentes tratamientos térmicos y analizar los cambios en las propiedades de las películas.
- Desarrollo del proceso tecnológico para la implementación de un dispositivo electroluminiscente basado en las películas de oxcarburo de silicio.
- Caracterización óptica y eléctrica de los dispositivos implementados.

Este trabajo de tesis está dividido en 6 capítulos principales y un capítulo final en el que se presentan las conclusiones.

**Capítulo 1:** Se presenta una introducción referente a la fotónica del silicio y los retos que presenta su implementación. También, se hace una descripción de los diferentes mecanismos que pueden producir emisión de luz en materiales basados en silicio.

**Capítulo 2:** Se mencionan diferentes técnicas que han sido empleadas para la obtención de silicio nanocristalino y oxicarbonuro de silicio. Posteriormente se describe la técnica de depósito químico en fase vapor (CVD) y en particular de la configuración de HWCVD, planteando la necesidad de encontrar alternativas al silano como precursor para la obtención de materiales basados en silicio.

**Capítulos 3 y 4:** En estos capítulos se describen los resultados obtenidos con MMS y TEOS de manera separada. En primer lugar, se describen los sistemas de depósito y los diferentes parámetros empleados. Posteriormente se presentan los resultados de las diferentes caracterizaciones de las muestras con y sin TT.

**Capítulo 5:** Se hace una discusión general de los posibles mecanismos de emisión para las películas obtenidas con ambos precursores con base a los resultados obtenidos.

**Capítulo 6:** Se describe el proceso de implementación para estructuras electroluminiscentes y se presentan los resultados de las caracterizaciones de los dispositivos implementados con ambos precursores.

**Capítulo 7:** Finalmente se presentan las conclusiones obtenidas durante el desarrollo de este trabajo.

## Capítulo 2. Técnicas experimentales

### 2.1 Métodos de obtención de silicio nanoestructurado

Gran parte del conocimiento fundamental sobre la luminiscencia en materiales basados en silicio se obtuvo de las primeras investigaciones de Si-nc en la forma de silicio poroso, el cual es obtenido partiendo de obleas de silicio cristalino sometidas a un ataque electroquímico. La obtención de silicio poroso por este método consiste básicamente en aplicar una corriente eléctrica a la oblea de silicio sumergida en una solución electrolítica (metanol-HF). Este método es considerado top-down, es decir que parte de un silicio de gran volumen y por diferentes procesos físicos o químicos se reduce a una escala nanométrica. Algunas otras técnicas de obtención con un enfoque top-down (es decir partiendo de silicio en bulto) son: la molienda mecánica, ablación laser, ataques químicos, sonicación, entre otros<sup>27-29</sup>.

No obstante, el silicio poroso presenta una pobre estabilidad foto-química, lo que motivó la búsqueda de nuevas técnicas de obtención que permitieran tener un control en el tamaño de la partículas así como pasivar la superficie de éstas.

Un enfoque diferente utilizado para la obtención de Si-nc es el “bottom-up”, en el cual se parte de diferentes moléculas precursoras o iones de silicio, donde se busca una interacción física o química para así eventualmente lograr la formación de nanoclusters de silicio. Una de las técnicas más empleadas con este enfoque es la síntesis química, la cual permite obtener puntos cuánticos de silicio en una dispersión coloidal<sup>30</sup>. Esta técnica resulta ideal cuando se requiere la obtención de puntos cuánticos a bajas temperaturas y libres de soportes, sin embargo, resultan poco funcionales para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

Para este tipo de aplicaciones, la obtención de películas delgadas de Si-nc inmerso en matrices dieléctricas ha mostrado ser la mejor opción. Algunas de las técnicas más empleadas son: implantación iónica, sputtering y CVD, con las cuales es posible tener un control en el diámetro de las nanopartículas al controlar el exceso de silicio o mediante la formación de superredes alternando capas de diferente estequiometría<sup>31-33</sup>. Una de las limitantes de estas técnicas es la necesidad de realizar tratamientos térmicos posteriores al

depósito a temperaturas por arriba de los 1000 °C durante tiempos prolongados, a fin de inducir la formación de Si-nc.

Otras técnicas como CVD asistido por plasma (PECVD) y CVD asistido por filamento caliente (HWCVD) han presentado mucho interés en las investigaciones debido a su capacidad de obtener películas de alta calidad a bajas temperaturas de depósito y lograr la obtención de material micro y nano cristalino sin la necesidad de tratamientos térmicos posteriores al depósito<sup>34,35</sup>, lo cual permite usar prácticamente cualquier tipo de sustrato. Esto es de particular interés ya que ambas técnicas son ampliamente utilizadas en la industria. Por estas técnicas ha sido posible la obtención de películas de óxidos, nitruros y carburos de silicio con material nanocristalino embebido, destacando el uso de silano como principal precursor de átomos de silicio.

## 2.2 Métodos de obtención de SiOC

El oxycarburo de silicio ha sido obtenido por diferentes técnicas, donde en la década de los 50's se tienen los primeros reportes de la obtención de este material. Estos primeros trabajos consistían en la mezcla de polvos de silica con polvo de grafito, los cuales eran mezclados y sometidos a tratamientos térmicos a temperaturas de 1250 °C<sup>36</sup>.

Con la necesidad de la obtención de SiOC en forma de película delgada fueron propuestos otros métodos. Uno de los más empleados consiste en la obtención de películas de SiC amorfo hidrogenado, las cuales son sometidas posteriormente a procesos de oxidación a baja temperatura<sup>37</sup>. Sin embargo, bajo este esquema es difícil tener un control en los porcentajes de concentración de oxígeno y carbón, además de tener gradientes de concentración de oxígeno, estando éste en mayor cantidad cerca de la superficie.

Vasin et al. obtuvieron muestras con diferentes rangos de composición usando la técnica de RF- Sputtering reactivo<sup>38</sup>. Por otro lado, reportes previos muestran la obtención de películas de SiOC por la técnica de HW-CVD usando diferentes precursores de base orgánica como tetraetil ortosilicato (TEOS), MMS, vinil-silano, hexametildisilano, entre otros. Sin embargo, en estos depósitos no existe un control en el contenido de oxígeno en las

películas, ya que el oxígeno proviene de los precursores usados o está presente como contaminante en las cámaras de reacción<sup>39,40</sup>.

### 2.3 Necesidad de precursores alternativos al silano

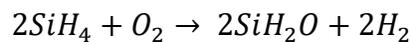
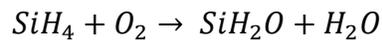
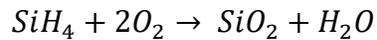
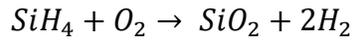
La industria de los semiconductores comenzó a usar silano en pequeñas cantidades en 1968. Durante este tiempo hubo muchos pequeños procesos de fabricación de silano en varias compañías de gases. Uno de los métodos de fabricación más empleados fue la preparación por lotes de triclorosilano o tetracloruro de silicio en un baño de sal de hidruro de litio y aluminio fundido. Como se trataba de un nuevo compuesto había mucha preocupación por la seguridad y algunos estudios sobre la densidad de llenado seguro en los primeros días limitaron a solo 1 kg. Sin embargo, se presentaron numerosos accidentes, principalmente incendios relacionados con la apertura de válvulas durante el transporte debido a las vibraciones y a la ausencia de una segunda válvula de salida.

El principal peligro de trabajar con silano es que se trata de un gas pirofórico, es decir que puede inflamarse espontáneamente al entrar en contacto con el aire. Comparado con otros gases pirofóricos, el silano es el que presenta por mucho la menor temperatura de autoignición. En la siguiente tabla se presentan temperaturas de autoignición para diferentes gases.

*Tabla 2.1 Temperaturas de autoignición para diferentes gases.*

<b>Gas</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
<b>Silano</b>	<-100
<b>Disilano</b>	-70
<b>Fosfina</b>	0
<b>Metilsilano</b>	130
<b>Diclorosilano</b>	136
<b>Butano</b>	288
<b>Acetileno</b>	305
<b>Hidrógeno</b>	400
<b>Propano</b>	450
<b>Metano</b>	537

La combustión en el silano se produce como efecto de una rápida oxidación exotérmica del gas y dependiendo de la cantidad de oxígeno disponible en el ambiente pueden darse procesos de oxidación completa e incompleta. A continuación, se describen algunas de las reacciones que pueden presentarse.



Por otro lado, se sabe que en las últimas dos décadas el número de víctimas y daños en accidentes relacionados con el silano es mayor que las relacionadas con todos los otros gases usados en la industria de la electrónica juntos, como son arsina, fosfina, hidrogeno, etc. Esto plantea la necesidad de buscar precursores alternos que permita el desarrollo de tecnologías basadas en silicio y reducir los riesgos de manera significativa.

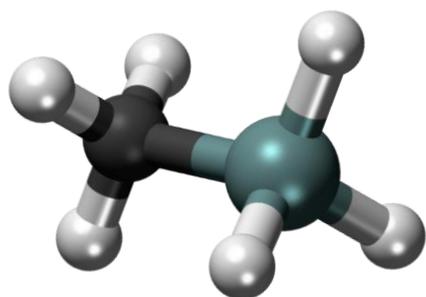
Algunos de los primeros precursores usados como alternativa al silano fueron compuestos como el diclorosilano y el triclorosilano <sup>41,42</sup>, los cuales presentan temperaturas de autoignición por arriba de los 100 °C. El uso de estos precursores implica la incorporación de cloro en las películas, aunque se ha reportado que la incorporación y subsecuente desorción de cloro favorece la formación de nanocristales<sup>43</sup>. Sin embargo, no hay una desorción completa del cloro, además, como subproducto de las reacciones se presenta la formación de HCl, el cual es altamente corrosivo y representa un daño potencial en la película depositada, así como en el sistema de depósito.

### 2.3.1 Compuestos metal-orgánicos como precursores alternativos

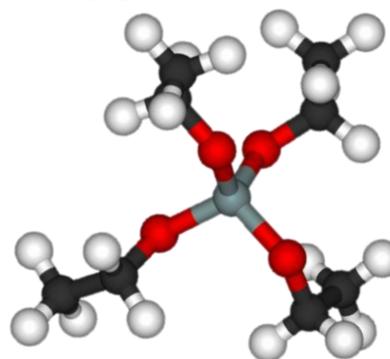
El uso de compuestos metal-orgánicos para depósitos por CVD surge como una alternativa que permite obtener una gran variedad de materiales funcionales basados en carbón, como son carburos-metálicos, óxidos metálicos dopados con carbón, nitruros metálicos dopados

con carbón entre otros. Este tipo de metales pueden ser clasificados como materiales híbridos orgánicos-inorgánicos. Estos materiales son generalmente amorfos y se encuentran en forma de aleación ternaria de algún metal. Debido a su composición, tanto MMS ( $\text{CH}_3\text{-SiH}_3$ ) y TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) se presentan como alternativas atractivas para la obtención de materiales basados en silicio/carbono. En la figura 2.1 se presenta la estructura molecular de ambos precursores.

**MMS**



**TEOS**



*Figura 2.1 estructura molecular del MMS y TEOS.*

Se han reportado trabajos de la obtención de películas de carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ) por la técnica de CVD usando MMS como precursor alternativo de átomos de silicio y carbón. Para diferentes configuraciones de CVD usando MMS como precursor se ha observado la necesidad de usar temperaturas por arriba de los  $900\text{ }^\circ\text{C}$  para el depósito o en su defecto realizar tratamientos térmicos posteriores para inducir la formación de  $\text{Si-nc}$  en las películas<sup>44,45</sup>. Hay diferentes reportes del depósito de  $\text{SiC}$  usando MMS como precursor por la técnica de HW-CVD, donde los autores presentan la formación de material cristalino a temperaturas de depósito de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>46,47</sup>. Como otra alternativa para la obtención de materiales basados en silicio en sistemas de CVD se ha usado TEOS, el cual en condiciones ambientales se encuentra en forma líquida y presenta las ventajas de ser económico y de fácil manejo. En reportes de su uso en sistemas de HW-CVD se describe la obtención de películas de oxycarburo de silicio para su aplicación como dieléctrico de low-k<sup>48</sup>.

#### 2.4 Deposito químico en fase vapor

El depósito químico en fase vapor (CVD) es un proceso versátil adecuado para la obtención de películas delgadas, polvos nanométricos, fibras y componentes monolíticos. La técnica de CVD nos permite trabajar con una gran cantidad de elementos metálicos y no metálicos, así como una gran cantidad de compuestos incluyendo carburos, nitruros, óxidos, intermetálicos entre otros. La técnica de CVD tiene importantes ventajas que lo hacen un proceso idóneo para el depósito de una gran variedad de materiales. Esta técnica es ampliamente utilizada en la industria, ya que presenta una alta razón de crecimiento, los equipos generalmente no requieren ultra alto vacío, además de costos competitivos.

La técnica de CVD puede definirse como el proceso de síntesis en el que los componentes reaccionan en fase vapor cerca o en la superficie de un sustrato para formar un depósito sólido. Existe un número considerable de reacciones químicas que pueden tener lugar en la técnica de CVD, las cuales incluyen:

- Descomposición térmica (pirólisis).
- Reducción.
- Oxidación.
- Hidrólisis.
- Carburación.
- Nitruración.

Estas reacciones pueden presentarse de forma independiente o combinada.

En la figura 2.2 es posible observar de manera general la secuencia de eventos que tienen lugar durante el depósito en los sistemas CVD, la cual consta de los siguientes pasos:

1. Los gases reactantes entran en la cámara del reactor y se difunden a lo largo de la capa límite.
2. Los gases entran en contacto con la superficie del sustrato y son adsorbidos en ésta.
3. Tienen lugar las reacciones químicas en fase heterogénea (vapor-sólido) en la superficie del sustrato.
4. Hay una desorción de los subproductos de la reacción.
5. Los subproductos son difundidos a través de la capa límite.

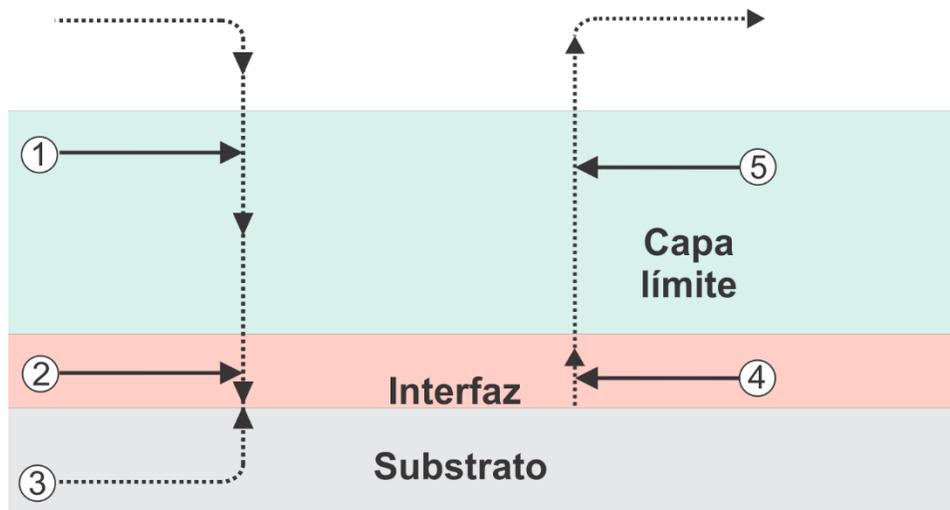


Figura 2.2 Secuencia de eventos presentados durante depósitos por la técnica de CVD.

En algunos casos, la reacción tiene lugar en fase homogénea (vapor-vapor) antes de llegar a la superficie del sustrato, lo cual sucede si existe una súper saturación de los gases reactivos. Bajo estas condiciones existe precipitación de partículas en forma de polvos finos, lo que provoca depósitos no uniformes estructuralmente, superficies rugosas y adhesión muy baja. Sin embargo, en algunos casos esta precipitación es usada en la producción de polvos nanométricos. En algunos casos las especies reactivas deben ser diluidas con algún otro gas para prevenir las reacciones en fase homogénea, las cuales producen precipitación de sólidos.

El efecto de la presión en el proceso de depósito es considerable, ya que a altas presiones el depósito tiene una difusión limitada. Esto se puede ver reflejado en que a bajas presiones los depósitos presentan mejor uniformidad y una cobertura más amplia.

Existen diferentes configuraciones de sistemas de CVD, los cuales pueden variar por las condiciones de operación o la forma en que se activan las reacciones. Entre las configuraciones más comunes están: presión atmosférica (APCVD), baja presión (LPCVD), metal-orgánico (MOCVD), activado por plasma (PECVD), asistido por filamento incandescente (HWCVD), entre otros.

## 2.5 HWCVD

La técnica de HWCVD, también conocida como Cat-CVD, básicamente consiste en la interacción de precursores gaseosos con la superficie de un filamento incandescente (W, Mo, Ta, C), donde por efectos catalíticos las moléculas de los materiales precursores se disocian, lo que da lugar a reacciones secundarias de estos productos generados entre el filamento y el sustrato, donde finalmente existirá una nucleación y adsorción de estos sobre la superficie del sustrato con lo que se genera el depósito de las películas. Existen diferentes parámetros de los que dependen la calidad y las propiedades del material, como son: diferentes gases precursores, flujos de los gases, temperatura del filamento, temperatura del sustrato, distancia sustrato-filamento, presión de la cámara y tiempos de depósito. En la figura 2.3 se presenta un diagrama del sistema.

La configuración de HWCVD ha demostrado tener ventajas sobre otras configuraciones de CVD. En primer lugar, se puede evitar daños inducidos por plasma o carga en los sustratos o en las películas (esto comparado con sistemas PECVD)<sup>49</sup>. Esta ventaja es efectiva para depositar películas de pasivación en semiconductores compuestos o dispositivos orgánicos. Otra de las ventajas es la facilidad para incrementar el área de depósito incrementando simplemente el área abarcada por el filamento, por lo cual esta técnica es fácilmente ajustable a una escala industrial<sup>50</sup>. Una ventaja importante es que la eficiencia en el uso de los gases precursores es mayor comparado con otras configuraciones de CVD, donde se sabe que la eficiencia es de 5 a 10 veces mayor que en PECVD<sup>51</sup>. Adicionalmente, al tratarse de un sistema de paredes frías, esta técnica nos permite trabajar a temperaturas de depósito bajas cercanas a la temperatura ambiente<sup>52</sup>, por lo cual es posible depositar sobre prácticamente cualquier tipo de sustrato, lo que lo hace idóneo para el desarrollo de tecnologías sobre sustratos flexibles. Finalmente, se ha demostrado que con esta técnica se pueden emplear precursores gaseosos, líquidos e incluso sólidos, con lo que la gama de materiales que es posible obtener es bastante amplia<sup>53,54</sup>.

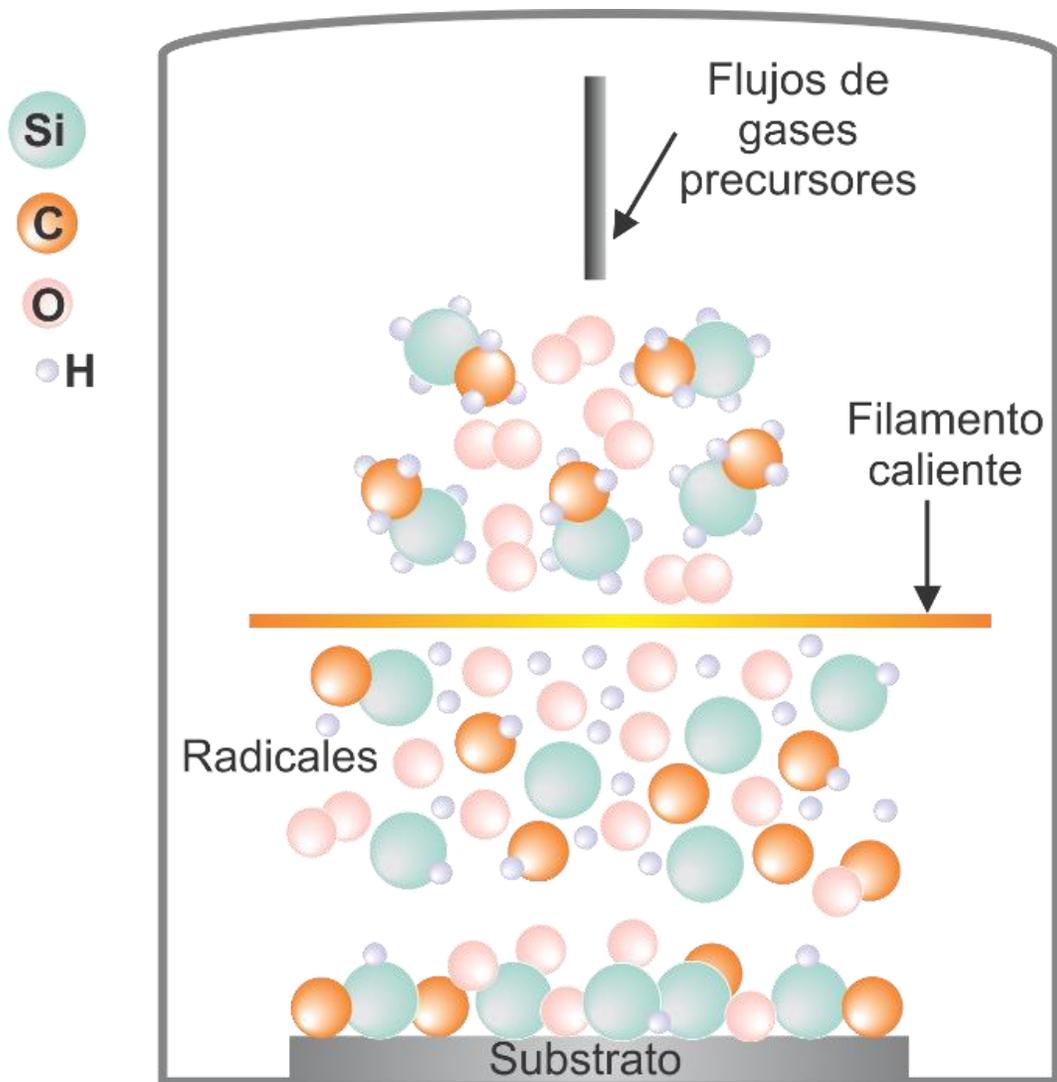


Figura 2.3 Diagrama esquemático de un sistema de HWCVD.

Dentro de esta técnica, la configuración conocida como O-Cat-CVD ha despertado gran interés en la investigación. Esta configuración es esencialmente idéntica a la del Cat-CVD convencional, pero con la característica de usar compuestos metal-orgánicos como precursores<sup>53</sup>. Usando estos precursores es posible obtener de manera directa diferentes materiales funcionales como carburos metálicos, óxidos y nitruros dopados con carbón, entre otros.

## 2.6 Desarrollo experimental

Se trabajó en depósito de películas de oxycarburo de silicio en el sistema HWCVD usando MMS y TEOS como precursores de base orgánica de átomos de silicio y carbón, buscando la obtención de parámetros con los cuales se pudiera lograr una emisión intensa en la región del visible en las películas. Para el uso de los diferentes precursores se emplearon dos sistemas de HWCVD ubicados en las instalaciones de la SEES-Cinvestav. El sistema utilizado para trabajar con MMS fue adquirido con la empresa Intercovamex, mientras que el sistema para trabajar con TEOS fue implementado como parte de la tesis doctoral del Dr. Srinivas Godavarthi.

Para caracterizar las muestras obtenidas con ambos precursores se hicieron mediciones principalmente de elipsometría, FTIR y fotoluminiscencia (PL). Adicionalmente en algunas muestras se realizaron mediciones de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva (EDS) excitación de fotoluminiscencia (PLE), fotoluminiscencia resulta en tiempo (TRPL) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Posteriormente, se realizaron depósitos de películas con ambos precursores bajo condiciones que mostraron una fotoluminiscencia intensa, esto con el fin de realizar diferentes tratamientos térmicos (TT) para observar sus efectos en la emisión de las películas, así como tener más elementos para tratar de elucidar los posibles mecanismos de emisión.

Finalmente se realizaron depósitos con ambos precursores para implementar dispositivos y realizar caracterizaciones ópticas y eléctricas, esto haciendo diferentes estructuras básicas reportadas en la literatura tipo capacitor MOS para la obtención de electroluminiscencia en las películas SiOC.

### 3. Películas de SiOC basadas en MMS

#### 3.1 Configuración experimental

##### 3.1.1 Descripción del sistema HWCVD usado

El sistema está constituido principalmente por un reactor hermético, el cual consta de una cámara de acero inoxidable. En su interior se encuentran las piezas que conforman la zona de reacción, las cuales son básicamente la línea de entrada de gases, postes de cobre que tienen la función de soporte y contacto para aplicar voltaje al filamento, un soporte para los sustratos con control digital de temperatura y un obturador. Este sistema cuenta con dos bombas de vacío, una primaria de tipo mecánica, la cual alcanza presiones de vacío en el rango de  $1 \times 10^{-2}$  torr y una secundaria de tipo turbo molecular, la cual alcanza un vacío máximo de  $4 \times 10^{-6}$  torr. Este sistema cuenta con la ventaja de contar con un sistema de control de presión mediante una válvula de mariposa controlada digitalmente, con la cual es posible fijar la presión de trabajo en un rango entre 0.01 a 10 torr. Finalmente, este sistema nos permite controlar el flujo de gases que entran en la cámara mediante flujómetros o controladores de flujo de masas. La temperatura del filamento es monitoreada durante todo el proceso mediante una cámara infrarroja (Marca Chino Modelo IR-AHS). En la figura 3.1 se presenta una imagen del sistema, así como un diagrama esquemático de la zona de reacción y un diagrama de flujos.

##### 3.1.2 Depósito de SiOC usando MMS

Para los depósitos se usaron MMS de 99.9% de pureza de la marca Sigma-Aldrich como precursor un filamento de Ta de 0.5 mm de diámetro. Durante los depósitos se mantuvieron fijos la temperatura del filamento en 1800 °C, la presión de cámara en 0.1 torr, la distancia filamento-sustrato en 5 cm y los tiempos de depósito en 30 minutos. Se probaron diferentes parámetros de depósito variando la temperatura de sustrato y los flujos de hidrógeno, oxígeno y MMS. Los depósitos se realizaron sobre sustratos de silicio tipo p, cobre y vidrio según lo requirieran las diferentes caracterizaciones.

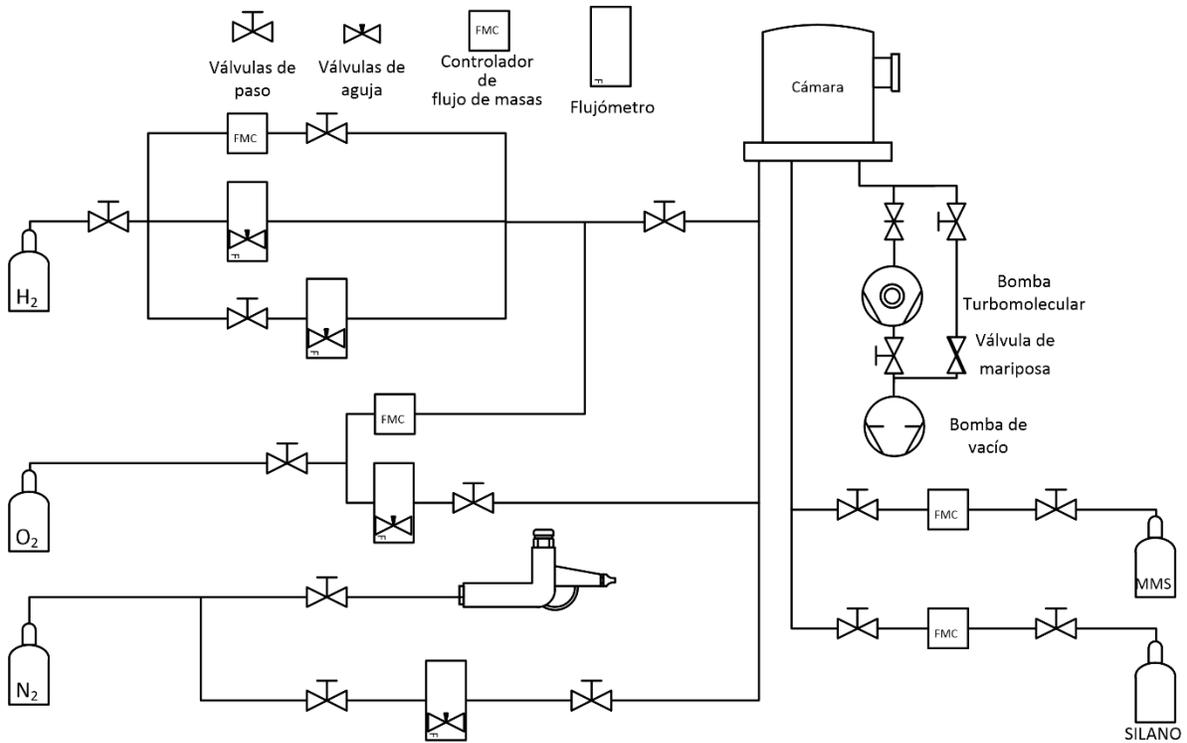
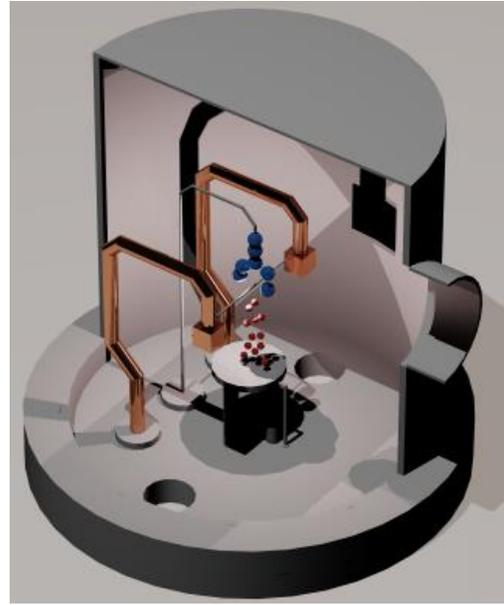


Figura 3.1 a) Sistema de HW- CVD empleado para los depósitos usando MMS. b) Diagrama esquemático de la zona de reacción en el interior de la cámara y c) diagrama de flujo de gases.

### 3.1.3 Tratamientos térmicos

Se realizaron tratamientos térmicos en las muestras obtenidas con diferentes atmósferas y diferentes temperaturas. En todas las muestras se realizaron los tratamientos por 30 minutos. En la tabla 3.1 se describe los parámetros usados.

*Tabla 3.1 Condiciones empleadas para los diferentes TT.*

<b>Atmósfera</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
<b>Nitrógeno</b>	600, 750, 900
<b>Oxígeno</b>	600, 750
<b>Hidrógeno</b>	300

Los tratamientos térmicos de oxígeno y nitrógeno se realizaron en un horno convencional de paredes calientes, el cual era precalentado a la temperatura deseada para posteriormente introducir las muestras. Al finalizar el tiempo de tratamiento se retiraban las muestras del centro del horno y se dejaba enfriar sobre el barco de cuarzo hasta alcanzar una temperatura cercana a la temperatura ambiente. Para los tratamientos en nitrógeno se usó éste de grado cromatográfico, mientras que para los tratamientos en oxígeno se usó una mezcla al 30% en nitrógeno. Los tratamientos en hidrógeno se realizaron en la cámara del HW-CVD, donde se generó un plasma haciendo pasar un flujo de 20 sccm de hidrógeno a través de un filamento de tungsteno a 2000 °C con una presión de cámara de 0.1 torr y una temperatura de sustrato de 300 °C.

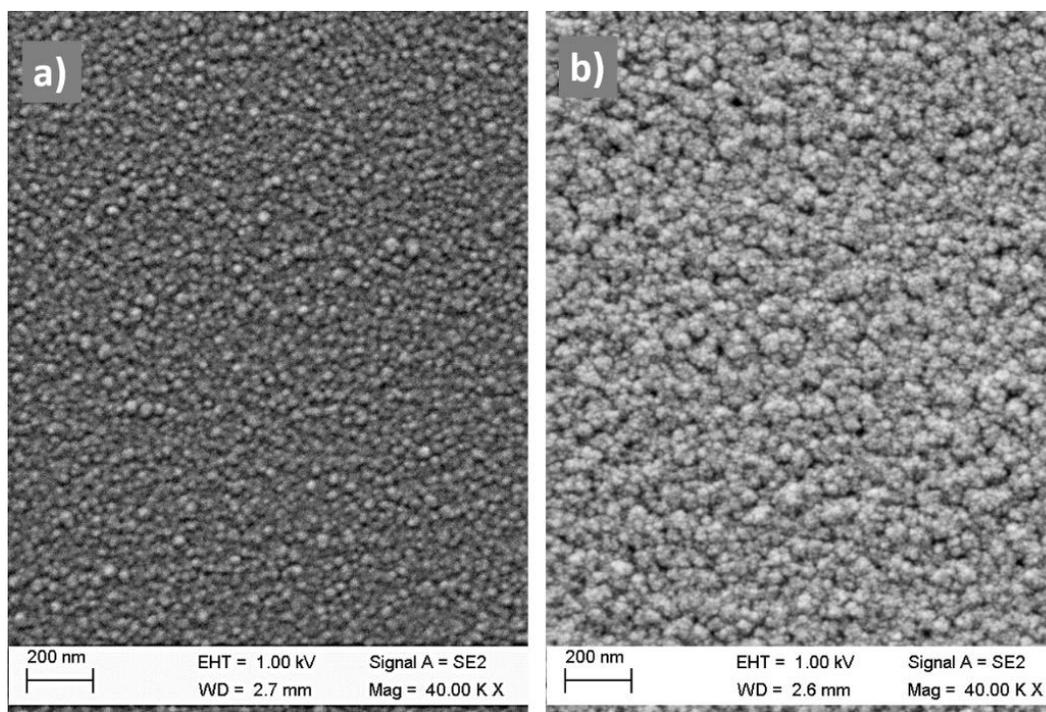
## 3.2 Resultados

### 3.2.1 Efecto del flujo de oxígeno

En una primera etapa, se realizaron variaciones en los parámetros de depósito buscando las condiciones que permitieran obtener películas delgadas de SiOC con una emisión intensa en el espectro visible. El primer parámetro que se varió para optimizar los depósitos fue el flujo de oxígeno. Esto debido a que al controlar la cantidad de oxígeno durante los depósitos se pueden obtener depósitos con una gran variedad de estequiometrías. Durante los depósitos se utilizó un filamento de tántalo de 0.5 mm de diámetro bajo la configuración

de sistema descrita previamente, donde se fijó la temperatura de filamento en 1800 °C, la presión de cámara en 0.1 torr y con un tiempo de depósito de 30 minutos. Los flujos usados durante los depósitos fueron de 3.0 y 10.0 sccm de MMS e hidrógeno respectivamente, mismo tiempo, se realizó una variación en la cantidad de oxígeno, usando flujos de 0, 0.25, 0.5 y 1.0 sccm. Se probó utilizar flujos de oxígeno por arriba de 1.0 sccm, sin embargo, bajo estas condiciones el tiempo de vida de los filamentos se reducía considerablemente durando solo entre 5 y 40 minutos, debido a una rápida oxidación y subsecuente degradación.

La figura 3.2 presenta imágenes SEM de muestras obtenidas sin flujo de oxígeno y con un flujo de 1.0 sccm. En las imágenes se puede observar que ambas muestras presentan una morfología granular, sin embargo, al incorporar el flujo de oxígeno durante los depósitos se observa un incremento en el tamaño de los granos, además de dar la apariencia de ser un material más rugoso y poroso.



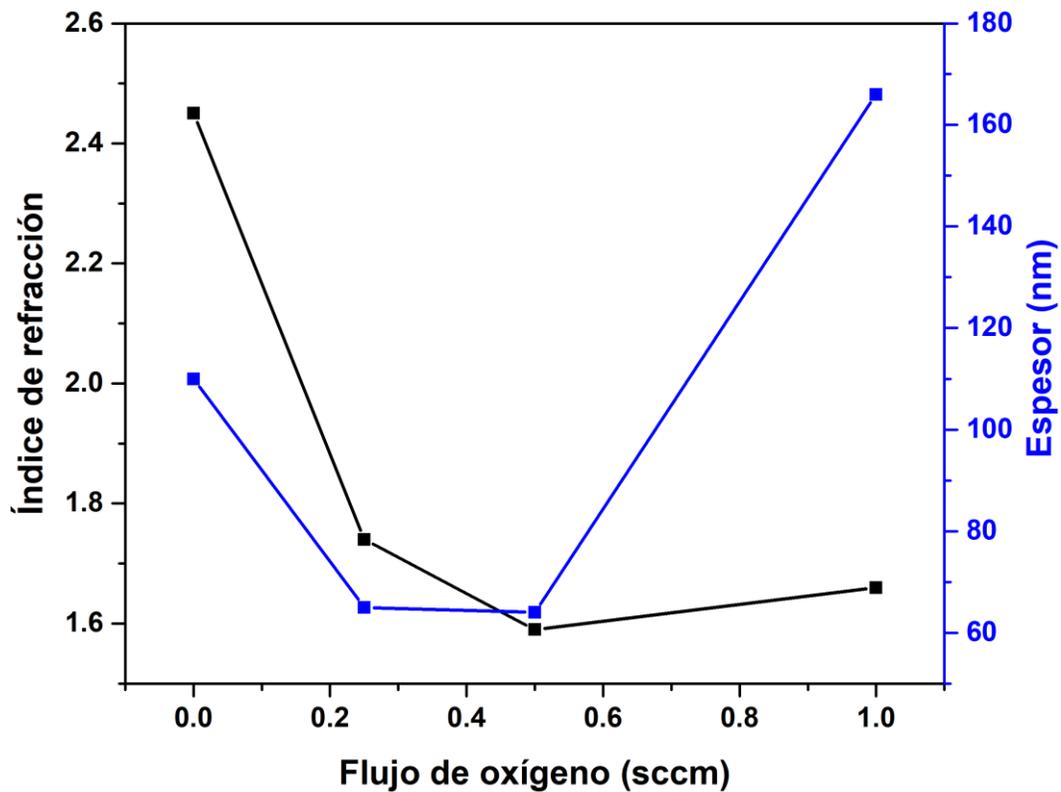
*Figura 3.2 Imágenes SEM de películas obtenidas a) sin flujo de oxígeno y b) con flujo de 1.0 sccm.*

Adicionalmente, se hizo un análisis composicional de las muestras por EDS. Para esta medición las muestras fueron depositadas sobre láminas de cobre, a fin de poder cuantificar la concentración de silicio adecuadamente. En la tabla 3.2 se muestran los resultados obtenidos. Se puede observar de esta tabla que cuando el flujo de oxígeno incrementa el contenido de carbón presente en las películas disminuye. También fue posible observar la incorporación de tántalo en las películas depositadas con 0.5 y 1.0 sccm de oxígeno, lo cual es debido a una degradación en el filamento al incrementar los flujos de oxígeno.

*Tabla 3.2 Composición elemental por EDS de muestras obtenidas a diferentes flujos de oxígeno.*

Flujo de oxígeno (sccm)	Composición elemental (% atómico)			
	Si	C	O	Ta
<b>0</b>	31	43	26	0
<b>0.25</b>	20	36	44	0
<b>0.5</b>	30	20	49	1
<b>1.0</b>	30	15	52	3

En la figura 3.3 se presentan los resultados de los índices de refracción y espesor obtenidos por elipsometría. De esta figura se puede observar una disminución del índice de refracción, partiendo de un valor del índice cercano al del carburo de silicio (2.45)<sup>55</sup>, hasta alcanzar un mínimo cercano al índice del dióxido de silicio (1.59), el cual se alcanza con un flujo de 0.5 sccm de oxígeno. Con un máximo flujo de oxígeno usado se observa un ligero incremento en el índice de refracción que puede estar relacionada con una incorporación de pentóxido de tántalo, el cual presenta un índice de refracción superior a 2.1<sup>56</sup>. El espesor de las películas presenta un comportamiento similar al descrito anteriormente para el índice de refracción, donde se alcanza un mínimo de 60 nm con flujos de 0.5 sccm de oxígeno y para flujos superiores hay un incremento en el espesor hasta los 160 nm. Este comportamiento, también pudiera estar relacionados con la incorporación de tántalo proveniente del filamento.



*Figura 3.3 Índice de refracción y espesores de muestras obtenidas a diferentes flujos de oxígeno. En todos los experimentos, se fijó la temperatura de filamento a 1800 °C, la presión de depósito en 0.1 torr y los flujos de MMS e hidrógeno en 3.0 y 10.0 sccm, respectivamente.*

En la figura 3.4 se presentan los espectros de transmitancia. UV-Vis en muestras depositadas sobre vidrio. De esta figura es posible ver una clara tendencia a aumentar la transmitancia a medida que se incrementa el contenido de oxígeno, llegando ésta a ser cercana al 95 % en gran parte del espectro. Al examinar las muestras a simple vista se observó que las muestras obtenidas sin flujo de oxígeno presentan una coloración amarilla-marrón, y a medida que se incrementa el flujo de oxígeno las muestras se tornan transparentes.

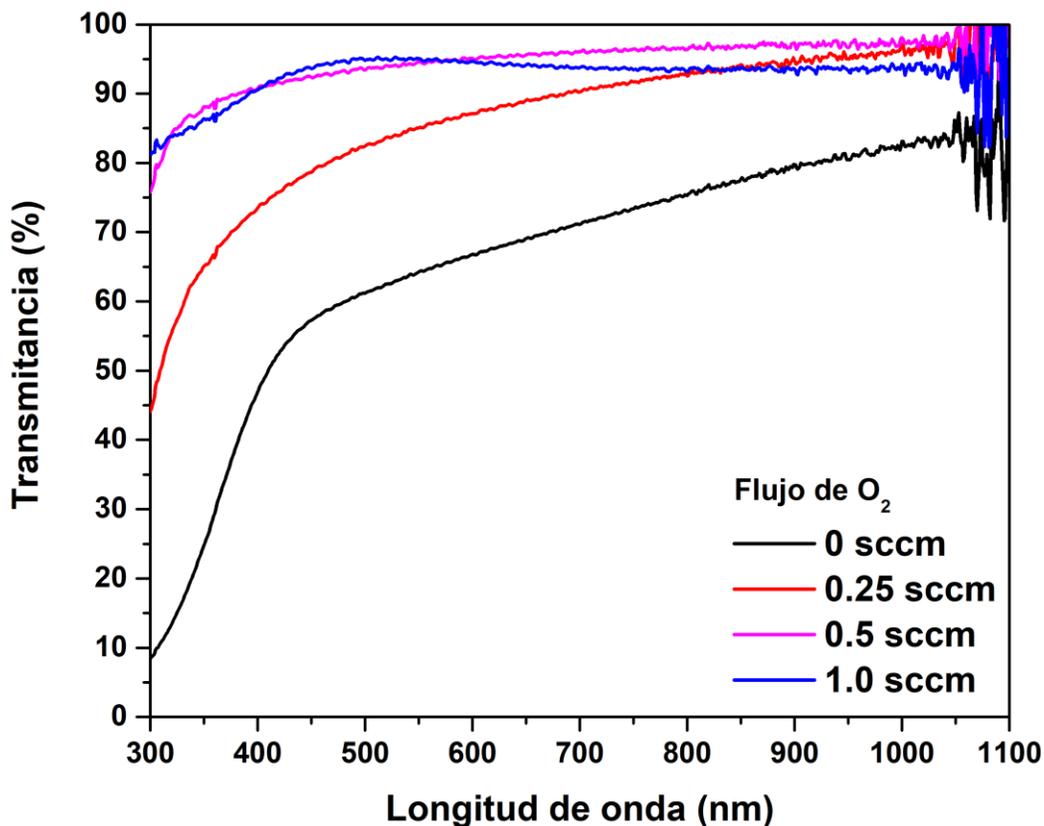


Figura 3.4 Espectros de transmitancia de muestras obtenidas a diferentes flujos de oxígeno.

En la figura 3.5 se muestran el gap óptico de las películas obtenido de los espectros de transmitancia mediante la relación de Tauc,  $(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g)$ , donde A es una constante,  $h\nu$  es la energía de la radiación y  $E_g$  es el ancho de la banda prohibida <sup>57</sup>. Se puede observar de esta figura que el gap del material incrementa al aumentar al incrementar el flujo de oxígeno, siendo de 3.1 eV para las muestras donde no fue usado oxígeno y 3.6 eV cuando se usó 0.25 sccm de oxígeno. Para el caso de las muestras obtenidas a 0.5 y 1.0 sccm no fue posible calcular el gap óptico debido a que éste salió del rango de medición, sin embargo, es claro que éste es mayor bajo estas condiciones de depósito. Este incremento en la transparencia y el gap es debido al cambio en la composición de las películas. Para el caso de películas de SiC obtenidas por CVD, se ha reportado un gap con valores entre 1.9 y 3.4 eV dependiendo de la concentración del carbono en las películas <sup>58</sup>, mientras que para películas de SiO<sub>x</sub> obtenidas por CVD el gap puede llegar a ser mayor a los 7 eV <sup>59</sup>.

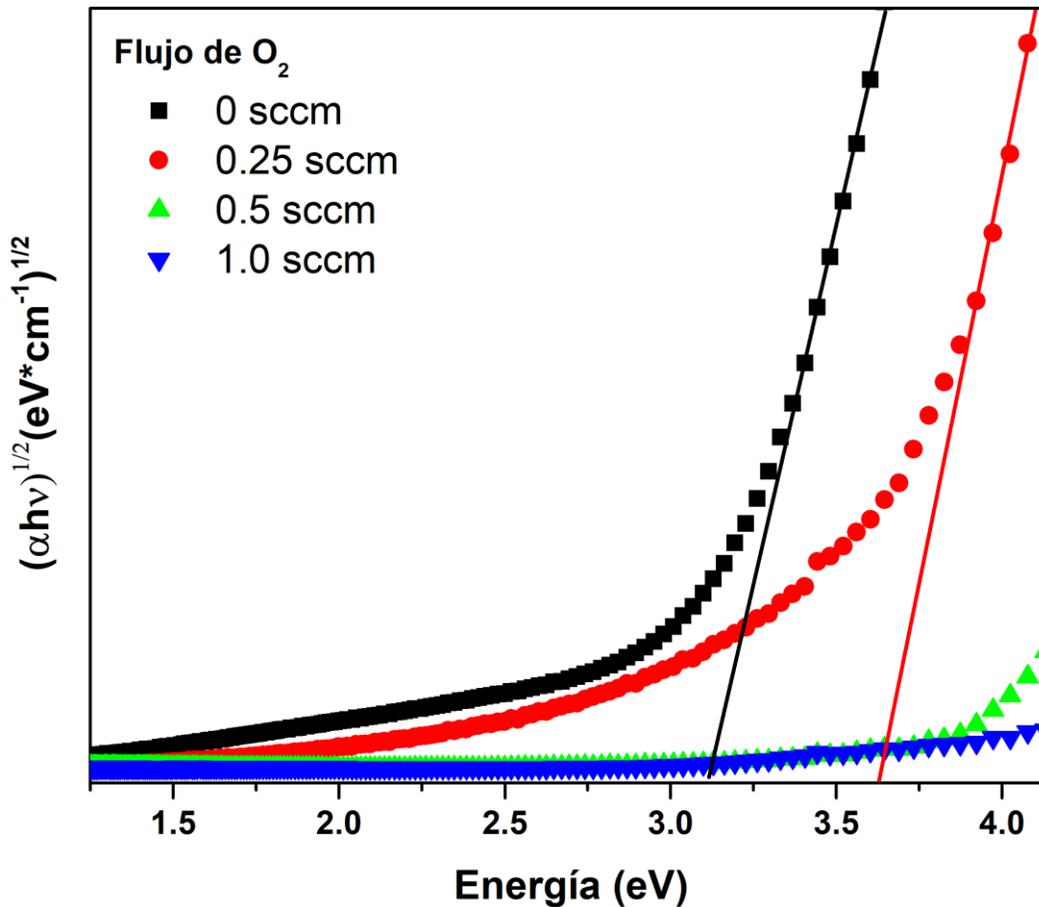


Figura 3.5 Graficas de Tauc obtenidas de los espectros de transmitancia.

En la figura 3.6 se presentan los espectros de fotoluminiscencia de muestras obtenidas a diferentes flujos de oxígeno. Las muestras obtenidas con flujos de oxígeno entre 0 y 0.5 sccm mostraron una intensidad de emisión muy baja (recuadro insertado), mientras que la muestra obtenida con un flujo de oxígeno de 1.0 sccm presentan una emisión intensa en una región amplia del espectro visible, la cual pudo observarse a simple vista bajo luz UV. El origen de esta luminiscencia puede corresponder a efectos de confinamiento cuántico debido a la formación de nanocristales embebidos en la matriz de SiOC<sup>60</sup>. Sin embargo, el confinamiento cuántico pudiera no ser el único efecto que induce la luminiscencia en las películas, también, ésta podría estar relacionada con defectos en la matriz de SiOC.

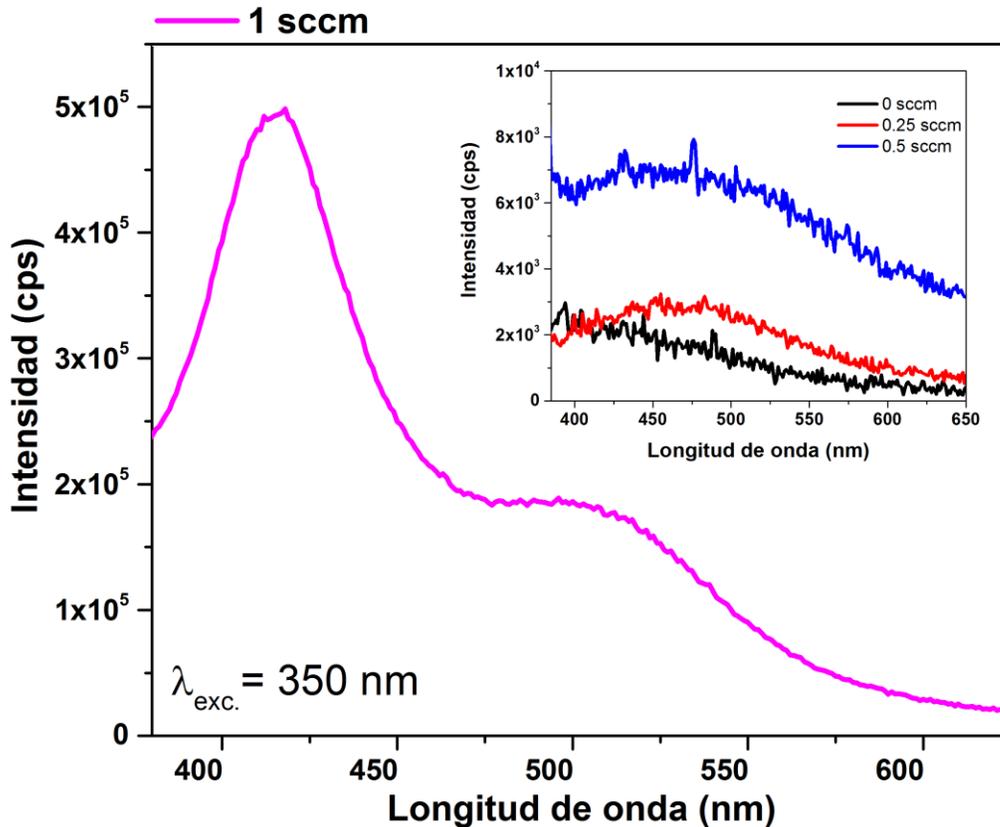
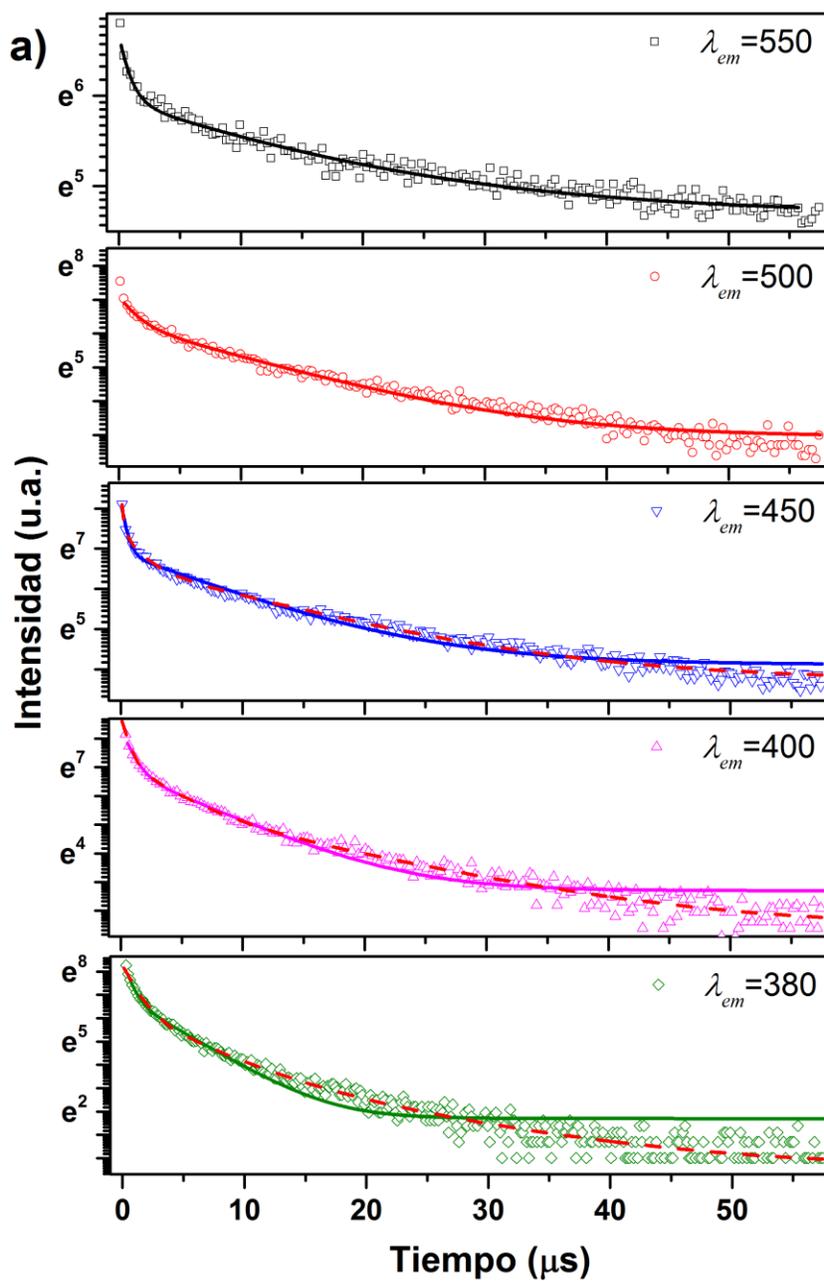


Figura 3.6 Espectro de fotoluminiscencia de la muestra obtenida con un flujo de oxígeno de 1.0 sccm. El recuadro insertado muestra los espectros de las muestras obtenidas con flujos bajos de oxígeno.

La banda de emisión más intensa en la región del azul-verde entre los 380 y 450 nm ha sido atribuida a defectos del tipo NOV, STE y centros  $E'_{\delta}$  <sup>8,16,61</sup>. Además, en materiales ricos en carbono-la formación de nanoclusters del carbono (C=C) puede producir luminiscencia en un rango amplio del espectro visible. También, la emisión azul puede ser atribuida a transiciones en defectos del tipo NOV relacionada con carbono ( $O_3 \equiv C-Si \equiv O_3$ ) <sup>62</sup>. Debido a que no existe una relación directa entre la intensidad de emisión con la contribución de algún efecto en específico, la interpretación del origen de la luminiscencia se vuelve complicada.

Para poder elucidar y entender el origen de la luminiscencia presente en las películas, se realizaron diferentes caracterizaciones complementarias a la PL. Se obtuvieron tiempos de vida media para diferentes longitudes de emisión mediante mediciones de PL resuelta en tiempo (TRPL). Las mediciones se realizaron utilizando un haz pulsado con una longitud de onda de 250 nm de pulsos  $\approx 1$  ns y una potencia de 1-2  $\mu$ J/pulso.



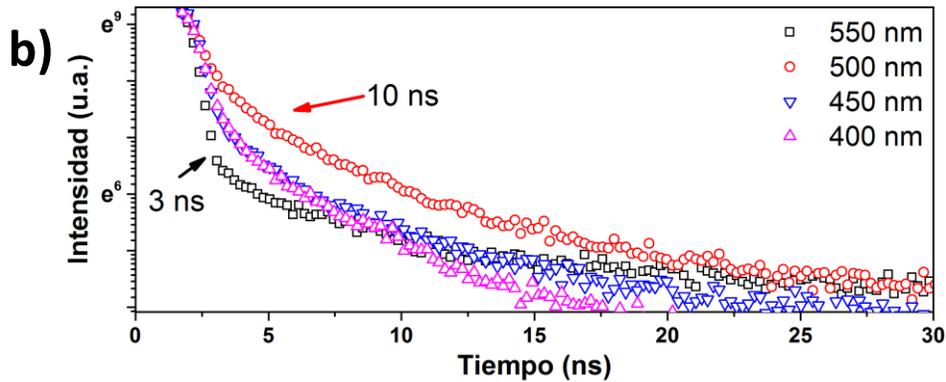


Figura 3.7 Mediciones de TRPL a diferentes longitudes de emisión en la muestra obtenida con un flujo de 1.0 sccm de oxígeno tomadas en el rango de a) microsegundos y b) nanosegundos.

La figura 3.7 a) muestra las mediciones de TRPL en el rango de microsegundos con una resolución de 50 ns sobre la muestra obtenida con un flujo de oxígeno de 1.0 sccm. Se pueden distinguir diferentes componentes en los tiempos de vida: los tiempos de vida cortos en el orden de nanosegundos y los tiempos de vida largos en el orden de microsegundos. Los diferentes tiempos de vida fueron obtenidos mediante una curva de ajuste con la siguiente función exponencial:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n I_i e^{-t/\tau_i}$$

donde  $I_i$  y  $\tau_i$  son las amplitudes normalizadas de las componentes y las constantes de tiempo, respectivamente. La presencia de diferentes efectos relacionados con la emisión es evidente al observar la diferencia entre la línea de ajuste y los datos experimentales. Para longitudes de emisión de 500 nm y mayores, la curva de ajuste considerando dos decaimientos exponenciales ( $n=2$ , línea sólida) resulta insuficiente, siendo necesario considerar al menos tres decaimientos exponenciales ( $n=3$ , línea punteada), lo cual es consistente con la abundancia de diferentes mecanismos de emisión. En la tabla 3.3 se presentan los tiempos de vida considerando tres exponenciales ( $n=3$ ).

Tabla 3.3 Tiempos de vida media obtenidos por TRPL a diferentes longitudes de emisión.

$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau_1$ ( $\mu s$ )	$\tau_2$ ( $\mu s$ )	$\tau_3$ ( $\mu s$ )	$\tau$ (ns)
<b>550</b>	0.3	2.7	22.7	6
<b>500</b>	0.1	0.7	10.0	6
<b>450</b>	0.1	1.0	8.3	10
<b>400</b>	0.3	2.1	7.6	3
<b>380</b>	0.6	2.6	7.2	-

Los tiempos de vida en el orden de microsegundos incrementan de 7.2  $\mu s$  para 380 nm a 22.7  $\mu s$  para 550 nm. Este incremento en los tiempos de vida al aumentar la longitud de emisión está en concordancia con los modelos descritos para confinamiento cuántico en nanocristales de silicio<sup>11,12</sup>. Las componentes de tiempo de fracciones de microsegundos mostradas en el ajuste exponencial podrían estar limitadas por la configuración de las mediciones en rango de microsegundos. Para obtener una mayor certeza en los valores de los tiempos se realizó una segunda medición en el rango de nanosegundos con pasos de tiempo de 0.2 ns. Los tiempos de vida mostrados entre 3 y 10 ns no presentan una tendencia en relación con la longitud de emisión. Estos tiempos de vida han sido atribuidos a diferentes defectos en la matriz de SiOC, principalmente centros deficientes de oxígeno, en particular NOV y centros E', los cuales se relacionan con tiempos de vida de 50 y 1 ns o menos<sup>63</sup>. También, se ha demostrado que defectos de tipo NOV relacionados con el carbono presentan tiempos de vida en este rango<sup>62</sup>, el cual puede contribuir con la emisión en la región del azul.

En la figura 3.8 se presentan los espectros de absorbanza Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) de muestras depositadas con diferentes flujos de oxígeno. Se puede observar claramente la transición en la composición de la película de SiC a SiOC al incrementar el flujo de oxígeno. En el espectro de la muestra obtenida sin flujo de oxígeno se observan una banda de absorción cerca de 790  $cm^{-1}$  correspondiente a enlaces Si-C<sup>64</sup>. Adicionalmente, es posible observar una banda amplia cerca de 1000  $cm^{-1}$  relacionada con la presencia de

enlaces Si-O-Si. Considerando que no existe un flujo adicional de oxígeno, esta banda puede ser originada por las condiciones de limpieza en la cámara o la pureza de los gases reactantes. En los espectros de las muestras obtenidas con flujo de oxígeno se observa la aparición de tres bandas de absorción cerca de 460, 800 y 1080  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los modos rocking, bending y stretching de enlaces Si-O-Si <sup>65</sup>. Adicionalmente, se observan otras bandas de absorción cerca de 900, y 1250  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a enlaces Si-OH y Si-CH<sub>n</sub> respectivamente <sup>17,66,67</sup>. La banda ubicada en 670  $\text{cm}^{-1}$  puede ser relacionada con óxido de tantalio <sup>68</sup>, como se observó en las mediciones de EDS. También, Los espectros presenta en un hombro cerca de 1100  $\text{cm}^{-1}$  el cual está relacionado con enlaces Si-O-C <sup>69</sup>.

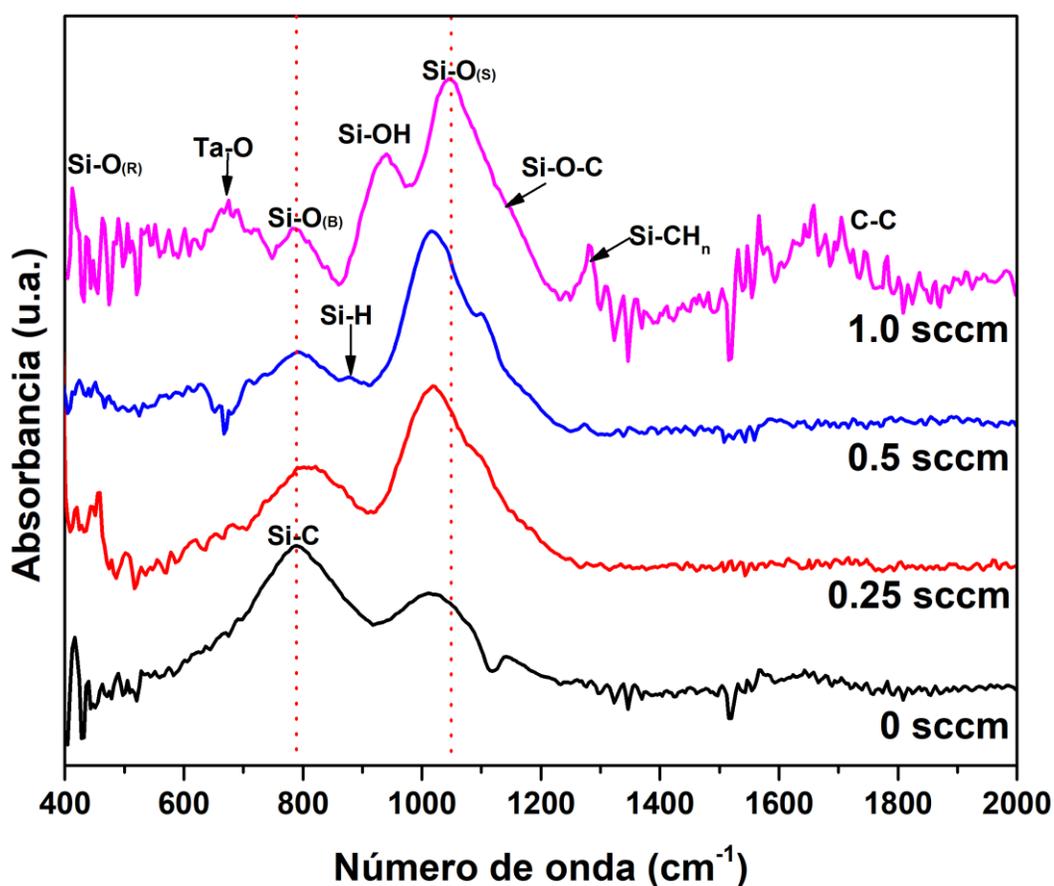


Figura 3.8 Espectros FTIR de muestras depositadas a 200 °C con diferentes flujos de oxígeno.

Por otro lado, la banda de absorción relacionada con el modo stretching de Si-O-Si presenta un corrimiento en su valor de 1006 a 1040  $\text{cm}^{-1}$  cuando el flujo de oxígeno incrementa de 0

a 1.0 sccm. Diversos autores han relacionado la posición de esta banda de absorción con la estequiometría en películas de  $\text{SiO}_x$ , donde valores menores a  $1080 \text{ cm}^{-1}$  indican una deficiencia de oxígeno, la cual sugiere la presencia de centros deficientes de oxígeno los cuales están relacionados con diferentes centros de emisión en las películas <sup>70</sup>.

### 3.2.2 Efecto de la temperatura de sustrato

Posterior a la variación de flujos de oxígeno, se realizó una variación en la temperatura de sustrato a fin de observar sus efectos en la emisión y ver si era posible incrementar la intensidad de ésta. Para esta serie de experimentos se fijaron los flujos en 3.0, 10.0 y 1.0 para  $\text{MMS}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  respectivamente a una presión de cámara de 0.1 torr, mientras que la temperatura de sustrato se varió en 50, 200 y 300 °C.

En la figura 3.9 se muestran imágenes SEM de muestras obtenidas a 200 y 300 °C. La morfología superficial es similar en ambos casos, sin embargo, la muestra obtenida a 300 °C presenta una superficie en apariencia con menor rugosidad y más compacta. Esto es debido a que a mayor temperatura de depósito los radicales que alcanzan la superficie del sustrato encuentran una mayor energía superficial, lo que permite una mejor difusión en el sustrato.

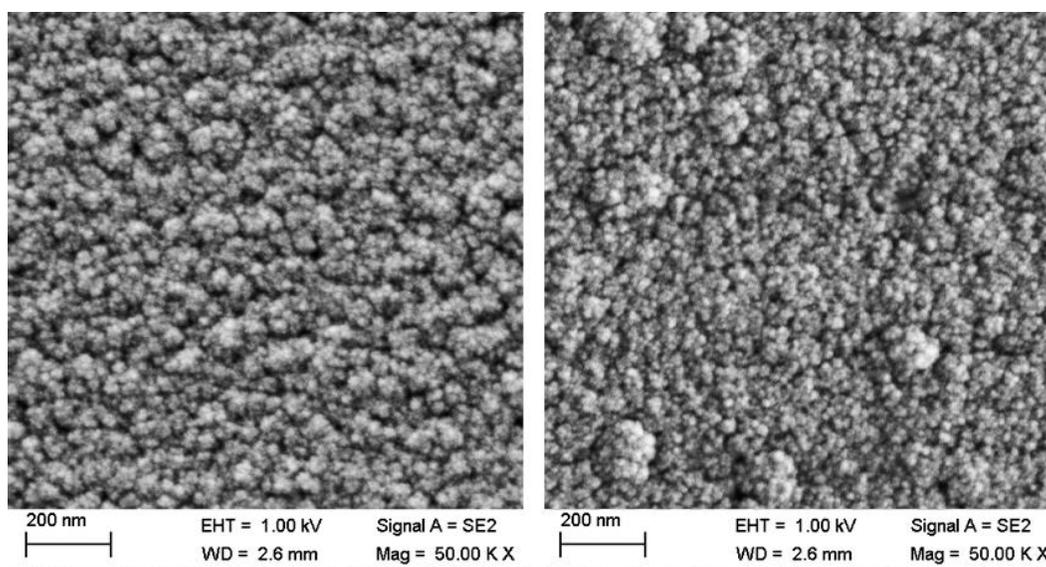
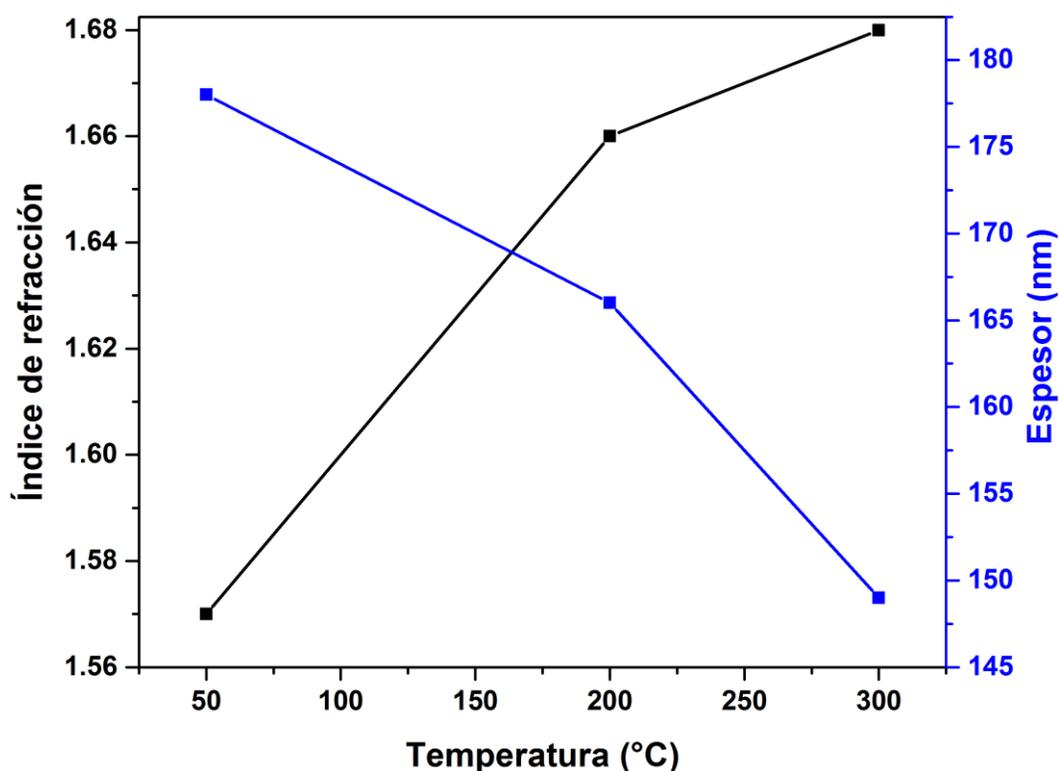


Figura 3.9 Imágenes SEM de muestras obtenidas a) 200 °C y b) 300°C.

En la figura 3.10 se presentan los resultados obtenidos mediante elipsometría. Podemos observar que existe una tendencia a disminuir significativamente el espesor de las películas a mayores temperaturas de depósito. Este comportamiento está relacionado con lo observado en las imágenes de SEM, ya que debido a la mayor energía superficial los radicales pueden desplazarse más por la superficie, lo que genera películas más delgadas y con menor rugosidad. Por otro lado, Es posible observar una disminución en el índice de refracción a mayores temperaturas de depósito. Esta disminución podría estar relacionada con un cambio en la composición de las películas, o bien, podría estar relacionado con una disminución en la porosidad de las películas. Diversos autores han reportado este comportamiento para silicio poroso, donde ha sido posible variar el índice de refracción entre 1.1 (valor cercano al del aire ) y 3.5 (valor cercano al del silicio en bulto) al disminuir el porcentaje de porosidad <sup>71</sup>.



*Figura 3.10 Índice de refracción y espesores de muestras obtenidas a diferentes temperaturas de sustrato. Se fijaron los flujos en 3.0, 10.0 y 1.0 para MMS, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, respectivamente.*

Se realizaron mediciones de fotoluminiscencia sobre las muestras depositadas a 300 °C a diferentes flujos de oxígeno, sin embargo, las muestras obtenidas a bajos flujos de oxígeno mostraron una emisión muy baja al igual que las obtenidas a 200 °C. De la misma forma, la muestra obtenida con un flujo de 1.0 sccm mostró la mayor intensidad de emisión. En la figura 3.11 se presentan los espectros de fotoluminiscencia de muestras obtenidas a diferentes temperaturas de sustrato. Ambas muestras obtenidas a 50 y 200 °C muestran un perfil de emisión muy similar, siendo la muestra obtenida a 200°C la que presenta una mayor intensidad de emisión. Se puede observar que la muestra obtenida a 300 °C presenta una intensidad de emisión cerca de un orden de magnitud menor a la obtenida a 200 °C. Por otro lado, los espectros muestran un corrimiento hacia el rojo a medida que se incrementa la temperatura de depósito.

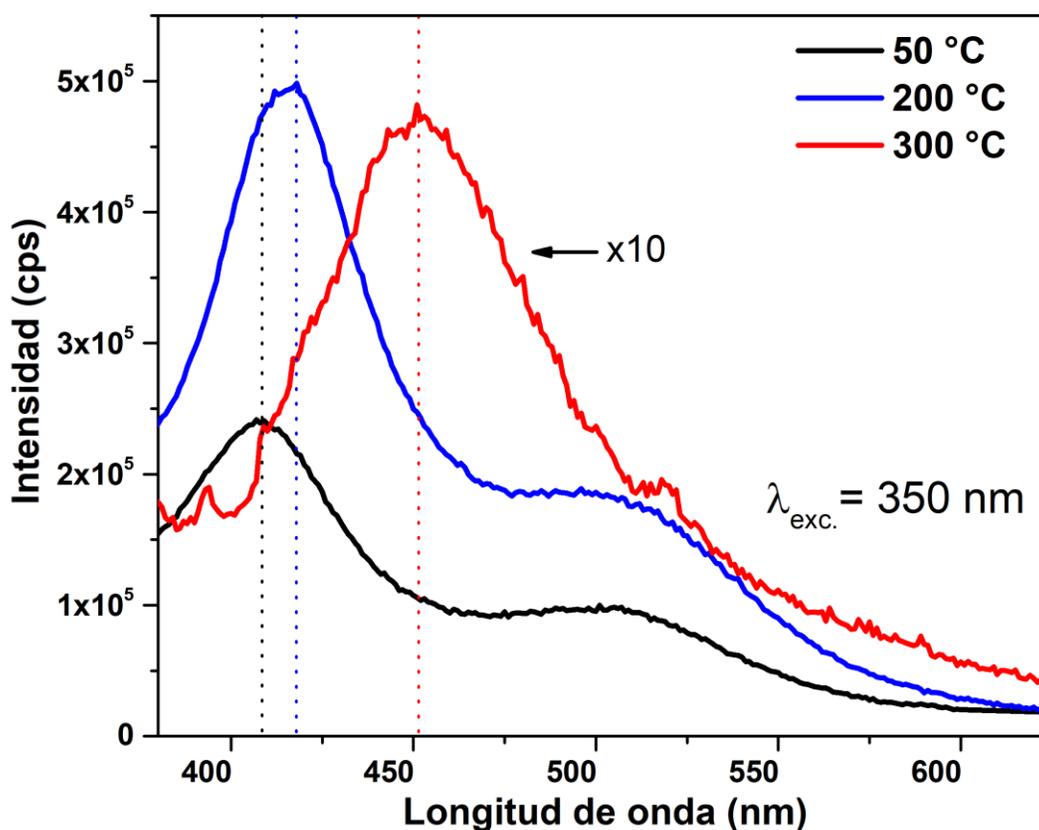


Figura 3.11 Espectros de fotoluminiscencia de muestras depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. Se fijaron la temperatura del filamento en 1,800 °C y los flujos en 10.0, 1.0, 3.0 sccm para H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y MMS, respectivamente.

Considerando una emisión relacionada a efectos de confinamiento cuántico, este corrimiento podría ser debido a la formación de nano cristales de mayor diámetro debido a la temperatura de sustrato, como sugiere la formación de clusters observada por SEM. Diversos autores han reportado un comportamiento similar para películas obtenidas por PECVD en un rango similar de temperatura de depósito en las que se observó un incremento en el diámetro de los nanocrsitaes <sup>72</sup>. Sin embargo, el confinamiento cuántico podría no ser el único efecto relacionado a estos cambios en la emisión, ya que estos podrían ser originados por la formación de diferentes tipos de defectos por efectos de la temperatura del depósito.

Para la muestra obtenida a 300 °C no fue posible obtener los tiempos de vida media de la emisión, ya que la intensidad de emisión no fue la suficiente para realizar las mediciones de TRPL. De manera complementaria se obtuvieron espectros de excitación de PL.

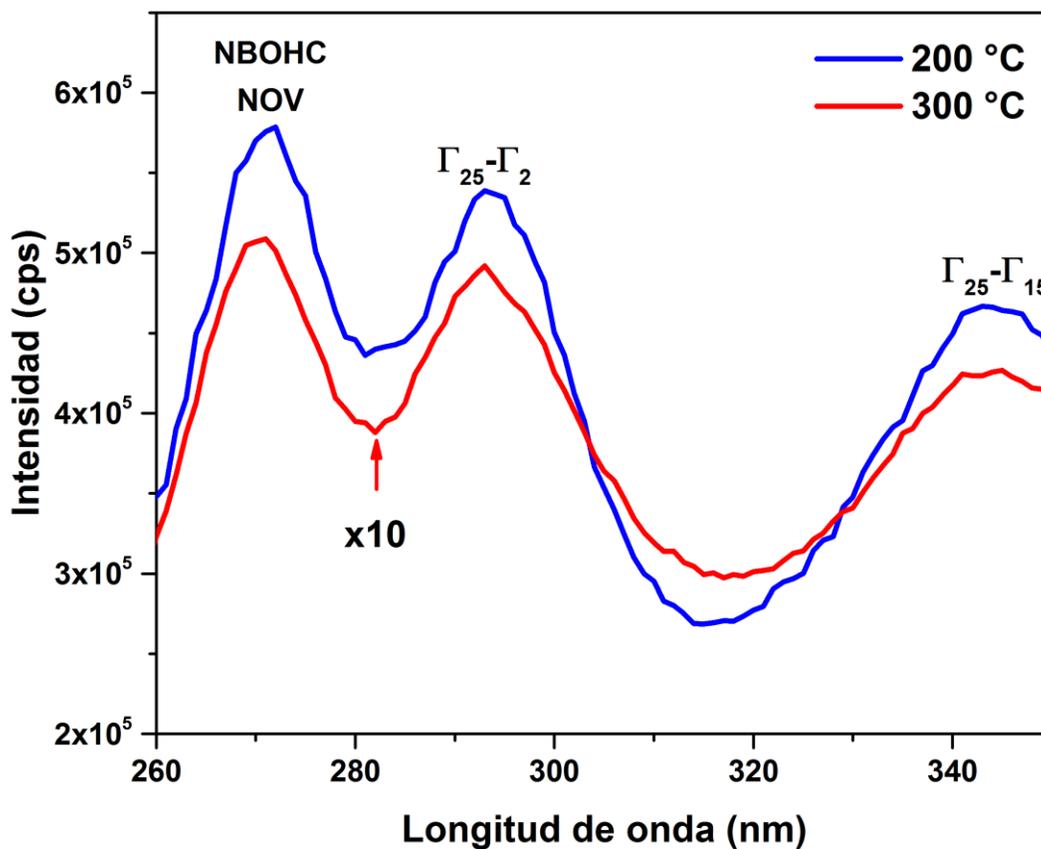


Figura 3.12 Espectros de excitación de muestras obtenidas con un flujo de oxígeno de 1.0 sccm a 200 y 300 °C.

La figura 3.12 presenta los espectros de excitación de las muestras obtenidas a 200 y 300 °C medidos en el máximo de emisión de PL, 420 nm y 452 nm, respectivamente. Se pueden observar diferentes bandas de excitación entre 260 y 350 nm. Las bandas de excitación cerca de 295 y 345 nm pueden ser relacionadas con transiciones ópticas directas, las cuales toman lugar en 295 y 365 nm para  $(\Gamma_{25}-\Gamma_{2'})$  y  $(\Gamma_{25}-\Gamma_{15})$  respectivamente <sup>57,73</sup>. La banda de excitación en 345 nm presenta un corrimiento respecto al valor esperado para la transición  $(\Gamma_{25}-\Gamma_{15})$  del silicio. Estas bandas de excitación y el corrimiento observado están relacionados con efectos de confinamiento cuántico debido a la presencia de nanocristales de silicio en la matriz de SiOC <sup>74</sup>. Por otro lado, la banda de excitación en 265 nm corresponde a diferentes defectos relacionados con centros deficientes de oxígeno, principalmente NBOHC y NOV <sup>75</sup>, los cuales son asociados con bandas de luminiscencia a 650 y 450 nm, respectivamente.

La figura 3.13 presenta los espectros de FTIR de muestras obtenidas a diferentes temperaturas de depósito con un flujo de oxígeno de 1.0 sccm. Los espectros presentan prácticamente las mismas bandas de absorción relacionadas a enlaces Si-O-Si, Si-H, Si-OH, Si-O-C, y Si-CH<sub>n</sub>, como se describió anteriormente. Sin embargo, a mayores temperaturas de depósito podemos ver un incremento en la intensidad de la banda 925 cm<sup>-1</sup> relacionada con enlaces Si-OH. El incremento en la intensidad de esta banda puede estar relacionado con la disminución en la intensidad de fotoluminiscencia, ya que, podría estar actuando como un pasivador de defectos radiativos, particularmente de enlaces libres de silicio u oxígeno <sup>76</sup>. También, se puede observar que al incrementar la temperatura de depósito existe un corrimiento de la banda stretching de Si-O-Si de 1037 a 1052 cm<sup>-1</sup>. Como sabemos, podemos relacionar el desplazamiento de esta banda con la presencia de centros deficientes de oxígeno, por lo que el corrimiento a un número de onda mayor podría significar una menor cantidad de estos, lo que también estaría relacionado con los cambios vistos en los espectros de emisión. Por otra parte, se observa un incremento en la intensidad de la banda de absorción cerca de 650 cm<sup>-1</sup>. Esta banda es atribuida a la formación de pentóxido de tántalo y su incremento puede estar relacionado con un aumento en la cantidad de enlaces Ta-O <sup>68</sup>.

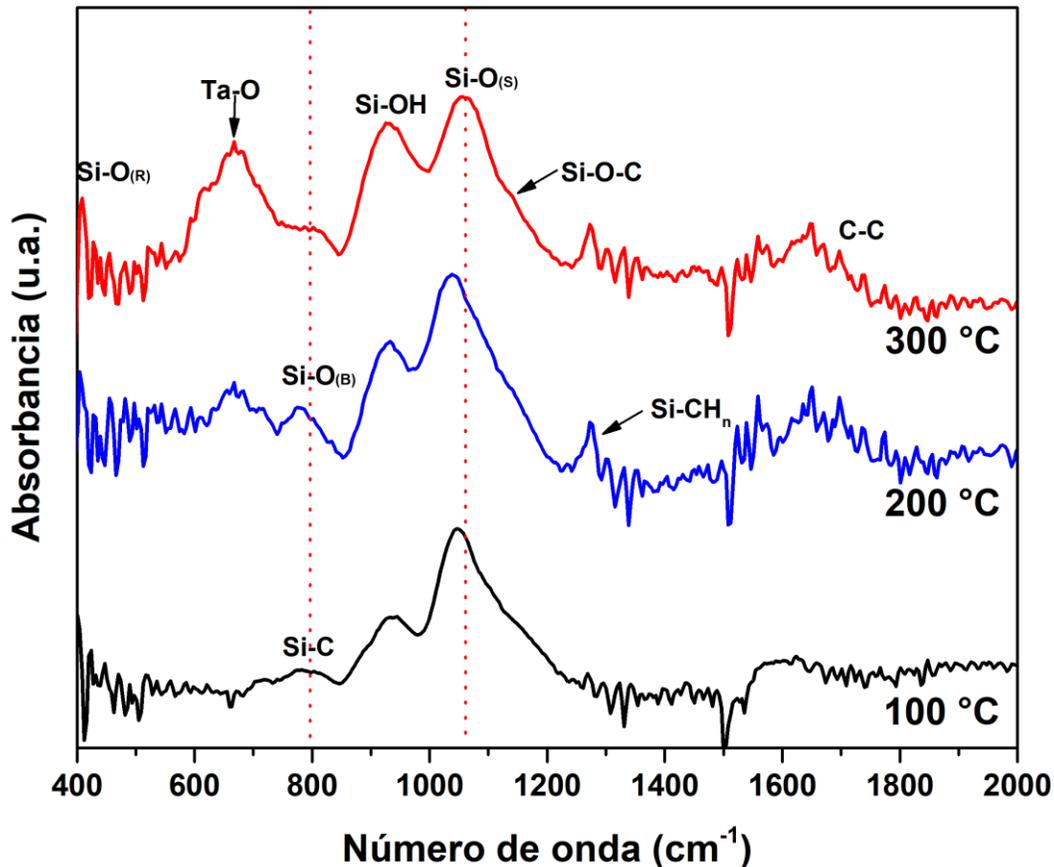


Figura 3.13 Espectros de FTIR de muestras depositadas a diferentes temperaturas de sustrato con un flujo de 1.0 sccm de oxígeno.

Se realizaron mediciones de XPS sobre las muestras obtenidas a 200 y 300 °C con un flujo de oxígeno de 1.0 sccm. En la figura 3.14 se muestran los espectros de alta resolución sobre la ventana de Si2p. Los estados de valencia del silicio son Si<sup>0</sup>, Si<sup>+1</sup>, Si<sup>+2</sup>, Si<sup>+3</sup>, y Si<sup>+4</sup>, los cuales pueden ser interpretados como cinco diferentes configuraciones en la matriz de SiOC como Si-Si<sub>4-n</sub>O<sub>n</sub> (n=0 – 4). Las energías relacionadas con estos estados de valencia se localizan en 99.7 eV, 100.6 eV, 101.6 eV, 102.7 eV y 103.8 eV, respectivamente <sup>77</sup>. Los espectros presentan contribuciones de los estados Si<sup>+1</sup>, Si<sup>+2</sup>, Si<sup>+3</sup>, con una mayor intensidad para el estado Si<sup>+3</sup>, lo que significa una presencia mayoritaria de subóxidos de silicio.

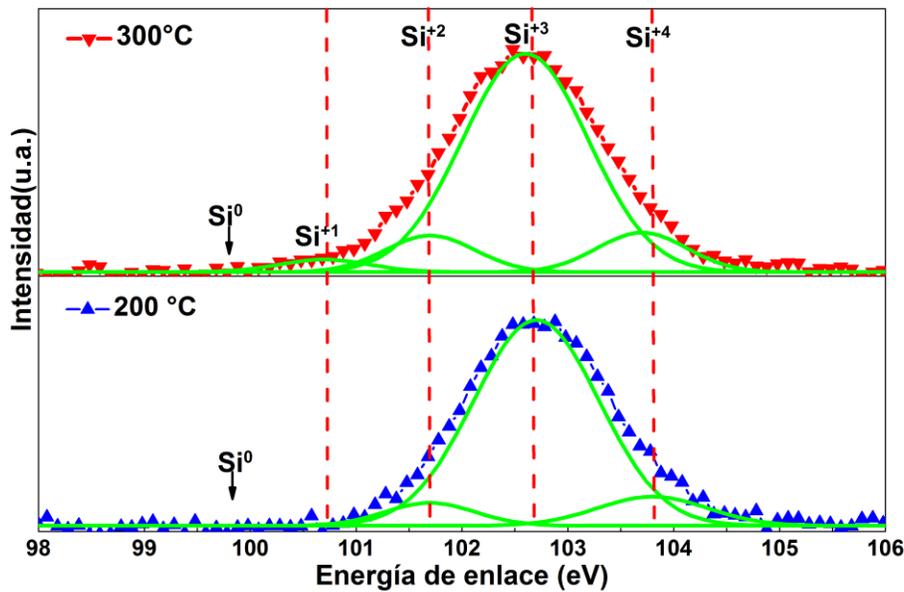


Figura 3.14 Espectros de XPS sobre la ventana de Si2p de muestras obtenidas a 200 y 300 °C.

Este resultado respalda la presencia de diferentes centros deficientes de oxígeno y su importancia en la emisión de luz por las películas. Estos estados también han sido atribuidos a la formación de diferentes configuraciones de SiOC, siendo SiOC<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y SiO<sub>3</sub>C para Si<sup>+1</sup>, Si<sup>+2</sup>, Si<sup>+3</sup>, respectivamente <sup>78</sup>. Por otra parte, los estados de Si<sup>0</sup>, Si<sup>+1</sup>, están directamente relacionados con la formación de enlaces Si-Si o Si-C <sup>79</sup>. La muestra obtenida a 300 °C presenta una contribución muy baja de estos estados, lo que podría ser un indicativo de la formación de material nanocristalino.

Hasta este punto, se propone que la emisión de las películas es producida por una combinación de efectos de confinamiento cuántico y defectos en la matriz de SiOC. Sin embargo, solo se tiene evidencia indirecta de la presencia de material nanocristalino en las películas. Para poder corroborar la formación de material cristalino se realizaron mediciones de XRD. En la figura 3.15 se presentan los patrones de difracción de muestras obtenidas a 200 y 300 °C con un flujo de 1.0 sccm de oxígeno. Los resultados muestran sólo una banda ancha relacionada con la presencia de material amorfo.

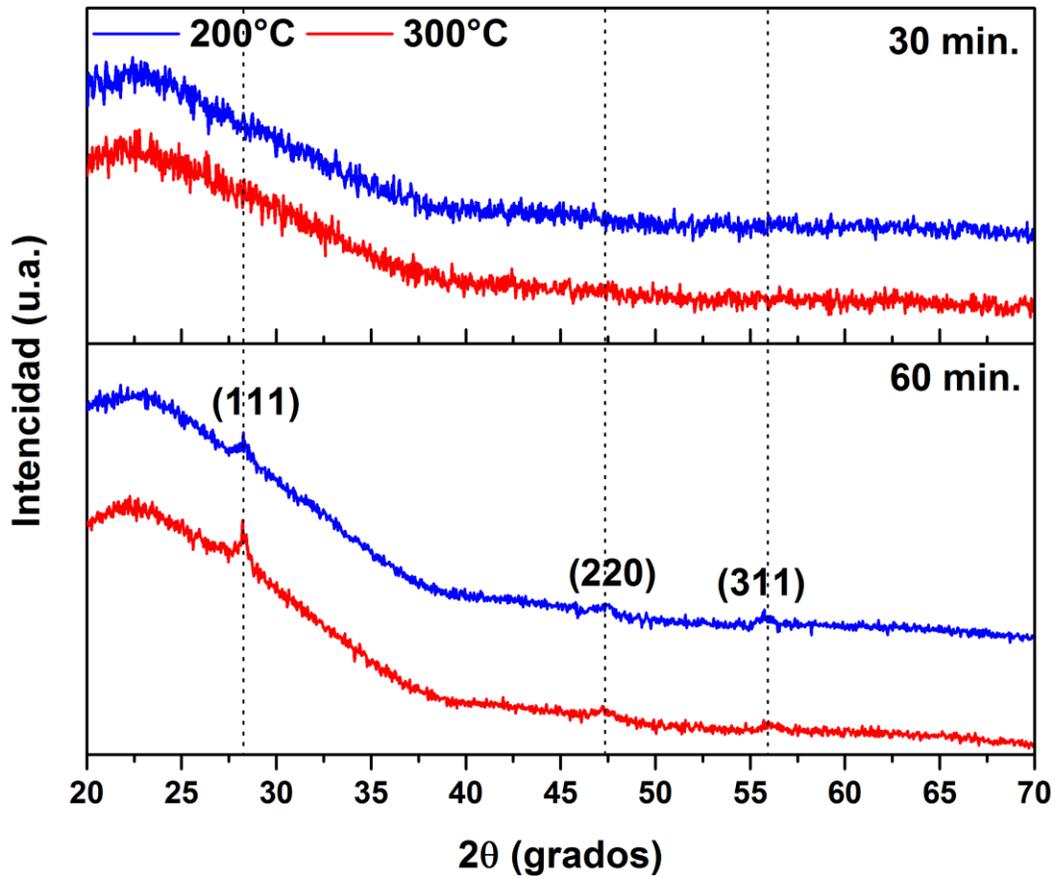


Figura 3.15 Patrones de XRD de muestras obtenidas a 200 y 300 °C con tiempos de 30 y 60 minutos.

Sin embargo, la ausencia de picos de difracción relacionados con una fase cristalina puede ser atribuida a una baja concentración de material nanocristalino y al espesor reducido en las películas, por lo cual la resolución del equipo de medición no alcanza a definirlos. Para descartar esto, se obtuvieron muestras bajo las mismas condiciones aumentando el tiempo de depósito a 60 minutos, a fin de incrementar el espesor de las películas. Bajo estas condiciones, los espesores obtenidos a 200 y 300 °C fueron de 326 y 289 nm, respectivamente. Los patrones de difracción muestran pico relacionados a la formación de nano cristales de silicio en la matriz. Podemos observar que los picos de la muestra obtenida las 300 °C son ligeramente más intensos, lo que podría indicar que bajo estas condiciones hay una mayor concentración de material nanocristalino. La intensidad de los picos de difracción no es suficiente para poder estimar el diámetro de los nano cristales por medio de métodos indirectos como la ecuación Sherrer.

### 3.2.3 Efecto del flujo de hidrógeno

En esta sección se analiza el efecto que tiene el flujo de hidrógeno durante los depósitos en las propiedades ópticas del material. Se realizó una variación en el flujo de hidrógeno entre 5.0 y 20.0 sccm usando las condiciones de depósito que mostraron una mayor intensidad de emisión como referencia, es decir un flujo de oxígeno de 1.0 sccm y una temperatura de depósito de 200 °C.

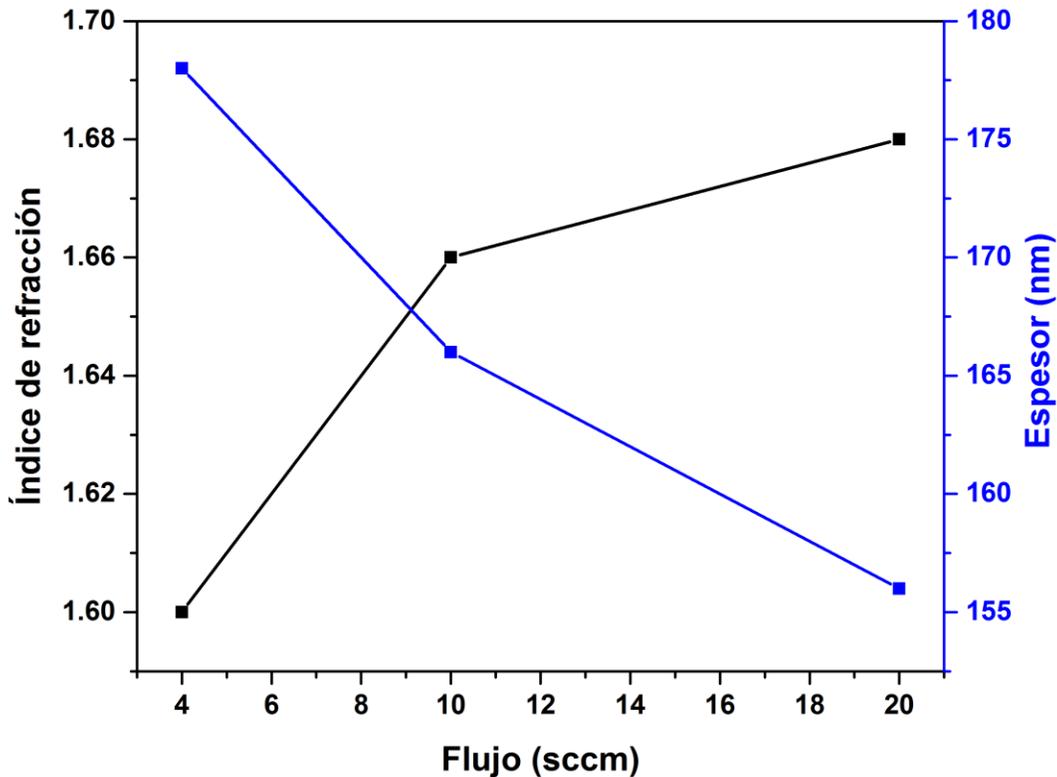


Figura 3.16 Índice de refracción y espesores de muestras obtenidas a diferentes flujos de hidrógeno. Con un flujo de oxígeno de 1.0 sccm y temperatura de sustrato de 200 °C.

En la figura 3.16 se muestran los resultados obtenidos por el elipsometría. Se puede observar una tendencia a disminuir el espesor y aumentar el índice de refracción a medida que se incrementa el flujo de hidrógeno. Este comportamiento ha sido relacionado con una dilución durante los depósitos, en la cual al usar un una concentración baja de hidrógeno se observa un incremento en la porosidad y espesor de las películas<sup>80</sup>. Esto es debido a que el hidrógeno actúa como un gas diluyente para prevenir las reacciones en fase heterogénea, lo que permite tener depósitos más compactos y uniformes.

En la figura 3.17 se presentan los espectros de fotoluminiscencia de muestras obtenidas a diferentes flujos de hidrógeno. Se puede observar que las muestras obtenidas a 10.0 y 20.0 sccm de hidrógeno presentan una luminiscencia intensa en una región amplia del espectro visible, mientras que la muestra obtenida a bajos flujos de hidrógeno presenta una emisión pobre. Diversos autores, han reportado la necesidad de usar un flujo considerable de hidrógeno para inducir la luminiscencia en películas basadas en silicio. Esto es porque además de prevenir las reacciones en fase heterogénea, el hidrógeno puede actuar como un catalizador para lograr una descomposición completa de los gases precursores <sup>81</sup>. Por otra parte, podemos observar que la banda de emisión en 420 nm aparece mucho más definida en flujos de 10.0 sccm. Esto puede deberse a que una mayor cantidad de hidrógeno se está incorporando en las películas a 20.0 sccm, el cual puede estar actuando como pasivador de defectos, en particular de centros E' y NOV, los cuales han sido relacionados con esta banda.

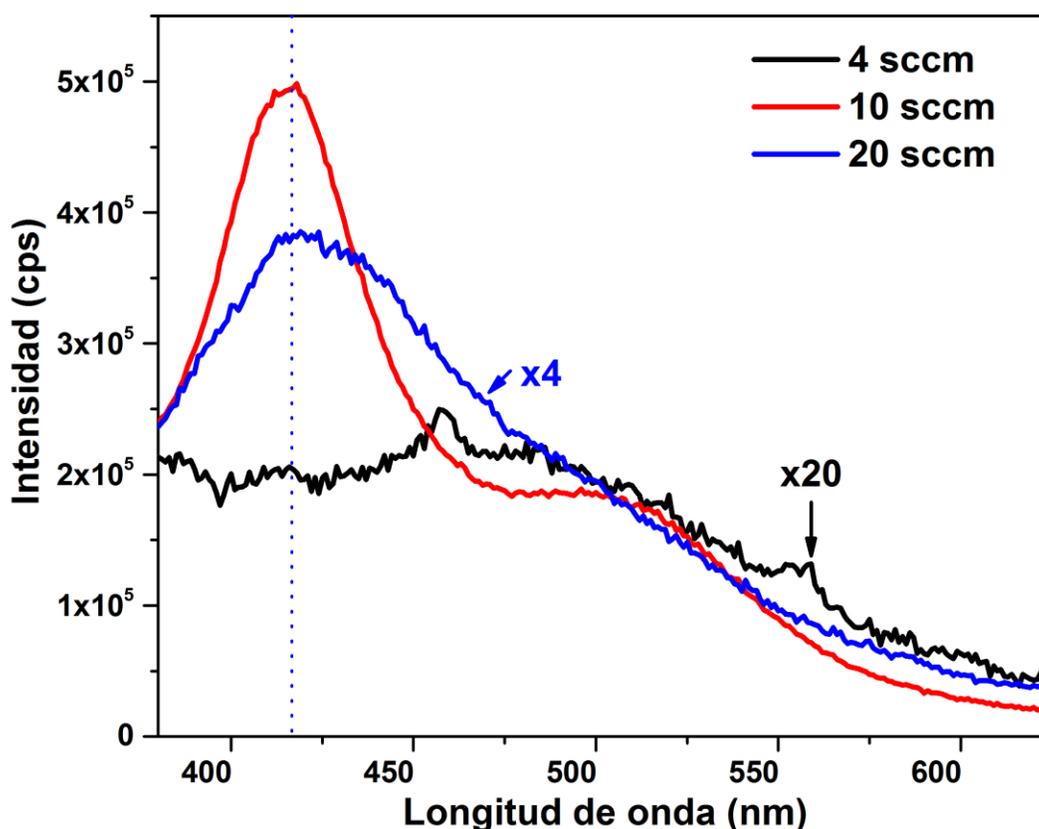
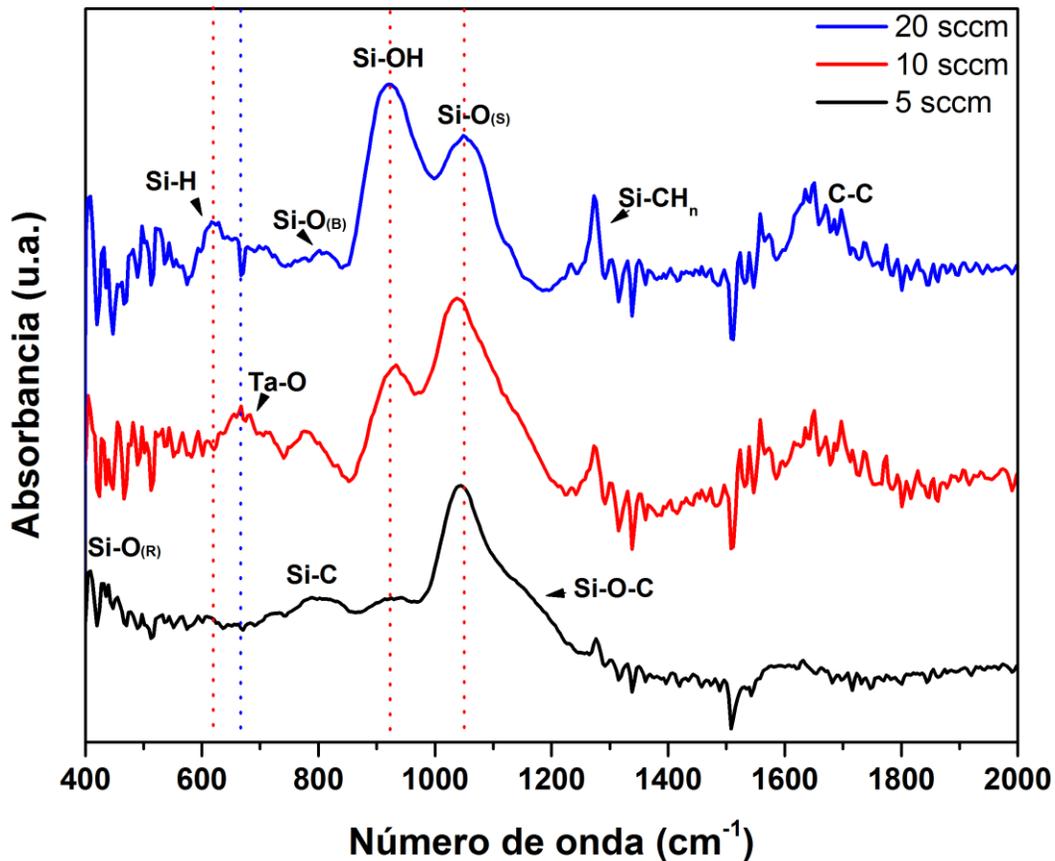


Figura 3.17 Espectros de fotoluminiscencia de muestras obtenidas a diferentes flujos de hidrógeno.

En la figura 3.18 se presentan los espectros de FTIR de las muestras obtenidas con diferentes flujos de hidrógeno. Podemos observar de esta figura las bandas de absorción de diferentes enlaces, los cuales se describieron anteriormente. En este caso, se observa una clara tendencia a incrementar la intensidad de bandas de absorción relacionadas con enlaces Si-OH y Si-CH<sub>n</sub> al aumentar el flujo de hidrógeno. Además, a 20 sccm de hidrógeno podemos observar otra banda de absorción en 620 cm<sup>-1</sup> relacionada con enlaces Si-H<sup>80</sup>. Estos resultados están en concordancia con lo descrito para fotoluminiscencia, donde se sugirió que una mayor cantidad de hidrógeno podría incorporarse, pasivando así algunos centros de recombinación radiativos.



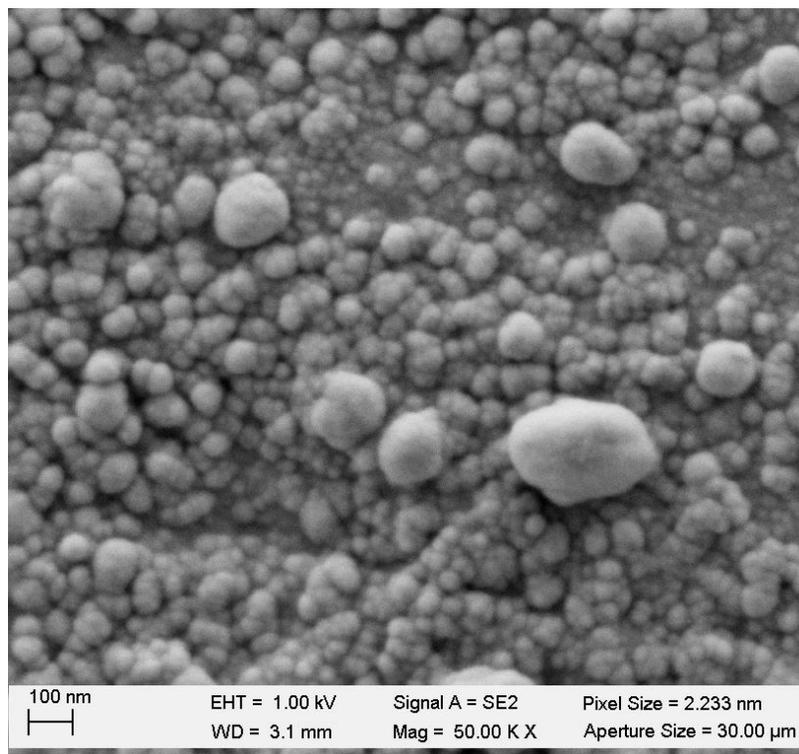
En la figura 3.18 Espectros de FTIR de las muestras obtenidas con diferentes flujos de hidrógeno.

### 3.2.4 Efecto del flujo de MMS

En una última etapa experimental se probó la influencia de diferentes flujos de MMS sobre las propiedades del material. Se realizó una serie de depósitos con flujos de 1.0, 3.0 y 7.0 sccm de MMS. Las muestras se depositaron fijando el flujo de hidrógeno y oxígeno en 20.0 y 1.0 sccm, respectivamente. Adicionalmente, se prepararon muestras usando el máximo flujo de MMS a diferentes temperaturas de sustrato.

En la figura 3.19 Se muestra una imagen SEM la muestra obtenida a 7.0 sccm de MMS. Cómo se puede observar, la muestra presenta una morfología superficial bastante irregular, la cual está conformada por clusters de forma cuasi-esférica de gran tamaño.

El análisis composicional de la muestra obtenido por EDS entregó porcentajes de concentración atómica 37, 30 y 32 % de Si, C y O, respectivamente, además de un 1 % de tántalo proveniente del filamento.



*Figura 3.19 Imágenes SEM de la muestra obtenida con un flujo de 7.0 de sccm.*

En la figura 3.20 se presentan los valores de índice de refracción y de espesor de las muestras obtenidos mediante el elipsometría. Ambos valores muestran una tendencia a incrementar a mayores flujos de MMS. Para el espesor resulta evidente que este incremento es ocasionado por una mayor concentración del gas precursor, lo que incrementa significativamente la razón de crecimiento de las películas, mientras que el incremento observado en el índice de refracción puede estar relacionado con el incremento en la razón de C/O en la estructura del SiOC observado en EDS. Se ha reportado que en el SiOC es posible variar el índice de refracción aproximadamente entre 1.4 y 2.6 al aumentar la cantidad de carbono en las películas<sup>82</sup>. Para el caso de la muestra obtenida a 7.0 sccm el índice de refracción pareciera ser menor al esperado para esa concentración del carbono. Esto puede estar relacionado con un incremento en la porosidad de las películas, como sugieren las imágenes SEM, ya que como se mencionó anteriormente un incremento en la porosidad del material reduce significativamente el valor del índice de refracción.

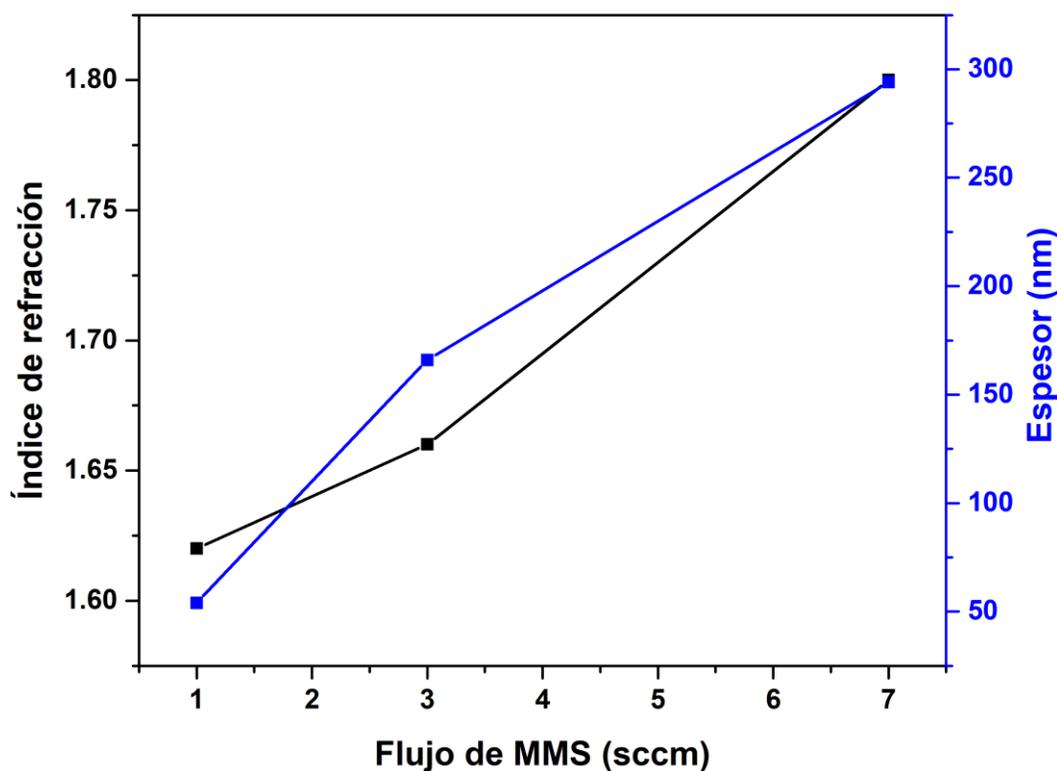


Figura 3.20 Espesor e índice de refracción de muestras obtenidas a diferentes flujos de MMS. Con flujos de hidrógeno y oxígeno en 20.0 y 1.0 sccm, respectivamente.

En la figura 3.21 se presentan los espectros de fotoluminiscencia de las muestras obtenidas con diferentes flujos de MMS. La intensidad de la emisión en las películas incrementa al aumentar el flujo de MMS. Este cambio podría estar más relacionados con aumento en el espesor de las películas, ya que a 7.0 sccm se tiene un espesor cercano al doble del obtenido con un flujo de 3.0 sccm. De la misma figura, se puede observar un corrimiento en el máximo de emisión de 400 a 440 nm y un ensanchamiento en las bandas de emisión al incrementar el flujo de MMS. Estos cambios pueden explicarse considerando efectos de confinamiento cuántico, donde una mayor concentración de radicales durante el depósito provoca un incremento en el diámetro y una distribución en un rango más amplio de diámetros de los nanocristales, desplazando así el máximo de emisión a mayores longitudes de onda y aumentando el ancho de la banda de emisión <sup>59,83</sup>.

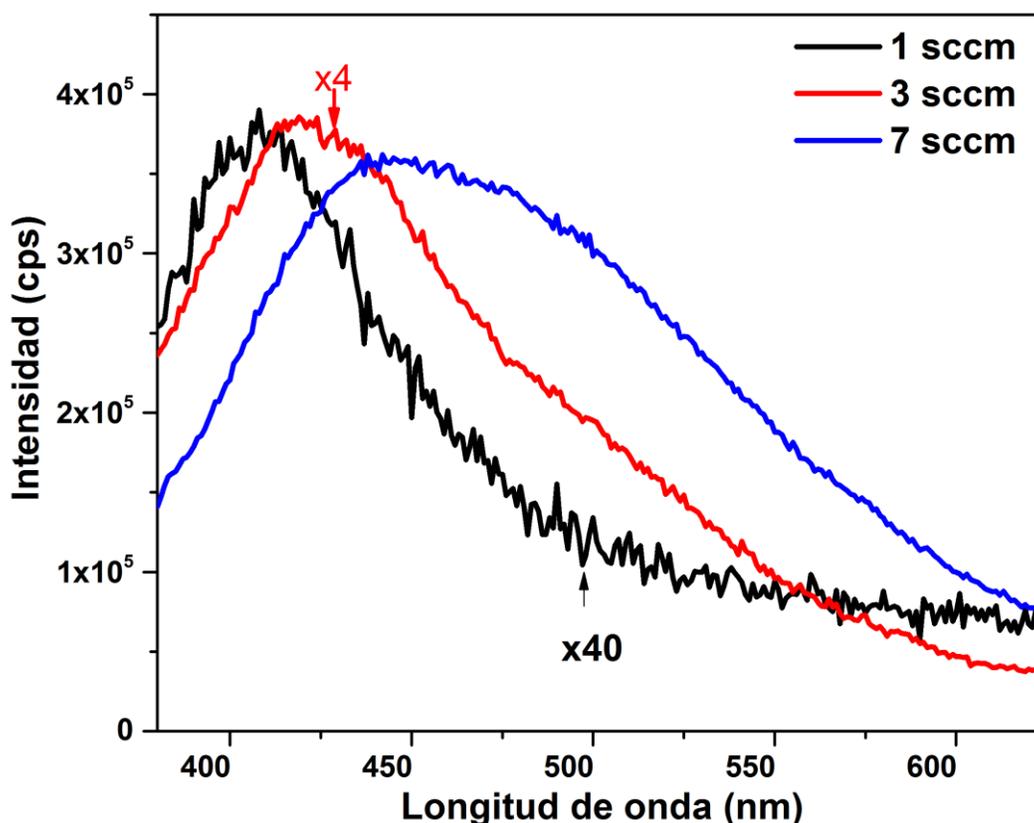


Figura 3.21 Espectros de fotoluminiscencia de muestras obtenidas a diferentes flujos de MMS.

Aunque, este cambio también podría estar relacionado con el cambio composicional de las películas, como mostró EDS, el cual podría estar activando diferentes tipos de defectos radiactivos en la matriz.

En la figura 3.22 se presentan los espectros de FTIR de las muestras obtenidas a diferentes flujos de MMS. Nuevamente podemos observar de esta figura diferentes bandas de absorción relacionadas con diferentes tipos de enlaces. La muestra obtenida a 1.0 sccm presenta solo bandas de absorción relacionadas con el óxido de silicio. Esto no descarta la formación de otros enlaces, sino que más bien, podría estar relacionado con el poco espesor de la película.

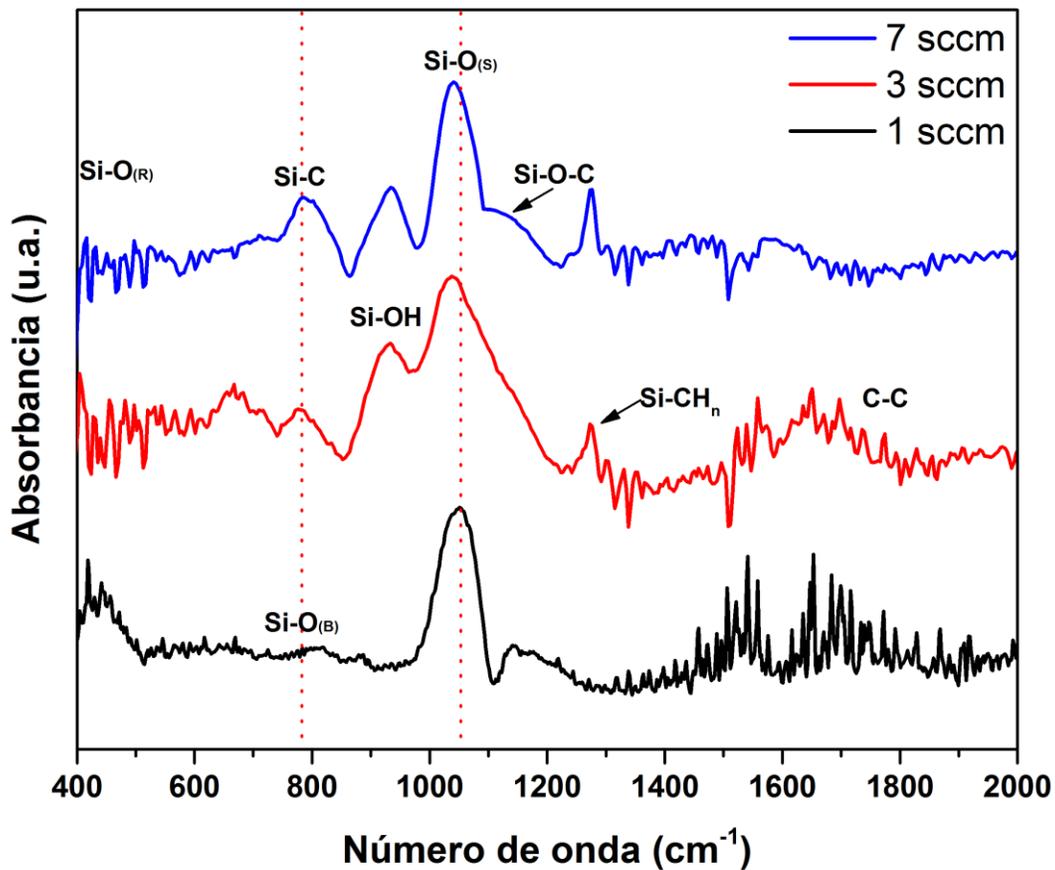


Figura 3.22 Espectros de FTIR de las muestras obtenidas a diferentes flujos de MMS.

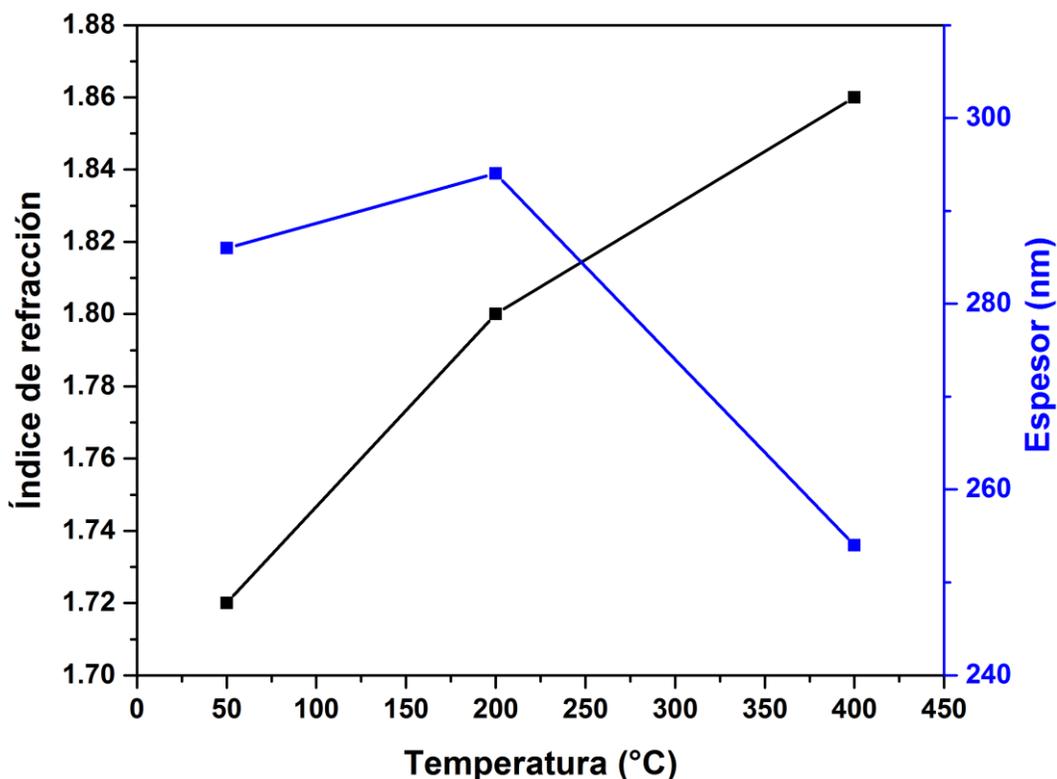
Entre los espectros de las muestras obtenidas a 3.0 y 7.0 sccm uno de los cambios a resaltar es el incremento en la intensidad de las bandas relacionadas con enlaces Si-C y Si-CH<sub>n</sub>, además, el hombro relacionado con enlaces Si-O-C ubicado cerca de 1100 cm<sup>-1</sup> se muestra mucho más definido. Esto es debido a la mayor cantidad del carbono disponible durante los depósitos.

#### *3.2.4.1 Efecto de la temperatura de sustrato a mayores flujos de MMS*

Previamente, se estudió la influencia de la temperatura de depósito sobre las propiedades de las películas obtenidas con un flujo de 3.0 sccm de MMS. Se observó que estas películas son en su mayoría SiOC con una baja concentración del carbono, mientras que al incrementar el flujo de hasta los 7.0 sccm las películas parecen estar compuestas por una mezcla de SiOC y SiC, por lo que resultó de interés realizar otra serie de depósitos bajo estas condiciones a diferentes temperaturas de sustrato. Por otro lado, estos experimentos nos permitirán corroborar algunas ideas planteadas en secciones anteriores.

Los depósitos se realizaron usando un flujo de 7.0 sccm de MMS, fijando los flujos de hidrógeno y oxígeno en 10.0 y 1.0 sccm, respectivamente. Las temperaturas de depósito empleadas fueron de 50, 200 y 400 °C.

De los resultados de las mediciones de elipsometría presentados en la figura 3.23. Se observó una tendencia similar a la observada al usar un flujo de 3.0 sccm de MMS, donde un aumento en el índice de refracción y una disminución en el espesor fue debido a un incremento de la temperatura de depósito. Se puede observar un ligero incremento en el espesor en la muestra depositada a 200 °C, sin embargo, este cambio no es tan significativo, y podría estar originado por la irregularidad de la superficie como se demostró anteriormente en las imágenes de SEM. Previamente, se relacionó el incremento en el índice de refracción con una disminución en la porosidad de las películas al ser depositadas a mayor temperatura, en este caso el cambio puede ser inducido además de lo anterior, por un incremento en la formación de SiC en la película, como observó en los espectros de FTIR de la sección anterior.



*Figura 3.23 Índice de refracción y espesor de películas obtenidas con un flujo de 7.0 de sccm de MMS a diferentes temperaturas de sustrato. Los flujos de hidrógeno y oxígeno en 10.0 y 1.0 sccm, respectivamente.*

En la figura 3.24 se presentan los espectros FTIR de muestras depositadas a diferentes temperaturas del sustrato con flujos de 7.0 sccm de MMS. Podemos observar de esta figura las bandas de absorción relacionadas con diferentes enlaces descritas anteriormente. Además, la banda de absorción relacionada con enlaces Si-C ubicada cerca de  $800\text{ cm}^{-1}$  presenta un incremento en la intensidad a medida que se aumenta la temperatura del depósito. También, se puede observar un incremento en la banda cerca de  $1100\text{ cm}^{-1}$  relacionada con la formación de enlaces Si-O-C y la banda cerca de  $1270\text{ cm}^{-1}$  relacionada con enlaces de Si-CH<sub>n</sub> al aumentar las temperaturas de depósito.

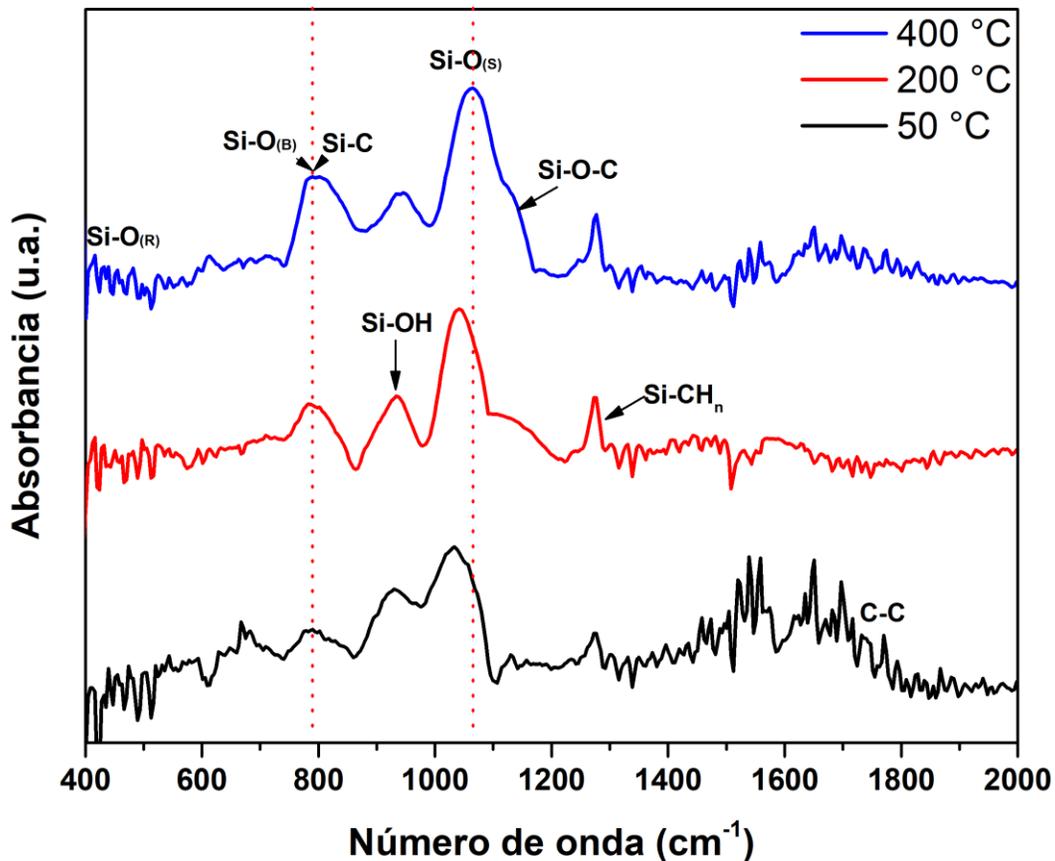


Figura 3.24 Espectros de FTIR de muestras depositadas a diferente temperatura del sustrato con flujos de 7.0 sccm de MMS.

Por otro lado, observamos un corrimiento en el pico stretching de Si-O-Si de 1033 a 1068  $\text{cm}^{-1}$  para 50 y 400 °C, respectivamente, lo cual se puede relacionar con una reducción en la cantidad de defectos por una deficiencia de oxígeno. Todo esto ocurre porque al incrementar la temperatura de depósito se tiene una mayor incorporación del carbono en las películas.

De manera complementaria se realizaron mediciones de XPS de muestras obtenidas a 200 °C con flujos de 3.0 y 7.0 sccm de MMS. En la figura 3.25 se muestran los espectros de XPS de alta resolución sobre la ventana de Si2p. Se puede observar que la muestra obtenida con 7.0 sccm presenta de igual modo una mezcla de silicio en diferentes estados de oxidación. Sin embargo, con este flujo mayor se observa un ensanchamiento en la banda de energía.

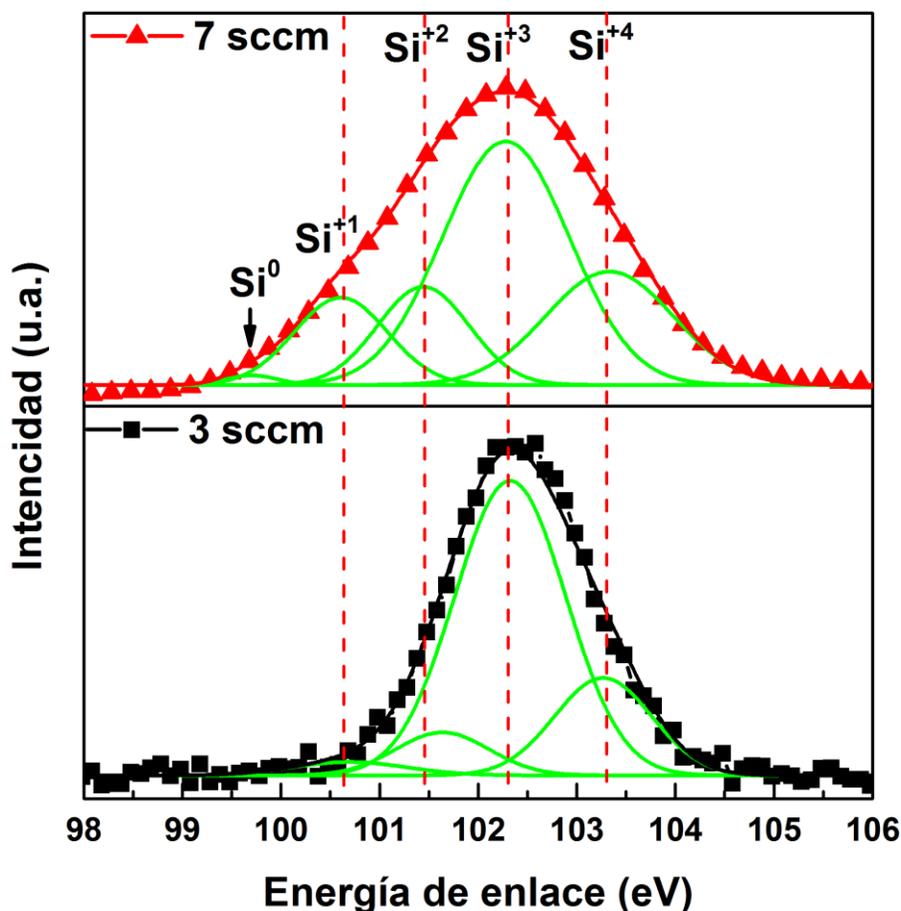


Figura 3.25 Espectros de XPS de alta resolución sobre la ventana de Si2p de muestras depositadas con diferentes flujos de MMS.

Al hacer una deconvolución de los espectros, se puede distinguir un incremento de la contribución Si<sup>+1</sup>, la cual está relacionada con la formación SiC y una pequeña contribución Si<sup>0</sup> relacionada con enlaces Si-Si, posiblemente por la presencia de nanoclusters de silicio.

La figura 3.26 presenta los espectros de fotoluminiscencia de películas obtenidas a diferentes temperaturas de depósito con flujos de 7.0 sccm de MMS. Se puede observar de esta figura una disminución poco significativa en la intensidad de emisión al incrementar la temperatura de depósito. Además, de que también se observa un corrimiento a mayores longitudes de onda en el máximo de emisión cuando se incrementa la temperatura depósito.

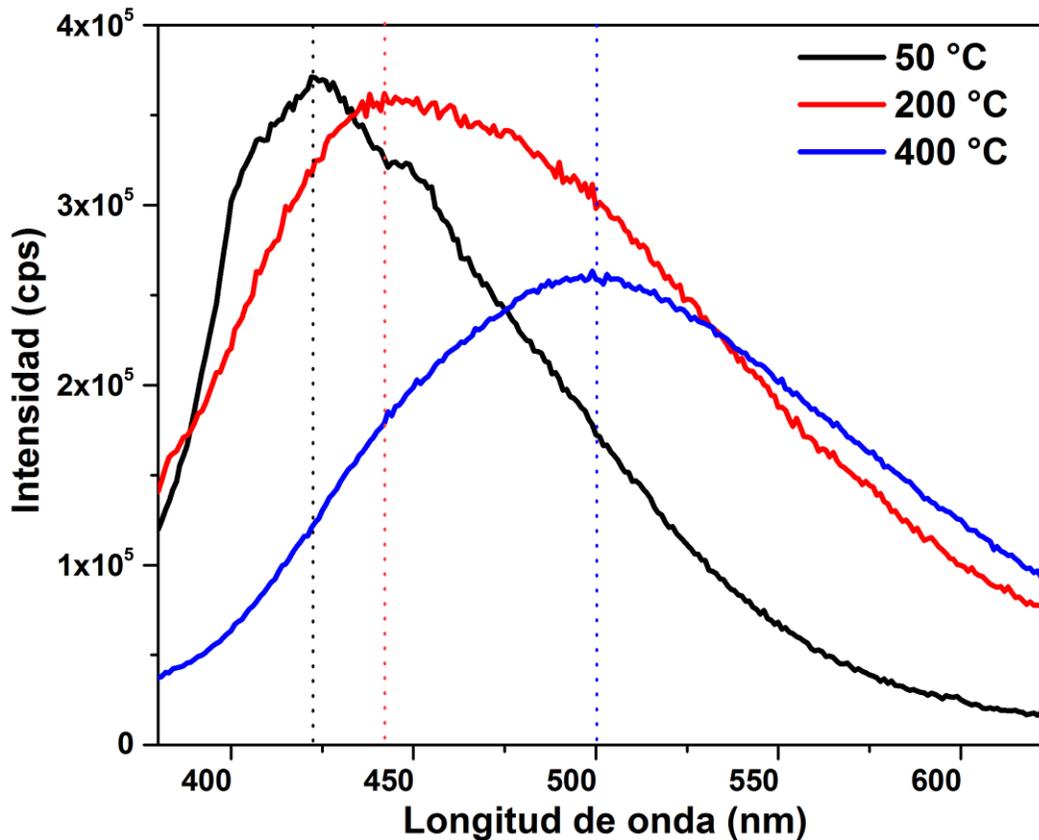


Figura 3.26 Espectros de fotoluminiscencia de películas obtenidas a diferentes temperaturas de depósito con flujos de 7.0 sccm de MMS.

Previamente, en las muestras depositadas con un flujo de 3.0 sccm de MMS se observó un corrimiento hacia el rojo al incrementar la temperatura de depósito. Este comportamiento fue atribuido a efectos de confinamiento cuántico por un incremento en el diámetro los nanocristales.

El corrimiento en la banda de emisión sugiere que también bajo estas condiciones se presentan efectos de confinamiento cuántico en nanocristales, como sugieren los espectros de XPS, aunque también podría estar relacionado con una disminución de defectos de tipo NOV y centros E', como sugieren los resultados obtenidos por FTIR, los cuales están relacionados con emisión en la región del azul.

### 3.3 Resultados de los tratamientos térmicos

Los primeros tratamientos térmicos se realizaron sobre muestras depositadas bajo las siguientes condiciones: flujos de 1.0, 20.0 y 3.0 sccm de oxígeno, hidrógeno y MMS, respectivamente, a una temperatura de sustrato de 200 °C y una presión de cámara de 0.1 torr, durante 30 minutos. Aunque no fue bajo estas condiciones de depósito que se obtuvo la mayor intensidad de emisión, se observó que aumentar el flujo de hidrógeno extendía considerablemente el tiempo de vida del filamento ya que se reducía la oxidación en éste. Por otro lado, durante el desarrollo del trabajo se presentó un problema con el controlador de flujo de masas para MMS, de la marca MKS, el cual tuvo que ser reemplazado por un controlador de la marca Sierra Instruments. Con este nuevo modelo de controlador no era posible trabajar con flujos de MMS por debajo de los 7 sccm, por lo que la mayor parte de los resultados presentados aquí se obtuvieron bajo estas condiciones.

#### 3.3.1 Tratamientos térmicos en oxígeno y plasma de hidrógeno

En la figura 3.27 se presentan los espectros de fotoluminiscencia de muestras tratadas en oxígeno a 600 y 750 °C y en plasma de hidrógeno a 300 °C, durante 30 minutos. Las muestras fueron depositadas con flujos de 1.0, 20.0 y 3.0 sccm oxígeno, hidrógeno y MMS, respectivamente. Se observa una disminución en la intensidad de emisión para todos los tratamientos térmicos, aunque no existe un cambio significativo en el perfil de la banda de emisión, a excepción para la muestra tratada con oxígeno a 750°C, donde se observa un corrimiento al rojo de 30 nm. Para ambos casos la disminución en la intensidad puede estar relacionada con incorporación de hidrógeno y oxígeno en las películas, los cuales es tan pasivando o eliminando algunos centros radiativos <sup>76</sup>. Para el caso de la muestra tratada en plasma de hidrógeno la disminución en la intensidad es mayor, esto puede ser porque el hidrógeno es previamente dissociado en el filamento, lo cual permite que se incorpore fácilmente en las películas, pasivando así defectos relacionados con enlaces libres. Además, se ha demostrado que el plasma de hidrógeno es altamente reactivo, donde es capaz incluso de decapar fuentes sólidas <sup>84</sup>. Esto podría estar provocando un daño considerable en las películas, disminuyendo así la intensidad de emisión.

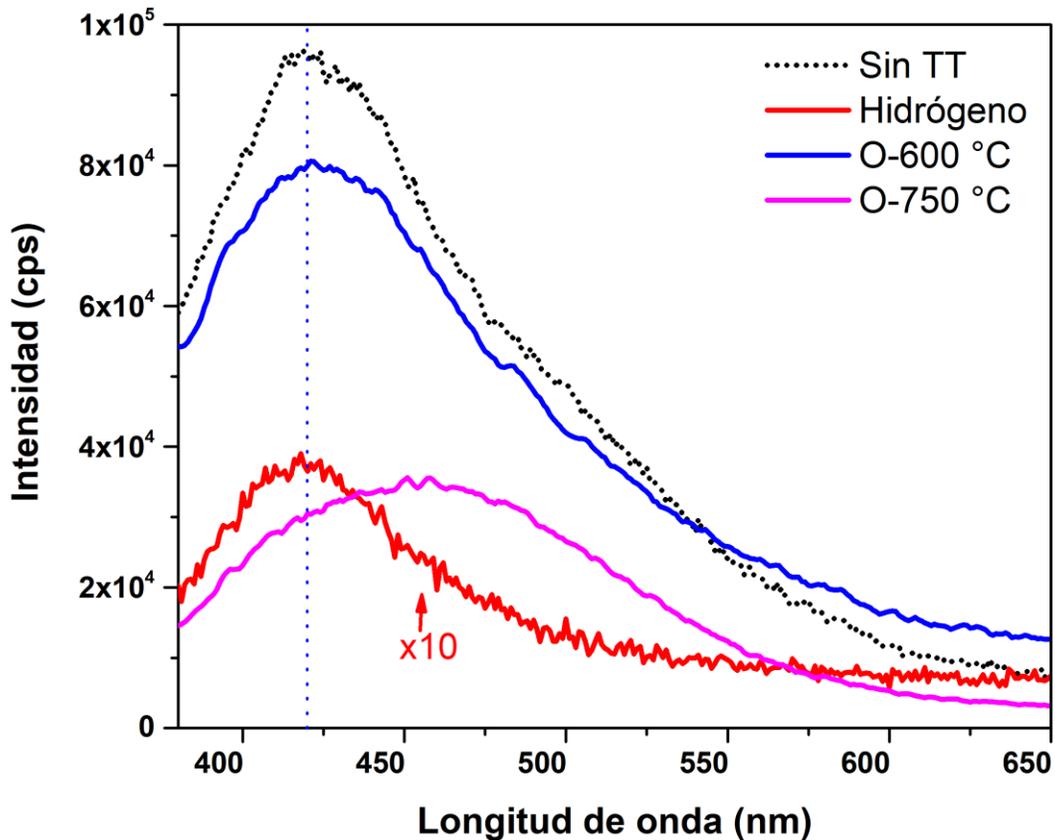


Figura 3.27 Espectros de fotoluminiscencia de muestras tratadas en oxígeno a 600 y 750 °C y en plasma de hidrógeno a 300 °C.

En la figura 3.28, se presentan los espectros de FTIR de las muestras tratadas en oxígeno y plasma de hidrógeno. Para todas las muestras se puede observar una disminución en la intensidad de la banda relacionada con enlaces Si-OH y la eliminación de la banda relacionada con enlaces Si-CH<sub>n</sub>, lo cual es ocasionado por la desorción de estos radicales. Por otro lado, como podemos observar de esta figura, existe un corrimiento de la banda relacionada con el modo stretching en Si-O-Si de 1049 a 1072 cm<sup>-1</sup> para las muestras tratadas en oxígeno a medida que incrementamos la temperatura. Este corrimiento está claramente relacionado con la incorporación de oxígeno en las películas, lo que provoca la disminución en la intensidad de emisión al disminuir la cantidad de defectos radiactivos relacionados con vacancias de oxígeno.

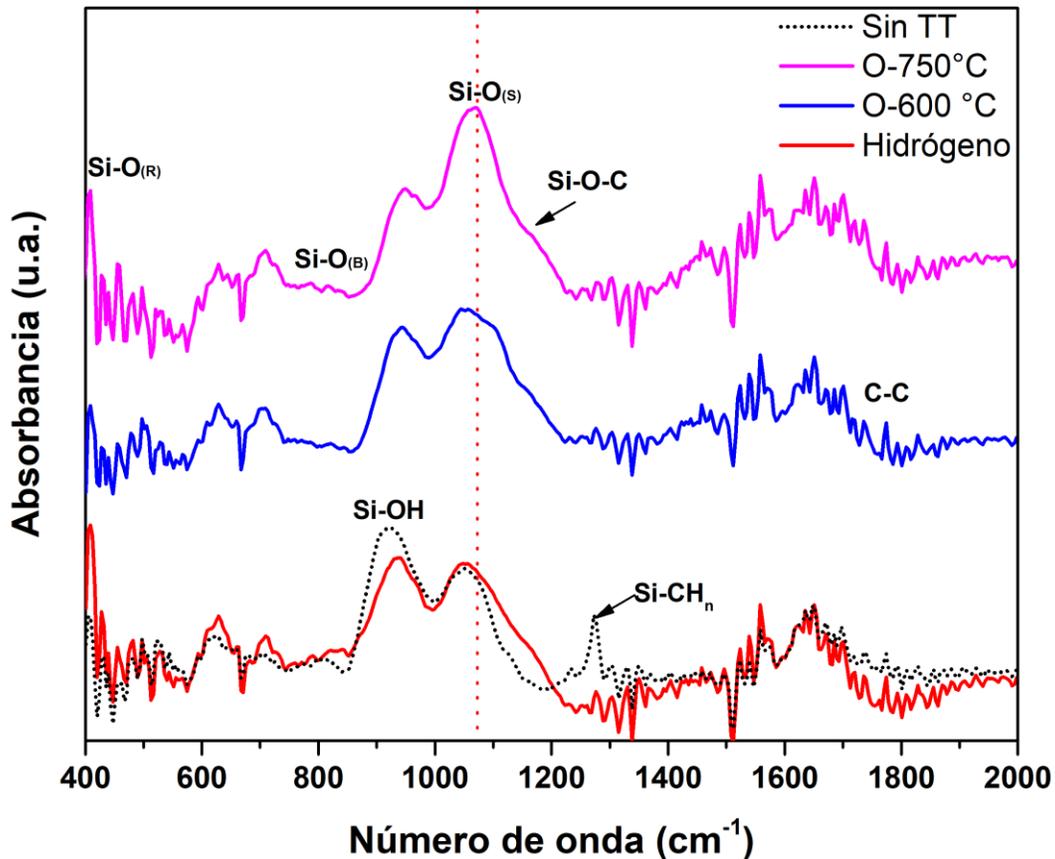


Figura 3.28 Espectros de FTIR de las muestras tratadas en oxígeno y plasma de hidrógeno.

### 3.3.2 Tratamientos térmicos en nitrógeno

#### 3.3.2.1 Efecto de la temperatura del tratamiento

En esta serie de experimentos se realizaron tratamientos térmicos a temperaturas de 600, 750 y 900 °C en una atmósfera de nitrógeno. Las muestras fueron depositadas bajo las condiciones descritas en la sección anterior. En la figura 3.29 se presentan los espectros de fotoluminiscencia de muestras tratadas en nitrógeno a diferentes temperaturas. A 600 y 750°C se observa un incremento en la intensidad de emisión, siendo esta la mayor a 750 °C. Además, se produce un ensanchamiento en la banda de emisión presentando ahora dos bandas principales cerca de 390 y 500 nm.

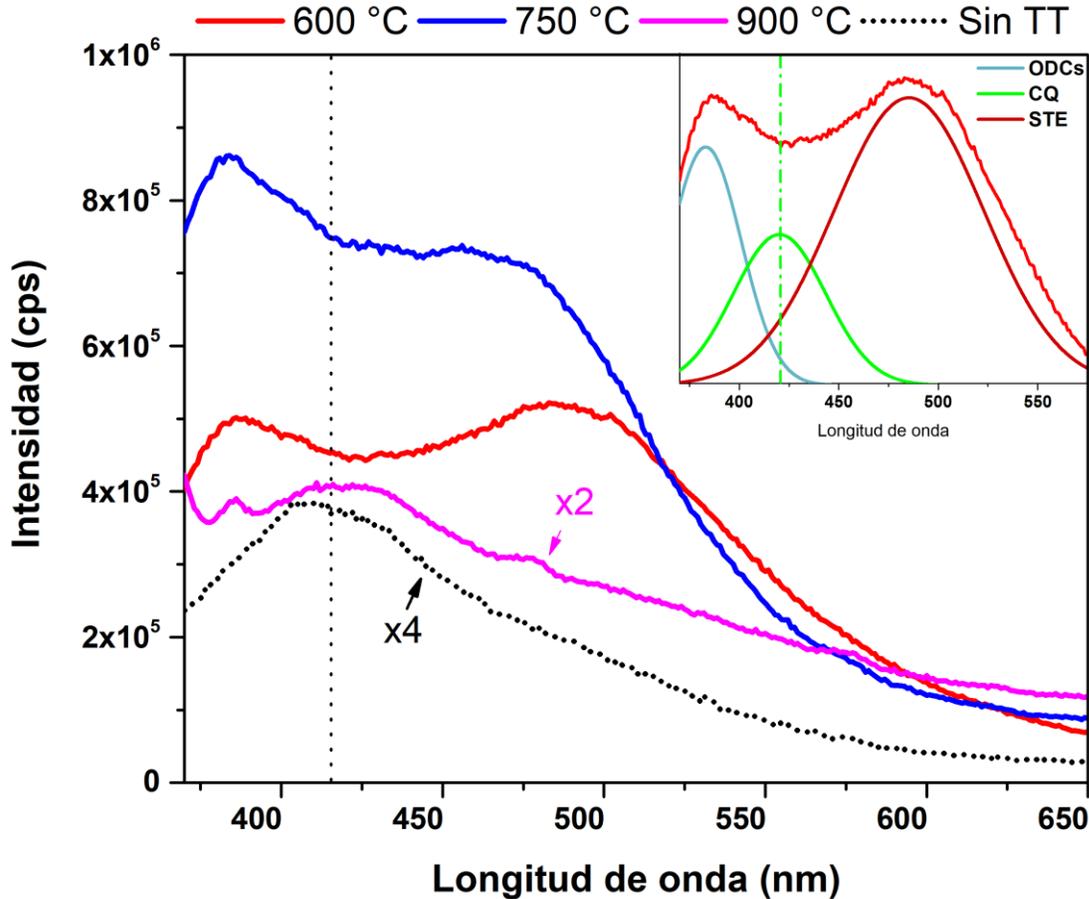


figura 3.29 se presentan los espectros de fotoluminiscencia de muestras tratadas en nitrógeno a diferentes temperaturas.

La presencia de estas dos bandas y el incremento de la intensidad en general pueden estar relacionados con la activación de defectos, principalmente centros deficientes de oxígeno como NOV y centros E' para la banda a 390 nm y STE para la banda en 500 nm. Esto es debido a la ruptura de enlaces Si-OH, Si-H y Si-CH<sub>n</sub> lo que provoca la desorción de diferentes radicales generando estos defectos. Por otro lado, a 900 °C se observa una disminución significativa en la intensidad de emisión. Esta puede estar relacionada con el reordenamiento de la estructura de SiOC debido a las altas temperaturas, con lo que muchos de los defectos radiativos son eliminados.

En todos los espectros de emisión es posible identificar una contribución cerca de los 420 nm, presente incluso antes de los tratamientos térmicos. Esta banda puede estar relacionada con efectos de confinamiento cuántico. Diversos autores reportan que para

inducir la formación de nano cristales de silicio se requiere de tratamientos a temperaturas de al menos 1000 °C con tiempos por arriba de 1 hora y además un exceso de silicio considerable en la película <sup>85,86</sup>. En nuestro caso todas las condiciones están por debajo de las requeridas, por lo que el cambio que podría inducirse en el diámetro del material nanocristalino es mínimo, con lo que solo se presenta un corrimiento ligero a mayores longitudes de onda.

En la figura 3.30 se presentan los espectros FTIR de las muestras tratadas en nitrógeno a diferentes temperaturas. Se puede observar la disminución en la intensidad de las bandas relacionadas con enlaces Si-OH y Si-CH<sub>n</sub>, lo cual indica una desorción de estos radicales en las películas, siendo mayor al incrementar la temperatura.

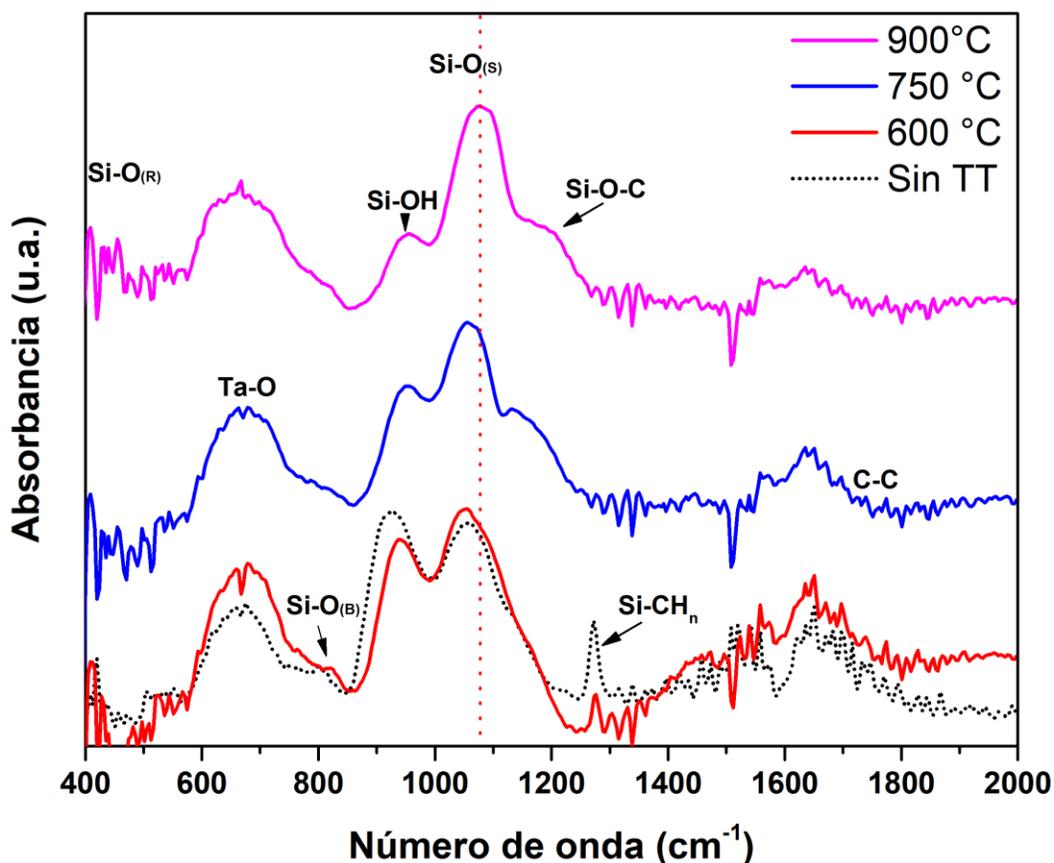


Figura 3.30 Espectros FTIR de las muestras tratadas en nitrógeno a diferentes temperaturas.

A temperaturas de 600 y 750 °C no se observa un desplazamiento importante para la banda de absorción stretching de Si-O-Si, lo cual sugiere que los diferentes centros deficientes de oxígeno siguen presentes, mientras que en la muestra tratada a 900 °C si hubo un corrimiento de esta banda a un valor más cercano al estequiométrico. Esto apoya lo descrito en los espectros de fotoluminiscencia donde se atribuyeron los cambios a 600 y 750 °C a desorción de diferentes radicales, activando otros defectos radiactivos, mientras que a mayores temperaturas estos mismos defectos son eliminados.

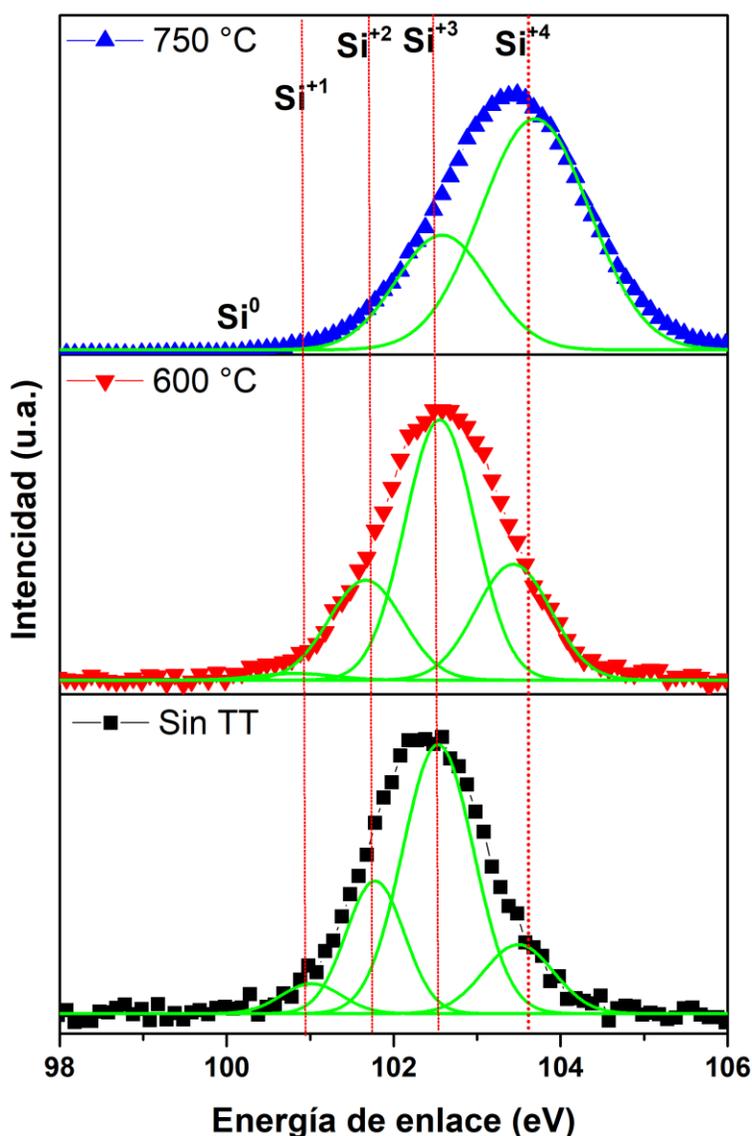


Figura 3.31 Espectros de XPS sobre la ventana de Si 2p de muestras con tratamientos térmicos en nitrógeno a diferentes temperaturas.

En la figura 3.31 se presentan los espectros de XPS de muestras con tratamientos térmicos en nitrógeno a diferentes temperaturas. La muestra tratada a 600 °C presenta un ligero incremento en la banda  $\text{Si}^{+4}$ , lo que indica que algunas de las vacancias de oxígeno han sido ocupadas. Para la muestra tratada a 750 °C se observa un claro corrimiento a mayores energías. Para este caso se puede observar que la banda relacionada con  $\text{Si}^{+4}$  es ahora la de mayor contribución. Estos resultados están en concordancia con lo mostrado en FTIR, donde se relacionó los cambios en los espectros con la formación de un óxido más cercano al estequiométrico.

### *3.3.2.2 Muestras obtenidas a diferentes flujos de hidrógeno*

En secciones anteriores se observó un incremento en la cantidad de radicales H, OH y  $\text{CH}_n$  al aumentar el flujo de hidrógeno durante los depósitos, donde se planteó que estos podrían estar pasivando diferentes defectos radiactivos. Con base en los resultados anteriores, se realizaron tratamientos térmicos en ambiente de nitrógeno a una temperatura de 750 °C durante 30 minutos, esperando desorber la mayor cantidad posible de radicales sin eliminar los centros radiativos ya existentes. Las muestras fueron obtenidas con flujos de 1.0 y 7.0 de oxígeno y MMS, respectivamente, a una temperatura de sustrato de 200 °C durante 30 minutos, variando el flujo de hidrógeno en 4.0, 10.0 y 20.0 sccm.

En la figura 3.32 se presentan los espectros de fotoluminiscencia de muestras obtenidas a diferentes flujos de hidrógeno después de ser sometidas a tratamiento térmico en nitrógeno. Se puede observar que todas las muestras presentan prácticamente el mismo perfil en banda de emisión con un máximo cerca de los 440 nm y como se esperaba, la muestra obtenida con mayor flujo de hidrógeno es la que presenta la mayor intensidad de emisión después del tratamiento térmico. Esto podría sugerir que el mecanismo de emisión dominante es el confinamiento cuántico, ya que como se mencionó anteriormente las condiciones empleadas para los tratamientos térmicos no son suficientes para inducir un cambio significativo en material nanocristalino en las películas.

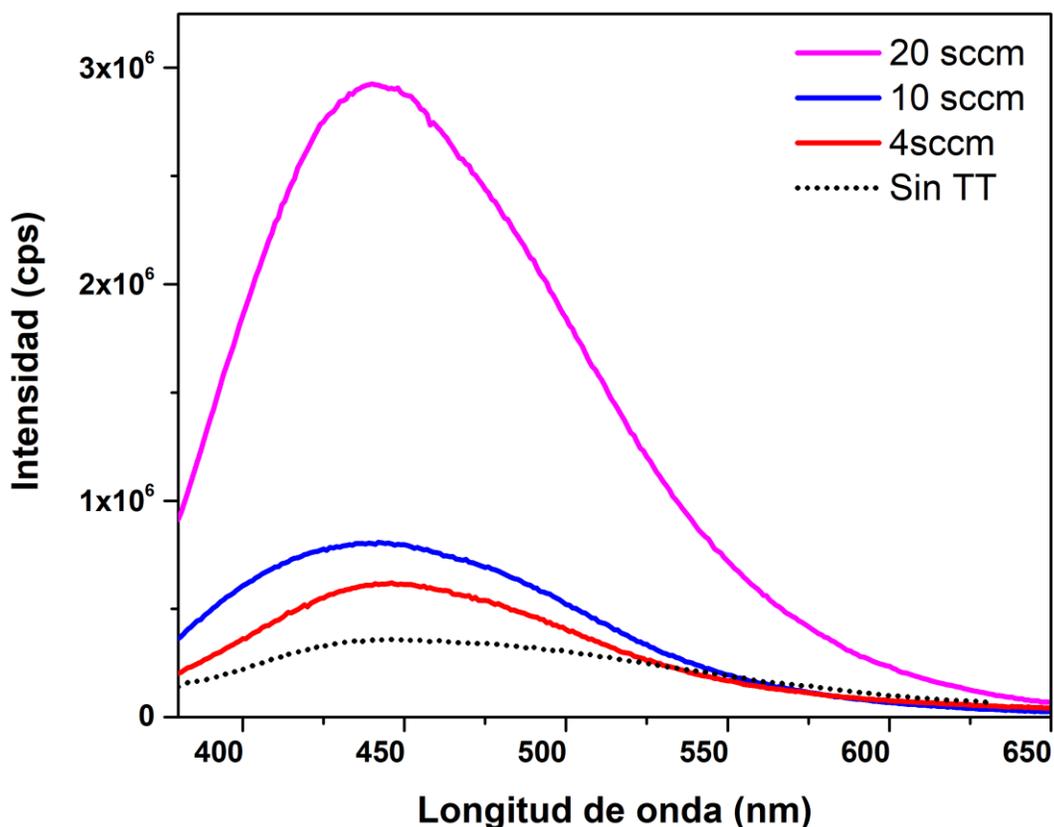


Figura 3.32 Espectros de fotoluminiscencia de muestras obtenidas a diferentes flujos de hidrógeno con tratamientos térmicos en nitrógeno.

En la figura 3.33 se muestran los espectros de FTIR de las muestras obtenidas a diferentes flujos de hidrógeno después de ser sometidas a tratamientos térmicos. Se pueden observar diferencias importantes respecto a las muestras obtenidas con menores flujos de MMS. En primer lugar, se observa una desorción completa de los radicales OH, los cuales en un inicio eran menos intensos que en las muestras obtenidas con 3.0 sccm de MMS. También se tiene una desorción completa de los radicales  $\text{CH}_n$ . Por otra parte, también se puede observar un corrimiento en la banda relacionada con enlaces Si-C de  $786$  a  $802 \text{ cm}^{-1}$ , donde este corrimiento ha sido relacionado con la sustitución de algunos átomos del carbono por hidrógeno en la estructura del Si-C<sup>87</sup>. Otros autores han relacionado este corrimiento con una transición de SiC amorfo a cristalino en películas microcristalinas obtenidas por HWCVD usando MMS como precursor<sup>88,89</sup>.

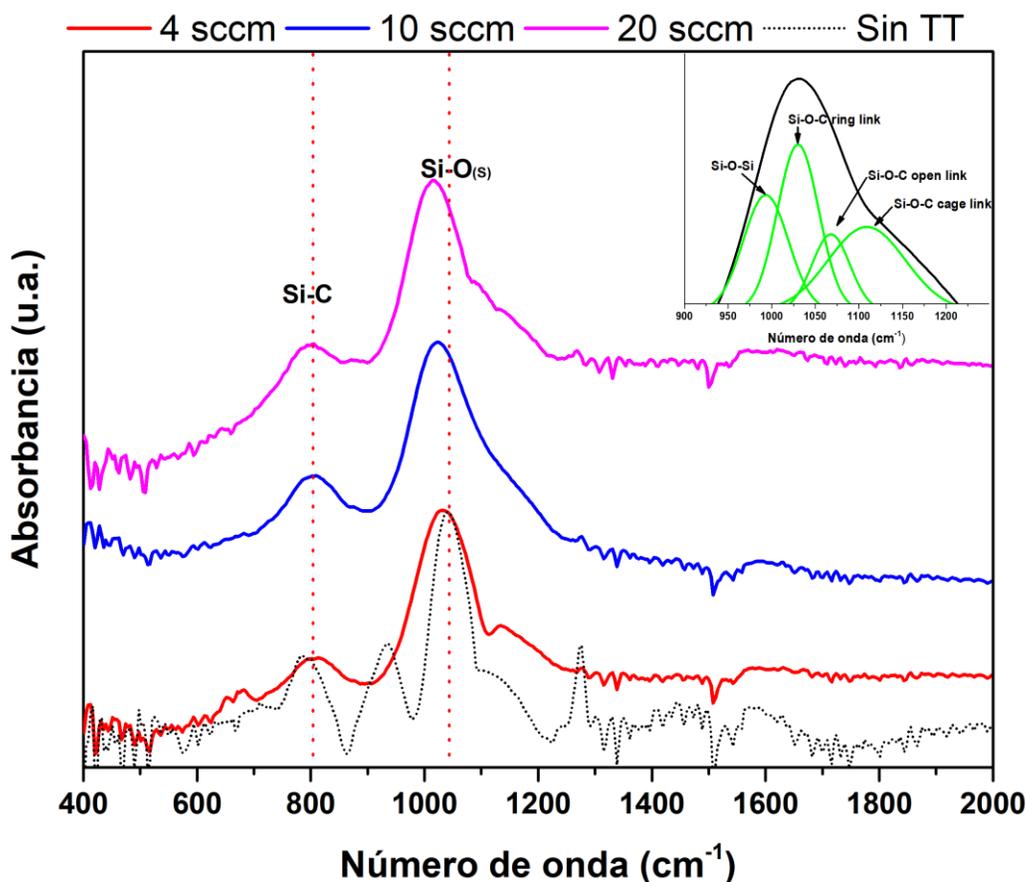


Figura 3.33 Espectros de FTIR de las muestras obtenidas a diferentes flujos de hidrógeno con tratamientos térmicos en nitrógeno a 750 °C.

Finalmente, se observa un ensanchamiento en la banda cerca de 1033 cm<sup>-1</sup>, la cual además presenta un corrimiento a menores número de onda después de los tratamientos térmicos. Podemos atribuir estos efectos a una mayor incorporación del carbono en la estructura del SiOC. Se ha reportado que esta banda amplia está conformada por la superposición de al menos cuatro bandas de absorción relacionadas con diferentes tipos de enlaces. En la imagen insertada de la figura 3.33 se presenta una deconvolución donde se asignan las bandas en 993, 1038, 1068 y 1111 cm<sup>-1</sup> a los modos stretching de Si-O-Si, Si-O-C ring link, Si-O-C open link y Si-O-C cage link, respectivamente <sup>90,91</sup>. Estos resultados sugieren que el proceso de incorporación del carbono a la estructural del SiOC está dado en dos etapas, una de desorción de los diferentes radicales descritos previamente, lo cual genera enlaces libres de silicio y una posterior incorporación del exceso del carbono en estos sitios libres.

En la figura 3.34 se presentan los espectros de XPS de la muestra obtenida con un flujo de 20.0 sccm de hidrógeno y 7.0 sccm de MMS antes y después de los tratamientos térmicos. Se pueden observar contribuciones de las bandas atribuidas a los diferentes estados de valencia en el silicio. En ambos casos es posible observar una contribución significativa de la banda  $S^0$  y  $S^{+1}$ , las cual está relacionada con la formación de enlaces Si-Si y Si-C, respectivamente. A diferencia de lo observado a menores flujos de MMS, no se presenta un corrimiento a mayores energías para el máximo de la banda. Esto está en concordancia con lo observado en FTIR, ya que es un indicativo de una mayor cantidad del carbono en la estructura del SiOC.

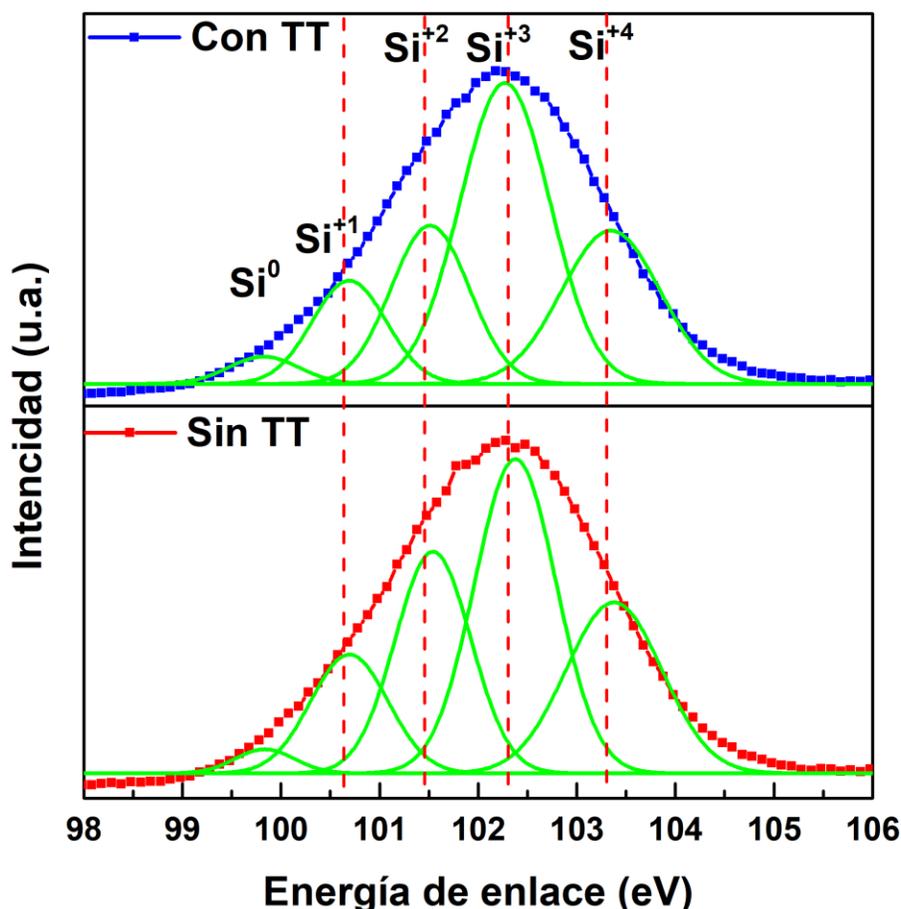


Figura 3.34 Espectros de XPS en la ventana de Si 2p de la muestra obtenida con flujos de 20.0 sccm de hidrógeno y 7.0 sccm de MMS con y sin tratamiento térmico.

### 3.3.2.2 Muestras obtenidas a diferentes temperaturas de sustrato

Para esta serie de experimentos se realizaron tratamientos térmicos en nitrógeno a 750 °C sobre muestras obtenidas con flujos de 1.0, 20.0 y 7.0 de oxígeno, hidrógeno y MMS, respectivamente. se realizaron los depósitos a temperaturas de 50, 200, y 400 °C. Previamente se mostró que bajo estas condiciones existe una tendencia a incrementar la longitud de onda de emisión al aumentar la temperatura de depósito, donde este comportamiento fue atribuido a efectos de confinamiento cuántico. También en la sección anterior se observó que los tratamientos térmicos no producían un corrimiento en el máximo de la banda de inicio en películas depositadas bajo condiciones similares. En este caso de presentarse las mismas tendencias se sugeriría que bajo estas condiciones de depósito los mecanismos de emisión en las películas están dominados por efectos de confinamiento cuántico debido a la formación del material nanocrystalino.

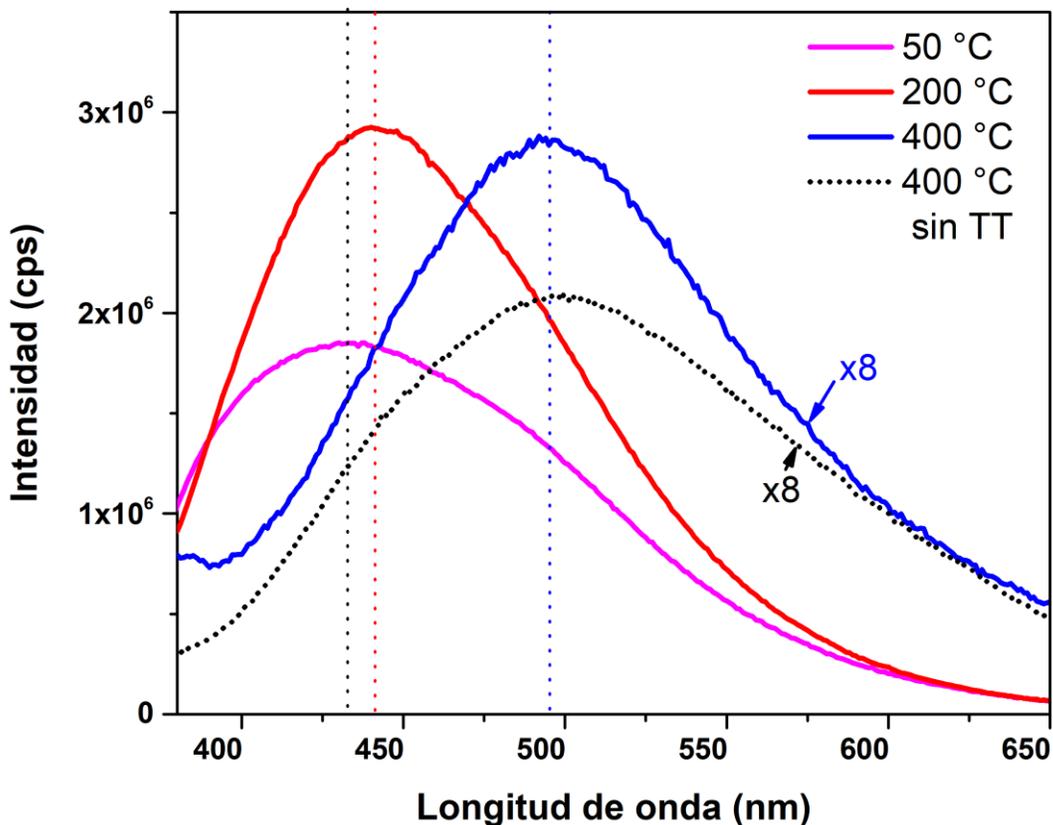


Figura 3.35 Espectros de fotoluminiscencia de las muestras obtenidas a diferentes temperaturas de sustrato con tratamientos térmicos en nitrógeno a 750 °C.

En la figura 3.35 se presentan los espectros de fotoluminiscencia de las muestras obtenidas a diferentes temperaturas de sustrato con tratamientos térmicos en nitrógeno. Se puede observar que las bandas de emisión presentan prácticamente el mismo máximo que las muestras sin tratamientos térmicos, conservando la tendencia de incrementar la longitud de emisión al aumentar la temperatura de depósito. Para el caso de las muestras obtenidas a 50 y 200 °C los tratamientos térmicos inducen un incremento en la intensidad de emisión, mientras que para la muestra obtenida a 400 °C este cambio no es tan significativo. Estos resultados sugieren que la emisión es dominada por efectos de confinamiento cuántico, y para el caso de las muestras obtenidas a bajas temperaturas la activación de algunos defectos radiactivos podría ser la causante del aumento en la intensidad de emisión.

En la figura 3.36 se presentan los espectros de FTIR de las muestras obtenidas a diferentes temperaturas de sustrato con tratamientos térmicos. Se puede observar en todos los casos hubo una desorción completa de los radicales OH y CH<sub>n</sub>, así como un ensanchamiento en la banda de absorción relacionado con el modo stretching enlaces Si-O-Si. Como se comentó anteriormente este cambio está relacionado con la presencia de bandas atribuidas a diferentes tipos de enlaces de Si-O-C debido a una mayor concentración de carbono en las películas. Por otro lado, podemos observar un corrimiento de esta banda de 1040 a 1006 cm<sup>-1</sup> para la muestra obtenida a 400 °C, el cual es provocado por una mayor incorporación del carbono en la estructura del SiOC, lo que provoca una reducción en la concentración de oxígeno. También es posible observar un incremento en la intensidad de la banda relacionada con enlaces Si-C a mayores temperaturas de depósito, la cual también presenta un corrimiento a mayores números de onda por un cambio en la composición o un aumento en la porción cristalina de SiC. Estos cambios sugieren que las películas están conformadas por una matriz de SiOC rica en carbono con nanocristales SiC embebidos.

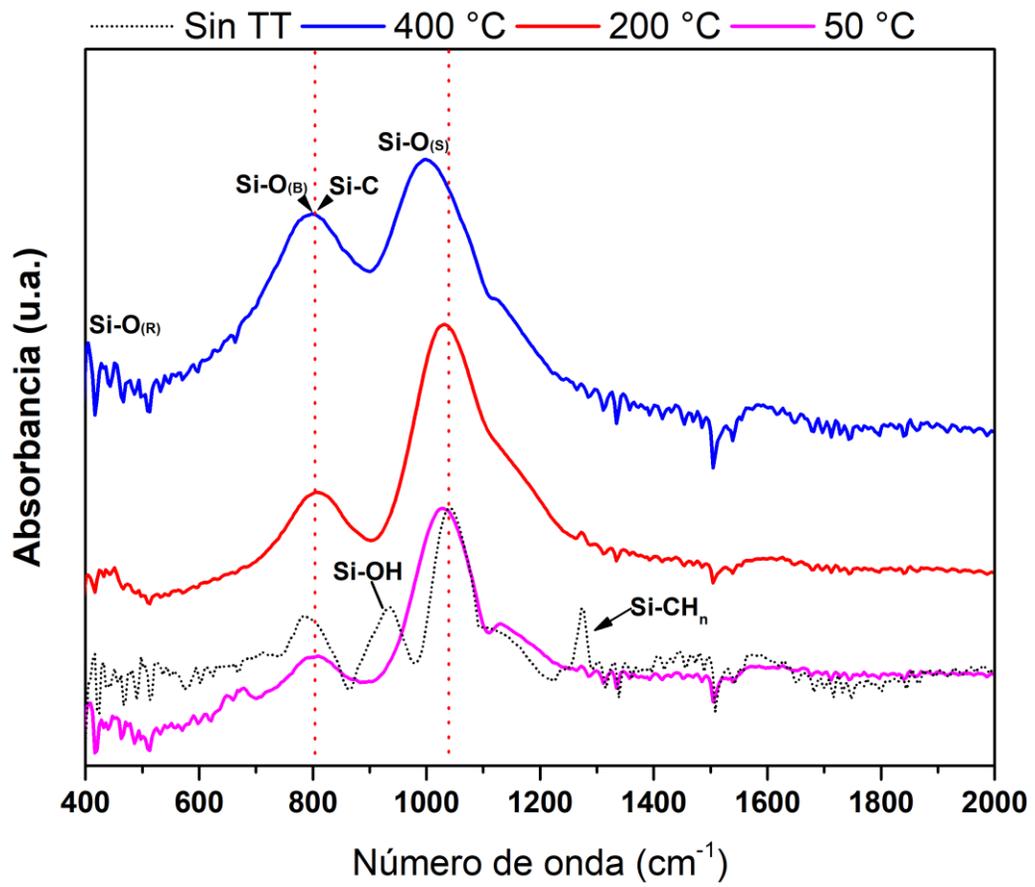


Figura 3.36 Espectros de FTIR de las muestras obtenidas a diferentes temperaturas de sustrato con tratamientos térmicos en nitrógeno a 750 °C.

## Capítulo 4. Películas de SiOC basadas en TEOS

### 4.1 Configuración experimental

#### 4.1.1 Descripción del sistema HW-CVD usado para TEOS

Como ya se mencionó este sistema es “Home-made”, por lo cual cuenta con limitaciones en sus características comparado con el sistema usado para trabajar con MMS. Este sistema cuenta con una cámara de reacción hermética hecha de Pyrex. De la misma forma en su interior cuenta con postes de cobre para aplicar corriente al filamento, un soporte para los sustratos con control de temperatura y un shutter. Este sistema cuenta únicamente con una bomba de vacío mecánica con la cual se alcanza un vacío máximo de  $7 \times 10^{-2}$  torr. En este sistema la presión es controlada manualmente regulando la apertura de una válvula conectada a la bomba de vacío. Otra de las limitantes de este sistema es el uso de flujómetros, los cuales, aunque cuentan con una válvula reguladora de caudal tipo válvula de aguja no ofrece un control preciso en el flujo que ingresa en la cámara. Por otro lado, el sistema cuenta con una calefacción controlada digitalmente para el TEOS, a fin de trabajar siempre bajo las mismas condiciones y evitar las variaciones de la cantidad de TEOS que entran en la cámara por cambios en la temperatura ambiental. En este sistema la temperatura del filamento también es monitoreada por medio de una cámara infrarroja. En la figura 4.1 se presenta una imagen del sistema, así como un de flujos.

#### 4.1.2 Depósito de SiOC usando TEOS

A la par de los depósitos usando MMS, se trabajó en el depósito de películas de SiOC usando TEOS como material precursor en el sistema de HWCVD descrito. Los depósitos se realizaron usando como precursor TEOS de 98% de pureza de la marca Sigma-Aldrich. Principalmente, se realizaron variaciones en la presión de cámara y la temperatura de sustrato, manteniendo fijos la temperatura de filamento en 1800 °C y tiempo de depósito de 30 minutos. Para los depósitos usando TEOS no fue posible hacer depósitos con filamento de Ta, ya que este sufría una rápida oxidación lo que provocaba su ruptura. Los tratamientos térmicos se realizaron bajo las mismas condiciones descritas en el capítulo anterior.

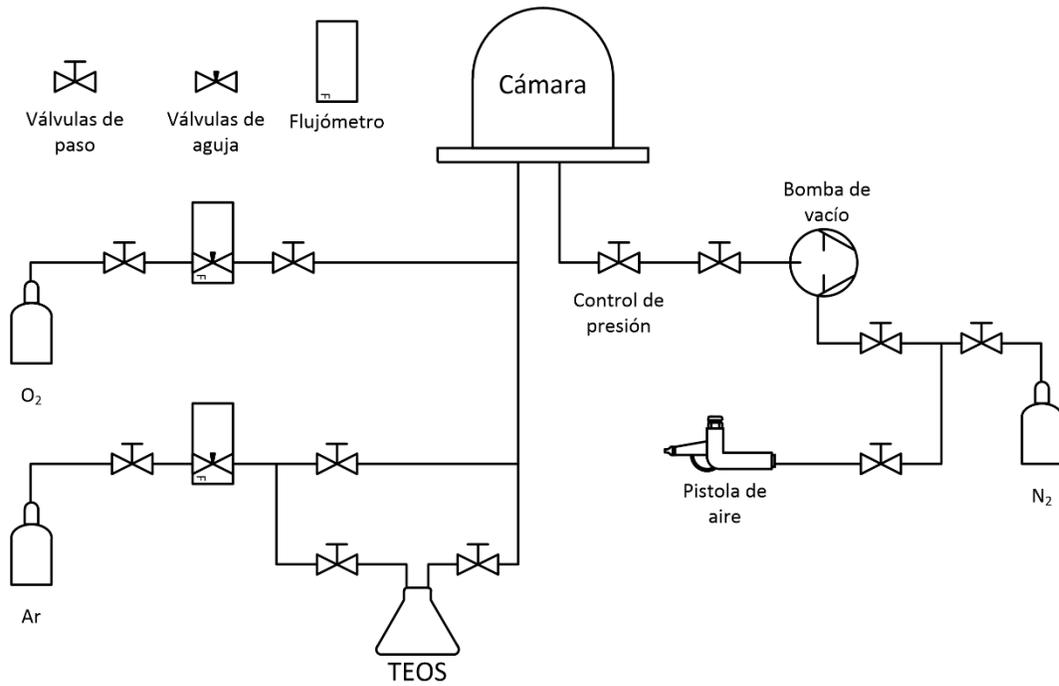


Figura 4.1 a) Sistema de HW- CVD empleado para los depósitos usando TEOS. b) Zona de reacción en el interior de la cámara y c) diagrama de flujo de gases.

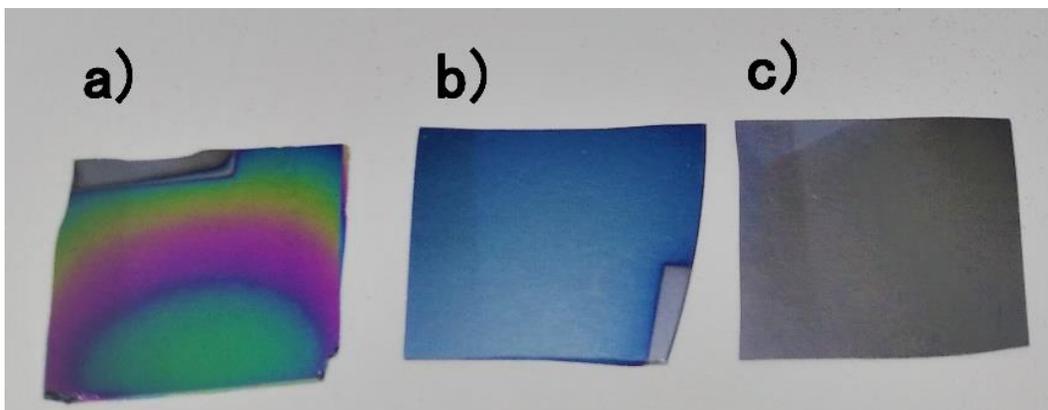
## 4.2 Resultados

En esta sección se describen los resultados obtenidos del depósito de películas de SiOC usando TEOS como material precursor. Como antecedente, en trabajos anteriores de este grupo de trabajo se ha reportado la obtención de películas de SiOC usando TEOS. En los primeros trabajos se reportaron los efectos de parámetros como la temperatura de sustrato y de filamento, sin embargo, estos no estaban centrados en estudiar las propiedades luminiscentes del material. En trabajos posteriores se reportó la obtención de películas de SiOC con una luminiscencia intensa variando algunos parámetros, principalmente la temperatura del filamento <sup>39</sup>.

### 4.2.1 Efecto de la presión de cámara

Los depósitos se realizaron usando un filamento de tungsteno de 0.75 mm de diámetro a una temperatura de 1800 °C, mientras la temperatura de sustrato se fijó en 200 °C. Como gas de arrastre se usó argón a un flujo de 30 sccm. Para esta serie de experimentos, se varió la presión de cámara en 0.1, 0.3 y 0.5 torr.

Las muestras depositadas a diferente presión de cámara presentan una apariencia superficial diferente, donde en la muestra depositada a 0.1 torr se puede observar la formación de anillos concéntricos, mientras que las otras muestras presentan una buena uniformidad, como se puede observar en la figura 4.2. Aunque la muestra obtenida a 0.5 torr presenta una buena uniformidad, bajo estas condiciones se tienen una razón de crecimiento muy baja, además, se tienen la formación de silicatos como polvos finos en la



*Figura 4.2 Muestras depositadas a a) 0.1, b) 0.3 y c) 0.5 torr.*

cámara y el sustrato. La formación de estos polvos finos está relacionada con un incremento en las reacciones en fase homogénea debido a la presión de cámara con lo que los precursores reaccionan en fase vapor antes de alcanzar el sustrato precipitándose como sólidos.

En la tabla 4.1 se presentan el índice de refracción y el espesor obtenidos por elipsometría en esta serie de muestras. Para la muestra depositada a 0.1 torr las mediciones se realizaron en la zona central de los anillos concéntricos. Se observa que el espesor presenta una relación inversa con la presión de cámara, siendo a 0.1 torr cerca de ocho veces mayor que a 0.5 torr. Por otra parte, el índice de refracción presenta una reducción mínima al incrementar la presión de cámara, teniendo en todos los casos un valor cercano al del óxido crecido térmicamente.

*Tabla 4.1. Índice de refracción y espesor por elipsometría de muestras depositadas a diferente presión de cámara.*

<b>Presión (torr)</b>	<b>Espesor (nm)</b>	<b>Índice de refracción</b>
<b>0.1</b>	402	1.49
<b>0.3</b>	125	1.46
<b>0.5</b>	54	1.44

En la figura 4.3 se presentan los espectros de fotoluminiscencia de muestras obtenidas a diferentes presiones de cámara. Se observó una diferencia en la intensidad de emisión de varios ordenes de magnitud al incrementar el espesor, siendo mayor a menores presiones de depósito. Esta diferencia en la intensidad es debido a las diferencias en el espesor de las películas <sup>6</sup>. Los espectros se presentan normalizados para una mejor comparación. Todas las películas muestran una banda amplia en la región de visible, centrada en la región del azul entre 380 y 420 nm.

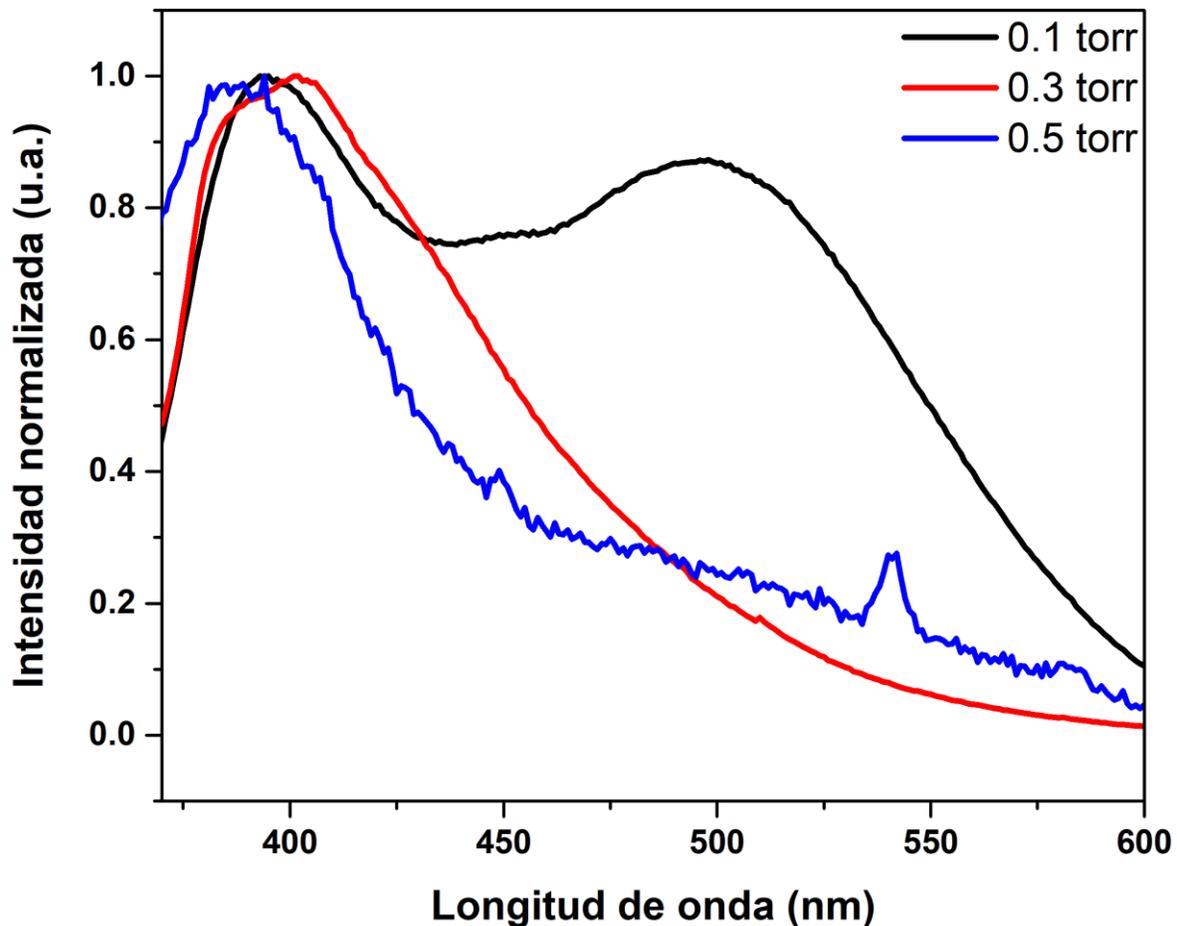


Figura 4.3 Espectros de fotoluminiscencia de muestras obtenidas a diferentes presiones de cámara.

En mediciones de XRD no fue posible detectar picos de difracción relacionados con material en fase cristalina. Aunque esto no descarta la formación de estos si es un indicativo de que el confinamiento cuántico no tiene un rol principal en la emisión de las películas. Podemos entonces atribuir esta banda de emisión a defectos relacionados con vacancias de oxígeno como NOV y centros E', además, como se ha comentado esta banda también está relacionada con la formación de nanoclusters de carbono y defectos de tipo NOV relacionados con carbono. Por otro lado, la muestra depositada a 0.1 torr presenta una banda intensa entre 450 y 600 nm centrada en 500 nm. Esta banda puede estar relacionada con defectos del tipo STE y NBOHC.

En la figura 4.4 se presentan los espectros de FTIR de las muestras obtenidas a diferentes presiones de depósito. En todas las muestras es posible identificar las bandas en 440, 800 y 1064  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los modos rocking, bending y stretching de Si-O-Si, respectivamente. En todas las muestras la banda relacionada con el modo stretching se encuentra desplazada a valores entre 1029 y 1049  $\text{cm}^{-1}$ , indicando una deficiencia de oxígeno. Este resultado es acorde a lo descrito en fotoluminiscencia, donde se relacionaron las bandas de emisión a diferentes tipos de defectos por centros deficientes de oxígeno. Adicionalmente, es posible observar bandas de absorción relacionadas con enlaces de Si-H<sub>n</sub> y Si-CH<sub>n</sub>. El hombro relacionado con enlaces Si-O-C se hace más estrecho a mayores presiones de depósito, lo que indica una disminución en la cantidad del carbono que se integra a la estructura del SiOC.

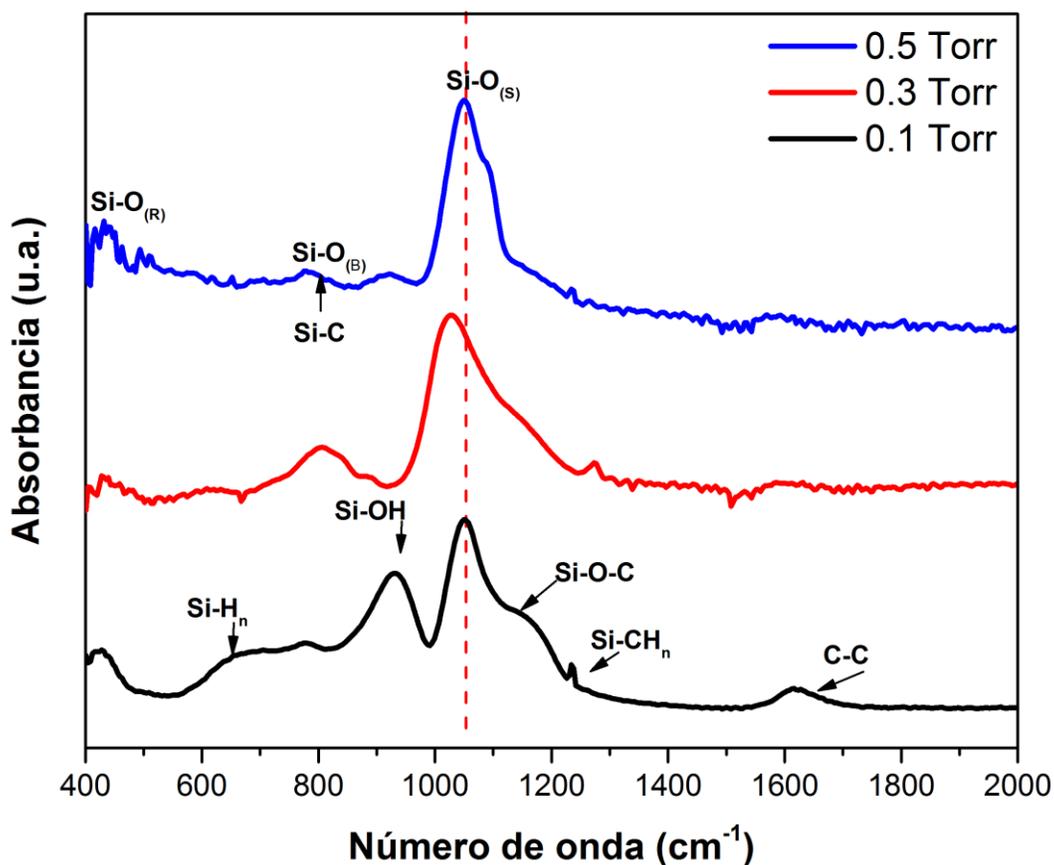


Figura 4.4 Espectros de FTIR de muestras obtenidas a diferentes presiones de depósito en la cámara.

Solo la película depositada a 0.1 muestra la banda relacionada con enlaces Si-OH, lo cual pudiera estar relacionado con la banda adicional observada en fotoluminiscencia para esta muestra.

#### 4.2.2 Efecto de la temperatura de sustrato.

Aunque con las diferentes presiones de depósito se obtuvieron películas con una buena emisión en el espectro visible, para continuar con este trabajo se decidió usar una presión de cámara 0.3 torr, ya que esta es lo que presenta mejor uniformidad superficial. En esta sección se describen los resultados obtenidos de muestras depositadas a temperaturas de 50, 200 y 400 °C, con una temperatura de filamento de 1800 °C y un flujo de argón de 30 sccm.

En esta serie de muestras, mediciones de elipsometría no presentan un cambio significativo en el índice de refracción a diferentes temperaturas de depósito, como se puede observar en la tabla 4.2. Por otro lado, existe una disminución en el espesor de las películas al incrementar la temperatura de depósito. Como ya se ha comentado en secciones anteriores, esto es debido a que una mayor energía superficial permite una mejor difusión de los radicales en la superficie del sustrato.

*Tabla 4.2 Índice de refracción y espesor por elipsometría de muestras depositadas a diferente presión de cámara.*

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Índice de refracción</b>	<b>Espesor (nm)</b>
<b>200</b>	1.46	125
<b>300</b>	1.44	114
<b>400</b>	1.45	103

En la figura 4.5 se presentan los espectros de fotoluminiscencia de películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. Para todas las muestras se presentaron bandas intensas de emisión centradas en la región del azul, la cual ha sido relacionada con defectos como centros E', NOV y NOV relacionadas con carbono.

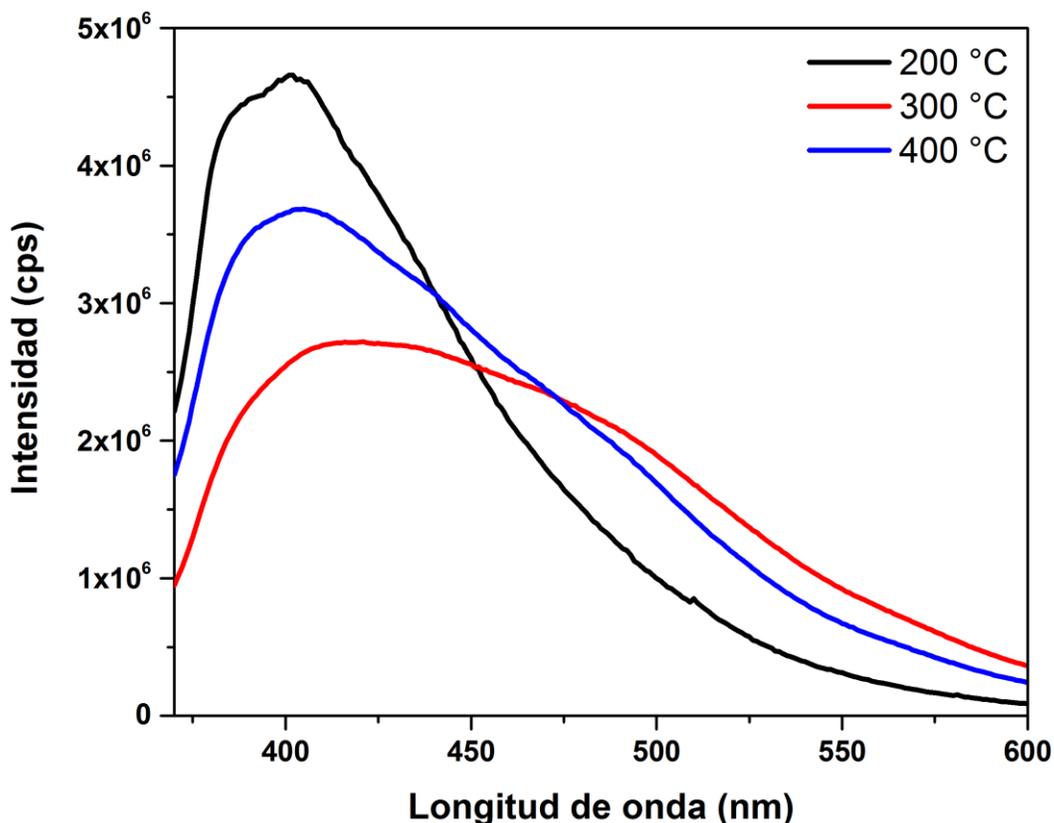


Figura 4.5 Espectros de fotoluminiscencia de muestras obtenidas a diferentes temperaturas de sustrato.

Aunque no se observa alguna tendencia en particular al incrementar la temperatura, las muestras obtenidas a mayor temperatura de depósito presentan una banda de emisión más amplia. Este cambio puede estar relacionado con un incremento en la concentración de defectos como STE y NBOHC.

En la figura 4.6 se presentan los espectros de FTIR de muestras obtenidas a diferentes temperaturas de sustrato. Los espectros presentan bandas de absorción descritas anteriormente. La banda de absorción relacionada con el modo stretching presenta un corrimiento de 1029 a 1045  $\text{cm}^{-1}$  al incrementar la temperatura de depósito, lo que sugiere una mayor cantidad de centros deficientes de oxígeno a menores temperaturas. Podemos observar también una reducción en la intensidad del hombro relacionado con enlaces Si-O-C, así como en la banda relacionada con enlaces Si-C, lo que sugiere una menor incorporación de carbono en la película.

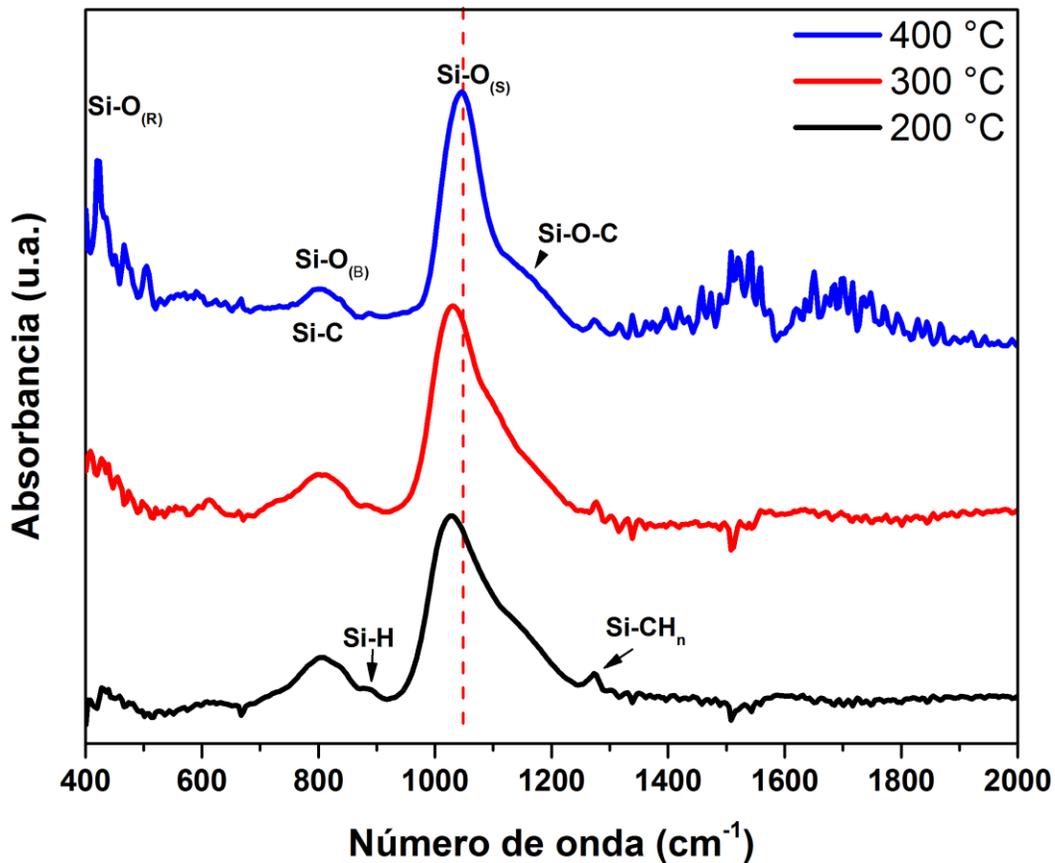


Figura 4.6 Espectros de FTIR de muestras obtenidas a diferentes temperaturas de sustrato.

Por otra parte, se observa una tendencia a disminuir la intensidad de las bandas asociadas con radicales OH y  $\text{CH}_n$  al aumentar la temperatura de depósito.

De forma complementaria se realizaron mediciones de EPL y TRPL para tener más elementos para poder determinar el origen de la luminiscencia en las películas. Las mediciones se realizaron sólo sobre la muestra obtenida a 300 °C. En la figura 4.7 se presentan los espectros de excitación medidos en el máximo de emisión de la muestra (420 nm). Podemos observar una banda intensa centrada en 470 nm, la cual hemos relacionado previamente con centros deficientes de oxígeno, en particular con NOV y NBOHC. Aunque no es posible identificar bandas adicionales haciendo una deconvolución sobre esta banda podemos observar una contribución de una banda centrada cerca de 290 nm, la cual hemos atribuido a transiciones ópticas directas en nanocristales de silicio. El hombro observado cerca de 360 nm podría corresponder a estas mismas transiciones.

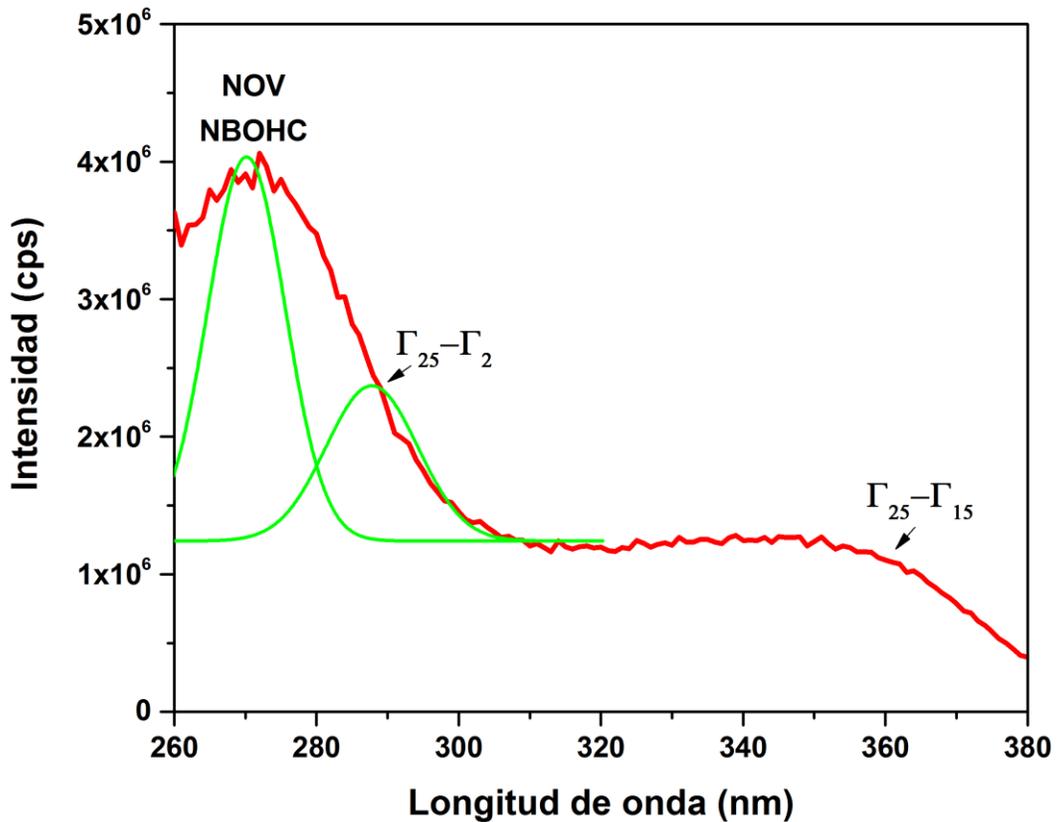


Figura 4.7 Espectro de excitación de la muestra obtenida a 200 °C.

En la figura 4.8 se presentan los resultados de TRPL medidos en el rango de microsegundos a diferentes longitudes de emisión de la muestra obtenida los 300 °C. Para la obtención de los diferentes tiempos de vida media se usó un ajuste exponencial descrito previamente considerando  $n=3$ . de la misma forma se pueden identificar diferentes componentes de tiempos de vida media cortos (ns) y largos ( $\mu$ s), como se muestra en la tabla 4.3. Se presentan diferentes componentes de menor tiempo de vida, las cuales hemos relacionado con la presencia de diferentes defectos en la matriz de SiOC. Por otro lado, los tiempos de vida más largos presentan una tendencia de aumentar al incrementar la longitud de emisión. Como se mencionó antes, este comportamiento es acorde a los modelos de confinamiento cuántico para nanocristales de silicio. Aunque no fue posible detectar alguna fase cristalina en mediciones de XRD los resultados obtenidos por EPL y TRPL sugieren que si existe una contribución en la luminiscencia relacionada a efectos de confinamiento cuántico.

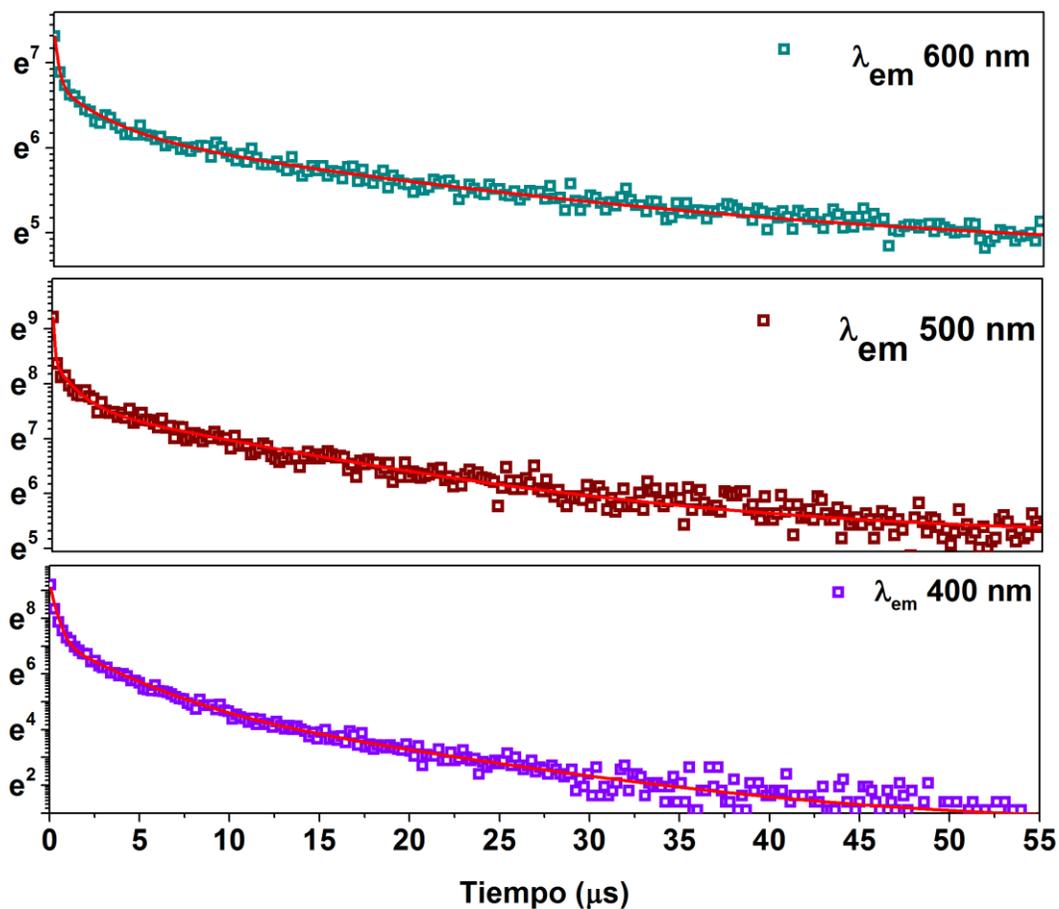


Figura 4.8 Tiempos de decaimiento obtenidos por TRPL medidos a diferentes longitudes de emisión para la muestra obtenida a 200 °C.

Tabla 4.3 Tiempos de vida media obtenidos por ajuste exponencial.

$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau_1$ ( $\mu s$ )	$\tau_2$ ( $\mu s$ )	$\tau_3$ ( $\mu s$ )
400	0.3	2.6	9.4
500	0.1	1.1	13.5
600	0.2	2.6	22.3

En reportes previos de este grupo de trabajo se observó la formación de material nanocristalino mediante mediciones de TEM en películas depositadas bajo condiciones similares<sup>39</sup>, lo que puede apoyar los resultados aquí mostrados.

### 4.3 Resultados de los tratamientos térmicos

En esta sección se presentan los resultados de tratamientos térmicos en atmósferas de hidrógeno, oxígeno, y nitrógeno bajo las condiciones descritas previamente. Para esta serie de experimentos Las películas fueron depositadas a una presión de cámara de 0.3 torr, ya que es la que presenta una mejor calidad en la superficie. Fijaron las temperaturas de depósito en 200 °C y la temperatura del filamento en 1800 °C.

#### 4.3.1 Tratamientos térmicos en oxígeno y plasma de hidrógeno

La figura 4.9 presenta los espectros de fotoluminiscencia de muestras tratadas en oxígeno a 600 y 750 °C y en plasma de hidrógeno a 300 °C. Todas las muestras presentaron una reducción en su intensidad de emisión, siendo prácticamente eliminada en la muestra tratada en hidrógeno.

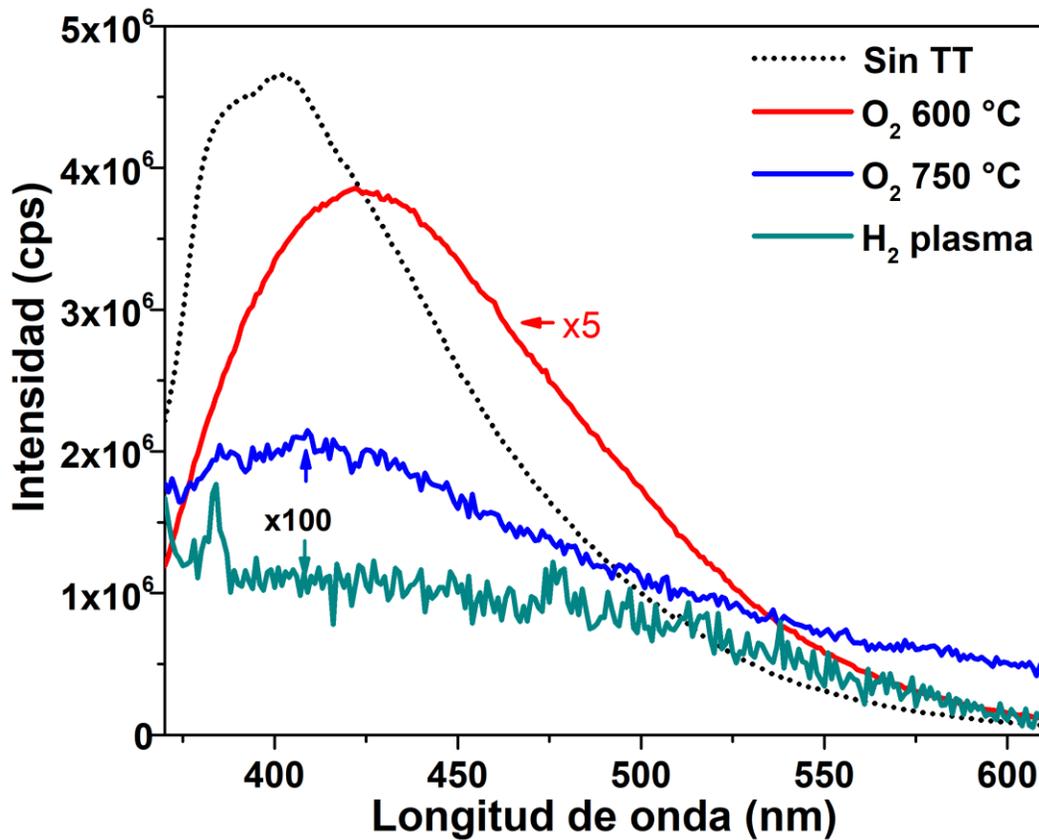


Figura 4.9 Espectros de fotoluminiscencia de muestras con tratamientos térmicos en oxígeno y plasma de hidrógeno.

En este caso, también podemos atribuir esta reducción a la eliminación y pasivación de defectos por la incorporación de oxígeno e hidrógeno o a un daño estructural inducido por el plasma de hidrógeno.

En la figura 4.10 se presentan los espectros de FTIR de las muestras tratadas en oxígeno y plasma de hidrógeno a diferentes temperaturas. En la muestra tratada en oxígeno al incrementar la temperatura del tratamiento se observa un corrimiento del modo stretching de Si-O-Si de 1029 a 1060 y 1080  $\text{cm}^{-1}$ , valor presentado en óxidos crecidos térmicamente. Es claro que el corrimiento de esta banda es producido por la incorporación de oxígeno en los sitios disponibles, lo cual provoca la eliminación de los diferentes centros radiativos relacionados con deficiencia de oxígeno.

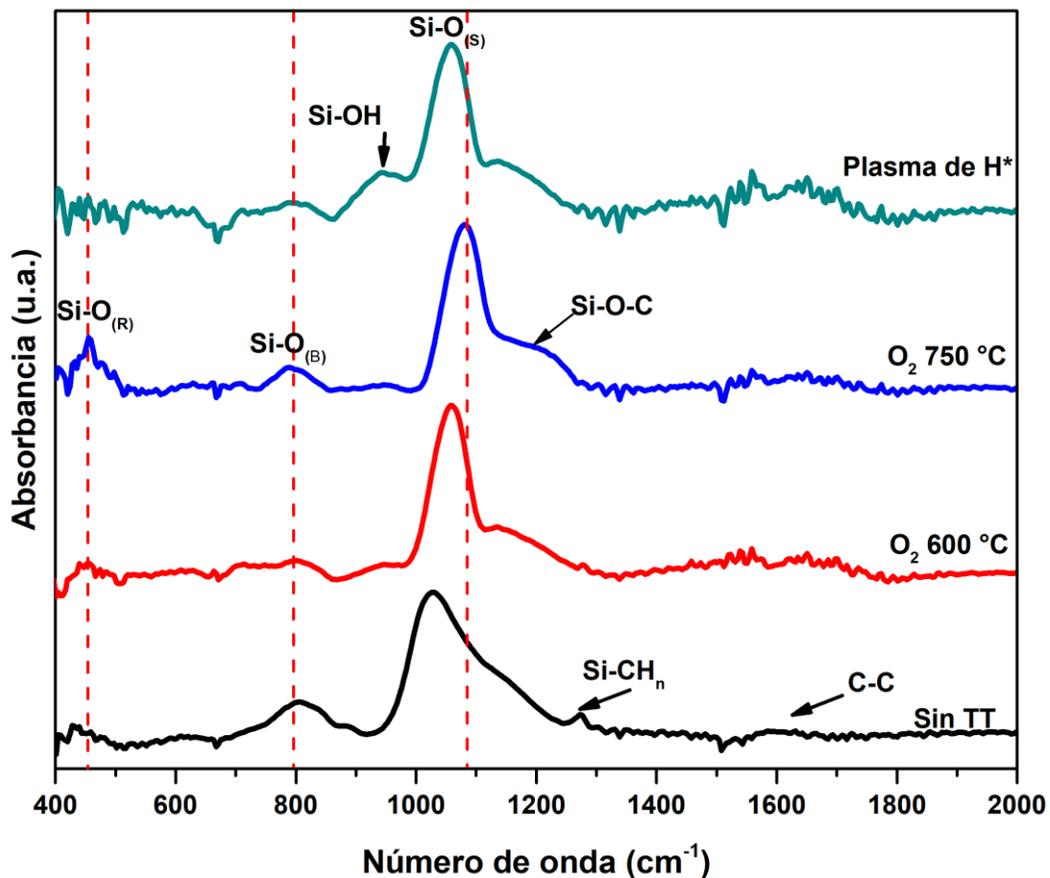


Figura 4.10 Espectros de FTIR de muestras con tratamientos térmicos en oxígeno y plasma de hidrógeno.

Estas muestras también presentan una disminución en las bandas relacionadas con enlaces Si-OH y Si-CH<sub>n</sub> lo que significa que hay una desorción de estos radicales. Por otro lado, observamos una disminución en el ancho medio de la banda stretching y un hombro más definido lo cual se relaciona con una separación de fases entre el Si-O-Si y el Si-O-C.

#### 4.3.2 Tratamientos térmicos en nitrógeno

En la figura 4.11 se presentan los espectros de fotoluminiscencia de muestras tratadas en nitrógeno a diferentes temperaturas. La muestra tratada a 600 °C presentó el mayor incremento en la intensidad de emisión, conservando un perfil similar al de la muestra sin tratamiento térmico. Esto podría indicar que los mecanismos de emisión son prácticamente los mismos y hubo un incremento en particular de estos centros radiativos después de los tratamientos térmicos.

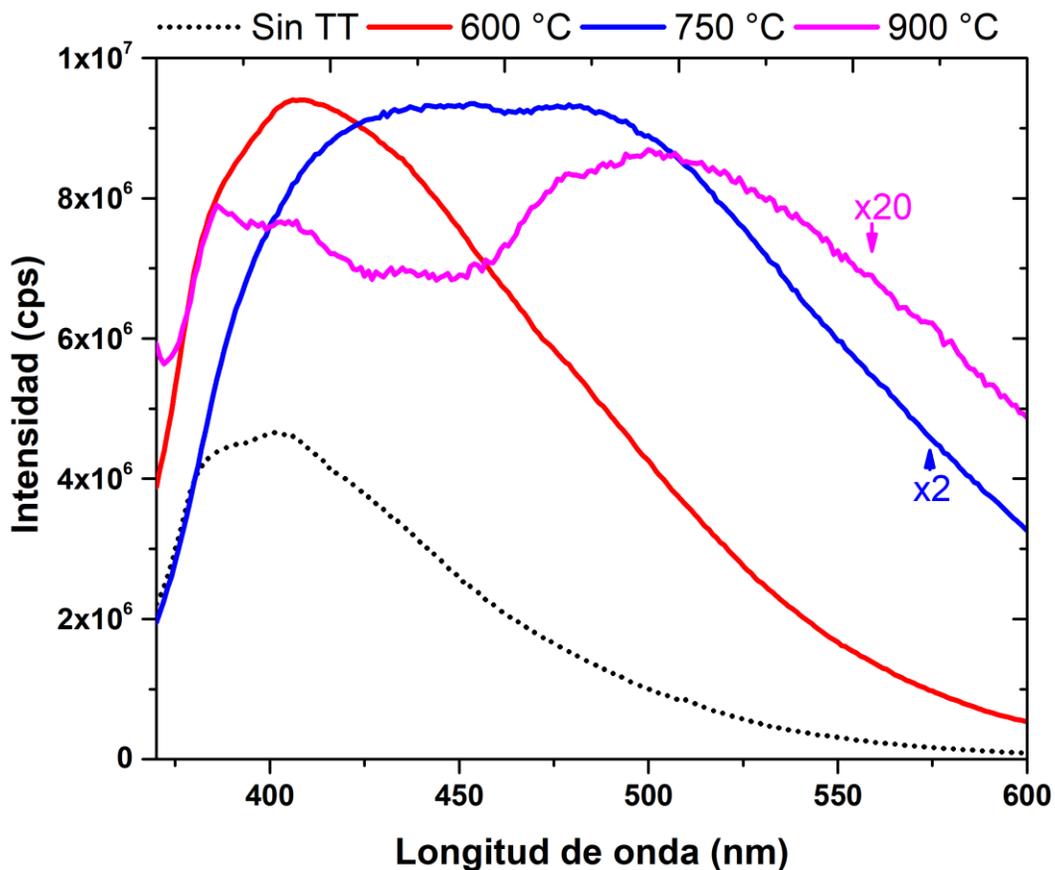


Figura 4.11 Espectros de fotoluminiscencia de muestras con tratamientos térmicos en nitrógeno a diferentes temperaturas.

Hemos relacionado anteriormente esta banda azul con defectos de tipo NOV, NOV relacionada con carbono y centros E'. Por otro lado, la muestra tratada a 750 °C también presentó un incremento en la intensidad de emisión, pero además esta presentó un incremento en el ancho de la banda de emisión, abarcando una gran porción del espectro visible, mostrándose como una luz blanca intensa a simple vista al ser expuesta a luz UV. Este cambio puede estar relacionada con la activación de diferentes centros radiativos relacionados con emisiones a mayores longitudes de onda, como pueden ser STE y NBOHC. Con los resultados presentados previamente resulta difícil poder atribuir estos cambios a efectos de confinamiento cuántico, ya que como se comentó este no presentaba una función principal en la emisión de las películas y las condiciones usadas para los tratamientos térmicos no son las adecuadas para inducir un incremento significativo en la

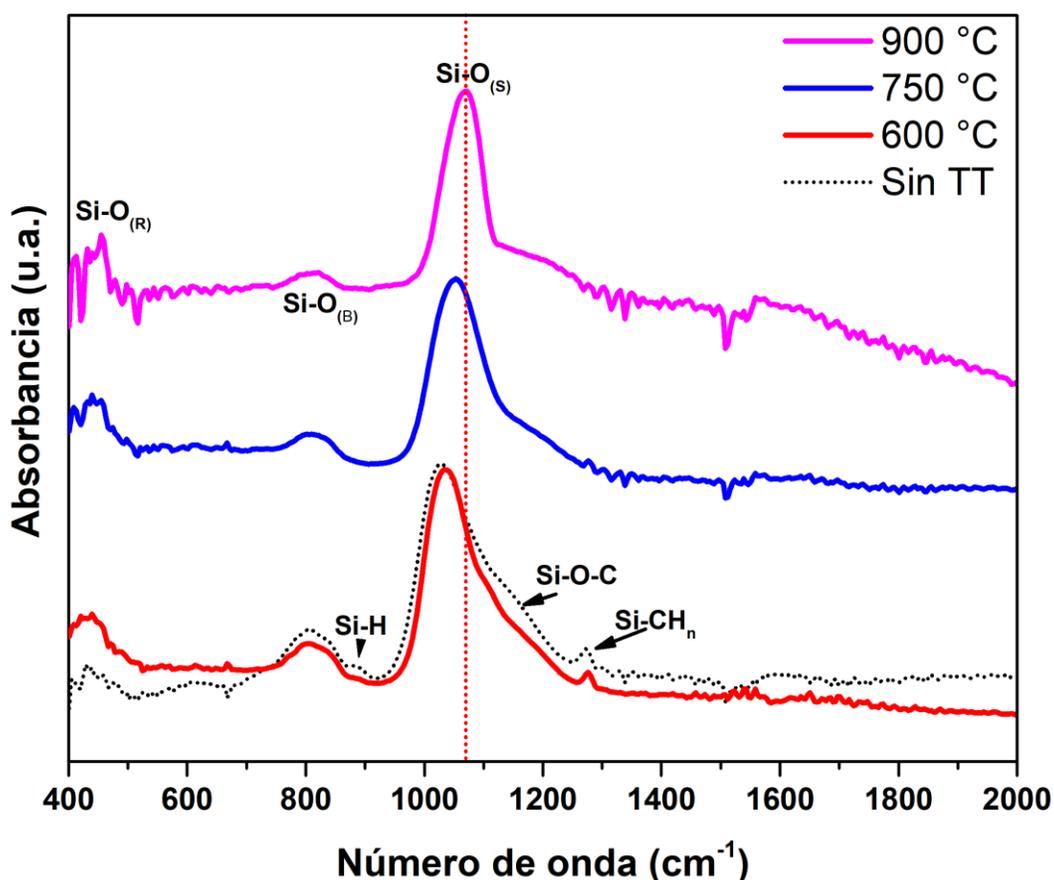


Figura 4.12 Espectros de FTIR de muestras con tratamientos térmicos en nitrógeno a diferentes temperaturas.

porción de materia en fase cristalina. Finalmente, la muestra tratada a 900 °C, aunque continúa presentando una banda amplia, su intensidad de emisión se ha reducido por debajo de la emisión de la muestra sin tratamientos. Como se comentó anteriormente, esto puede ser ocasionado por un reordenamiento estructural por efectos de las altas temperaturas, con lo cual gran parte de los defectos son eliminados.

En la figura 4.12 se presentan los espectros de FTIR de las muestras tratadas en nitrógeno a diferentes temperaturas. En todas las muestras se presenta una desorción tanto de hidrógeno como de radicales OH, lo cual puede estar activando diferentes centros radiativos en las películas. Por otro lado, se presenta un corrimiento del modo stretching al incrementar la temperatura, alcanzando un valor máximo de  $1068\text{ cm}^{-1}$  en la muestra tratada a 900 °C. Además, existe una disminución en el ancho medio de esta banda al incrementar la temperatura. Esta reducción ha sido atribuida a un reordenamiento en la estructura, con lo que se eliminan defectos estructurales, tensión en la red y se induce una densificación de la película <sup>92</sup>. Estos cambios de posición y el ancho de la banda en el modo stretching corroboran que la disminución en la intensidad de emisión es producida por una eliminación de defectos.

De forma complementaria, se realizaron mediciones de XPS sobre muestras sin tratamientos térmicos y con tratamientos térmicos a 750 °C. En la tabla 4.4 se presentan el análisis composicional de las muestras. Se puede observar que la cantidad de silicio es prácticamente la misma, mientras que la concentración de carbono disminuye y la de oxígeno aumenta. Esto está relacionado con la desorción de radicales  $\text{CH}_n$  que se describió en FTIR. Para el caso de las muestras obtenidas con TEOS no fue posible identificar una cantidad cuantificable de átomos de tungsteno provenientes del filamento. En la figura 4.13 se observan espectros de XPS sobre la ventana de Si 2p.

Tabla 4.5 Composición elemental por XPS de muestras obtenidas con TEOS con y sin tratamientos térmicos.

Muestra	Composición elemental (% atómico)			
	Si	C	O	w
Sin TT	38	13	49	0
TT a 750°C	39	6	55	0

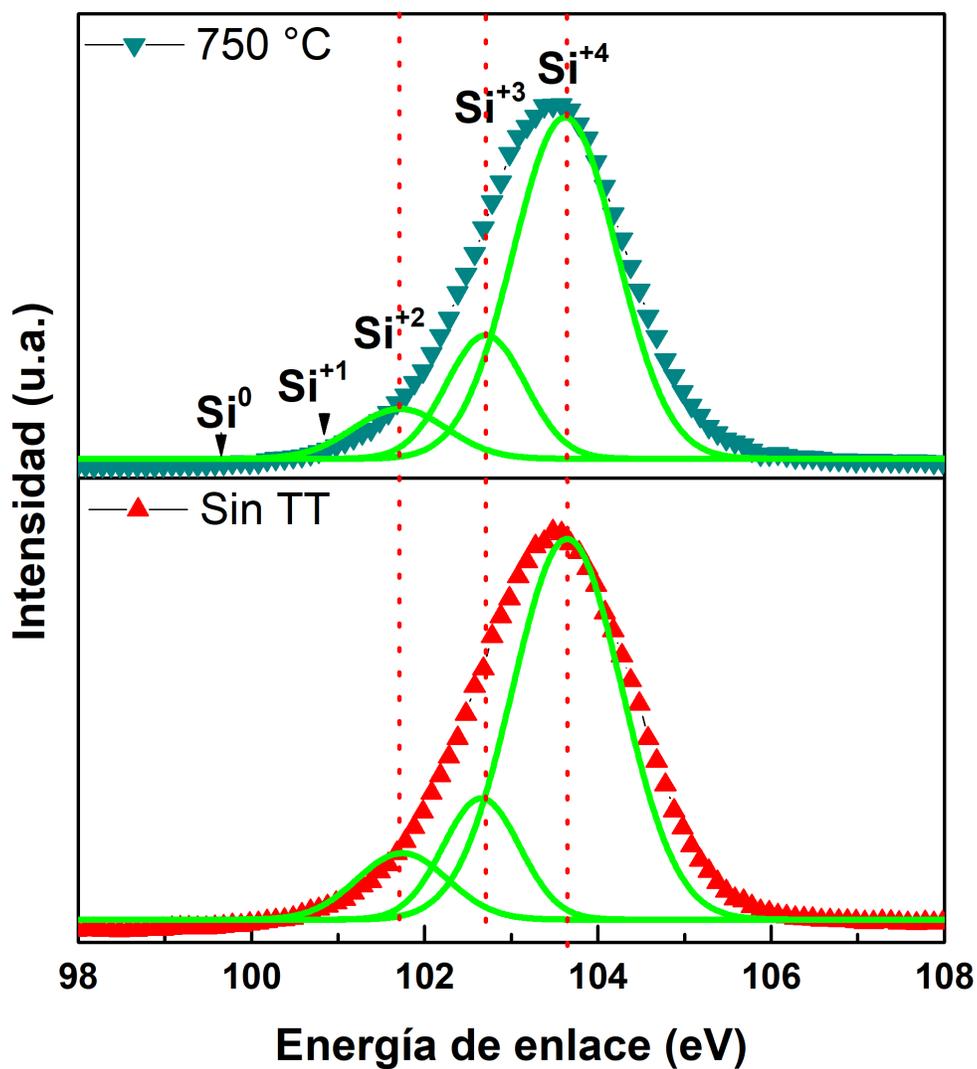


Figura 4.13 Espectros de XPS sobre la ventana de Si 2p de muestras sin y con tratamientos térmicos en nitrógeno a 750 °C.

Los espectros de la muestra con y sin tratamiento térmico tienen un máximo centrado cerca de 103.7 eV, atribuido a un estado de Si<sup>0</sup> que está relacionado con la formación de dióxido de silicio. También es posible identificar contribuciones de los estados Si<sup>+2</sup> y Si<sup>+3</sup>. Dado la baja concentración de carbono que se observó en el análisis composicional el origen de estas bandas está relacionado principalmente con la formación de subóxidos por una deficiencia de oxígeno y en menor medida con la incorporación del carbono en enlaces de Si-O-C. Se observa que prácticamente no hay cambios en los espectros antes y después de los tratamientos térmicos. Esto refuerza la idea de que bajo estas condiciones los diferentes centros radiativos continúan presentes después de los tratamientos térmicos, siendo únicamente activados por los diferentes radicales que actuaban como pasivadores de estos centros.

## Capítulo 5. Discusión general de los mecanismos de emisión

Con base en los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones, se propone que el origen de la luminiscencia para ambos precursores es una combinación de efectos de confinamiento cuántico por la presencia de material nanocristalino y a defectos en la matriz de SiOC, principalmente los relacionados con centros deficientes de oxígeno y defectos relacionados a la incorporación de carbono. Sin embargo, debido a la complejidad estructural y la variedad de fenómenos a los cuales puede ser atribuida la emisión, resulta complicado cuantificar la contribución de estos.

### 5.1 Diferencias entre MMS y TEOS

Dado que los sistemas y las condiciones óptimas de depósito son diferentes para cada precursor es difícil hacer una comparación directa de los resultados obtenidos. Una de las principales diferencias en las películas obtenidas es un cambio en la razón de la composición para  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ . Esta diferencia radica principalmente en los flujos usados durante los depósitos, ya que como se ha descrito previamente, para el caso de MMS además se tiene un control en los flujos de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  lo que permite un control en la incorporación de estos elementos a las películas.

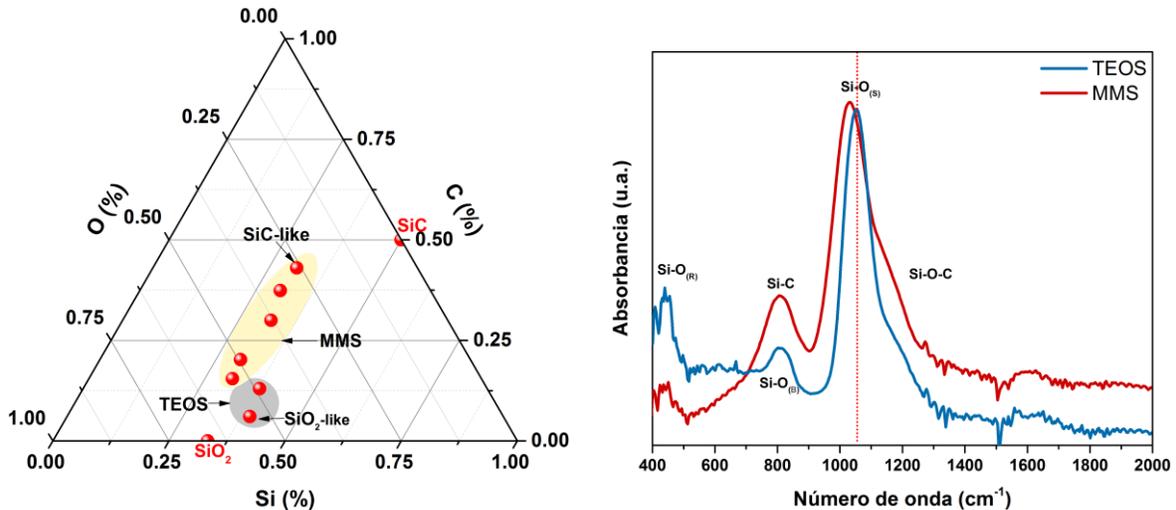


Figura 5.1 a) Diagrama ternario de composición de muestras obtenidas con MMS y TEOS bajo diferentes condiciones. b) Espectros FTIR de muestras obtenidas con MMS y TEOS.

En la figura 5.1 a) se muestra un diagrama ternario de las diferentes composiciones que fueron obtenidas en las películas usando ambos precursores. Como se puede observar el uso de MMS permite la obtención de películas con propiedades cercanas al carburo de silicio (SiC-like) hasta un oxicarburo de silicio de bajo contenido de carbono, mientras que con TEOS se obtienen películas con muy bajo contenido de carbono con estructura similar a la del dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>-like). Aunque del diagrama de composición no es posible determinar el estado en el que se encuentra el carbono, de los espectros de FTIR mostrados en la figura 5.1 b) se puede observar que para MMS éste se encuentra principalmente en enlaces Si-C y Si-O-C rico en carbono.

A pesar del hecho de que la molécula de TEOS presenta un mayor contenido de carbono por cada átomo de silicio (8:1) en comparación al MMS (1:1) se pudo observar que una mínima concentración de este se incorpora en las películas. En la tabla 5.1 se presentan las energías de disociación de diferentes enlaces presentes en moléculas de MMS y TEOS <sup>93</sup>.

*Tabla 5.1 Energías de disociación de diferentes enlaces en estado gaseoso.*

<b>Enlace</b>	<b>Energía (kJ/mol)</b>
H-H	436
O-O	498
C-C	607
O-CH <sub>3</sub>	377
H-C	337
Si-C	435
Si-H	298
Si-O	798

Basados en las energías de enlace de los diferentes elementos presentes en la molécula de TEOS la probabilidad de tener una disociación completa es reducida. Este mismo comportamiento fue descrito por *Nakayama et al.* al comparar películas de SiOC obtenidas con diferentes precursores de base orgánica, donde la obtenida con TEOS mostró el mayor contenido de oxígeno y el menor de carbono, esto debido a que de forma inherente el silicio se encuentra enlazado a cuatro oxígenos <sup>53</sup>, enlace que requiere la mayor energía de disociación de los presentes en la molécula de TEOS. Estudios sobre el depósito de películas

de SiO<sub>2</sub> por CVD usando TEOS como precursor han mostrado que los primeros enlaces en romperse son los de los radicales etil<sup>94,95</sup>, por esta razón gran parte del carbono es transportado fuera de la zona de reacción como un subproducto, evitando su incorporación en las películas.

Por otro lado, para las películas depositadas con MMS se observó un cambio en la concentración del carbono al variar únicamente el flujo de MMS, esto a pesar del hecho de que la relación C/Si se mantiene en 1:1. Dentro de la cámara de reacción, al disociar los gases reactantes se tiene un sistema Si/O/C/H. *Richardson et al.* describe que para sistemas de este tipo existe una gran variedad de compuestos que pudieran formarse, como son: H<sub>2</sub>, HO, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>n</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>n</sub>, Si-Si, SiC, SiO, siendo el SiC el de mayor dificultad para su formación<sup>96</sup>. Tomando esto en cuenta, con flujos bajos de MMS se tendrá una concentración baja de carbono en la cámara, del cual una gran parte formará monóxido y dióxido de carbono o algún radical orgánico siendo transportado fuera de la cámara. Esto permite que el silicio forme enlaces principalmente de Si-O, Si-H, Si-OH e incluso Si-Si los cuales pueden formar nanocristales de silicio, como mostraron los resultados de XRD. Al aumentar el flujo de MMS se presentó un incremento en la concentración de carbono en las películas, esto debido a que el aumento de éste y el silicio en la cámara permitieron la formación de enlaces Si-C. Bajo estas condiciones de depósito los resultados mostraron que las películas están formadas por una combinación de SiC y SiOC. Por otro lado, diversos autores han reportado la obtención de SiC nano y micro cristalino en sistemas de HWCVD usando MMS como material precursor, por lo que es muy probable que una fracción de éste se encuentre en fase cristalina inmerso en la matriz de SiOC<sup>34,46</sup>.

## 5.2 Emisión en películas basadas en MMS

Las diferentes caracterizaciones sobre muestras depositadas bajo diferentes condiciones, sin y con tratamientos térmicos mostraron resultados que pueden relacionar la emisión de luz tanto a efectos de confinamiento cuántico como a defectos en la matriz de SiOC. En primer lugar, el análisis de espectros de excitación mostró bandas que pueden ser atribuidas a transiciones ópticas en material nanocristalino, mientras que mediciones de TRPL

mostraron un aumento en los tiempos de vida media al incrementar la longitud de emisión, comportamiento que está acorde a los modelos de confinamiento cuántico para nanocristales de silicio. Finalmente, la presencia de material nanocristalino pudo ser corroborada por XRD. Para diferentes experimentos realizados los espectros de fotoluminiscencia mostraron un comportamiento que puede ser descrito bajo modelos de confinamiento cuántico. En primer lugar, los espectros de las muestras depositadas a diferentes flujos de MMS presentan un corrimiento hacia el rojo a mayores flujos. De la misma forma, al incrementar la temperatura de depósito se observa este mismo corrimiento, como se puede observar en la figura 5.2.

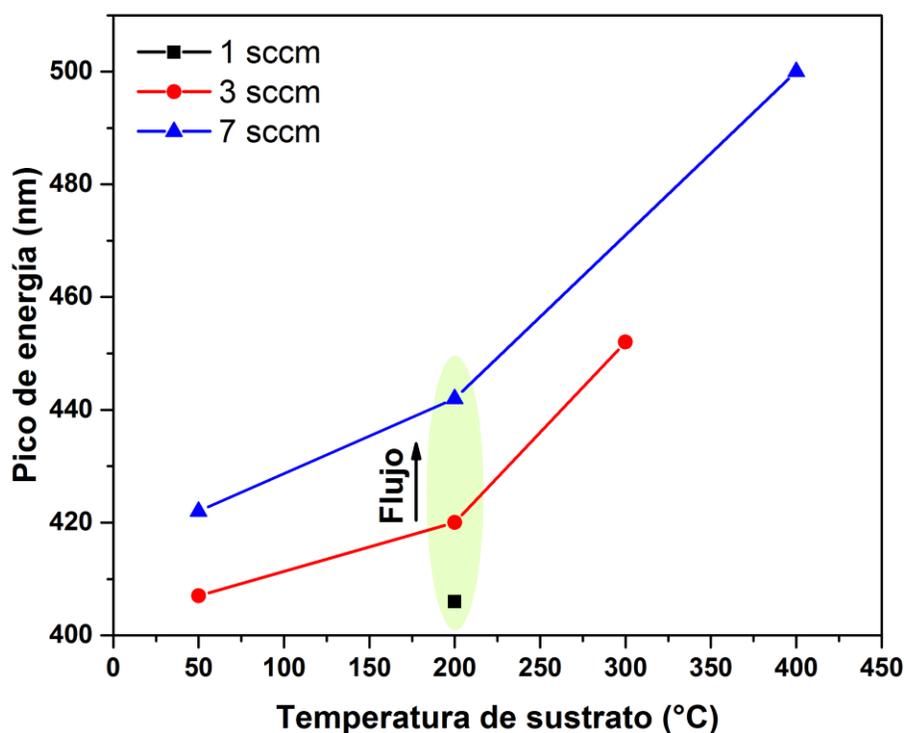


Figura 5.2. Posición del máximo de emisión a diferentes flujos y temperaturas de depósito.

Los resultados de las muestras con tratamientos térmicos en diferentes condiciones también refuerzan la idea de que parte de la emisión está fuertemente relacionada con efectos de confinamiento cuántico. Por un lado, las muestras tratadas en oxígeno y plasma de hidrógeno, aunque mostraron una disminución significativa en la intensidad de emisión, continuaron presentando un espectro de emisión con un perfil similar al de la muestra sin tratamiento térmico, donde todas continúan presentando un máximo en la banda de

emisión cercano a los 420 nm. Por otro lado, las muestras tratadas en nitrógeno a 600 y 750 °C, aunque mostraron un cambio en el perfil de la banda de emisión al hacer una deconvolución se identificó una contribución importante de la banda centrada en 420 nm, la cual relacionamos previamente con efectos de confinamiento cuántico. Para el caso de la muestra tratada a 900 °C en nitrógeno se observó una reducción importante en la intensidad de las bandas adicionales que habían aparecido a menores temperaturas, además, el máximo de la banda de emisión se desplazó a los 430 nm. Este comportamiento estaría justificado por un ligero incremento en el diámetro de los nanocristales por el tratamiento térmico. Como se ha mencionado, las condiciones empleadas para los tratamientos térmicos no son las ideales para inducir cambios significativos en el diámetro del material nanocristalino, donde se requieren temperaturas cercanas a los 1000 °C y tiempos por arriba de una hora <sup>44,63</sup>. Por otro lado, en las muestras depositadas con flujos altos de MMS los espectros de fotoluminiscencia obtenidos después de los tratamientos térmicos en nitrógeno presentan un ligero cambio en la intensidad de emisión, no así en el perfil general de la banda de emisión donde se conservan prácticamente los mismos máximos de emisión de la muestra sin tratamientos térmicos. Estos resultados revelan que al incrementar los flujos de MMS los efectos de confinamiento cuántico comienzan a dominar como mecanismo de emisión, esto debido a un incremento en la porción en fase cristalina de la película, principalmente de nanocristales de SiC como sugieren los resultados de FTIR y XPS.

Aplicando la relación empírica descrita en el capítulo 1, podemos estimar el diámetro de los nanocristales de silicio en 1.6, 2.1 y 2.8 nm para 400, 500 y 600 nm respectivamente. Sin embargo, debemos considerar que los resultados sugieren también la formación de nanocristales de SiC. Comparado con el silicio, el carburo de silicio presenta un gap más amplio, por lo que su emisión puede ser fácilmente desplazada a mayores energías al disminuir el diámetro de los nanocristales. De igual forma, se han propuesto algunas relaciones entre el diámetro y la energía del gap <sup>97</sup>. Sin embargo, su aplicación no resulta tan simple como en el caso del silicio, ya que por su naturaleza el carburo de silicio presenta

una gran variedad de politipos con diferentes características, por ejemplo, el gap puede variar entre 2.23, 2.86 y 3.0 eV para los tipos 3C, 6H y 4H respectivamente <sup>97</sup>.

Por otro lado, en los mismos espectros de excitación y tiempos de vida media se identificaron componentes que se atribuyeron a una variedad de defectos, principalmente centros deficientes de oxígeno y defectos relacionados con el carbono. En mediciones de FTIR y XPS se pudo verificar que en las películas se tiene una deficiencia de oxígeno, así como la incorporación de carbono en la estructura del SiOC. Los resultados obtenidos de las muestras con tratamientos térmicos aportaron más evidencias de emisión relacionada con defectos. En las muestras tratadas en oxígeno y plasma de hidrógeno se presentó una disminución significativa en la intensidad de emisión. Para las muestras tratadas en oxígeno los resultados de FTIR y XPS mostraron una incorporación de oxígeno en la estructura, lo que representa una disminución en la cantidad de defectos. En el caso de las muestras tratadas en hidrógeno se presentó el mismo comportamiento, donde diversos autores han relacionado esta disminución con la pasivación de defectos del tipo  $\equiv\text{Si}-\text{O}\bullet$ ,  $\equiv\text{Si}\bullet$  y  $=\text{Si}\bullet\bullet$ , en la que los diferentes enlaces libres son ocupados por el hidrógeno <sup>98,99</sup>. Por el contrario, las muestras que fueron tratadas en nitrógeno a 600 y 750 °C presentaron un incremento en la intensidad y en el ancho de la banda de emisión. Los resultados mostraron una desorción de hidrógeno, así como de radicales OH y CH<sub>n</sub>, lo cual sugiere que diferentes defectos pudieron ser activados y dado que se trata de una atmósfera en principio inerte los enlaces libres generados no son ocupados por otros átomos. Esta idea pudo ser reforzada con los resultados de las muestras depositadas con mayores flujos de hidrógeno, donde se esperaba que bajo estas condiciones de depósito se tuviera una mayor incorporación de los diferentes radicales los cuales potencialmente podrían generar una mayor cantidad de defectos radiativos con los tratamientos térmicos, lo cual fue corroborado por FTIR. Después de los tratamientos térmicos en nitrógeno la muestra obtenida a mayores flujos de hidrógeno mostró la mayor intensidad de emisión, lo que sugiere que efectivamente se activó una mayor cantidad de defectos radiativos. En la figura 5.3 se presenta un esquema de cómo se da la activación/pasivación de algunos defectos por los diferentes tratamientos térmicos.

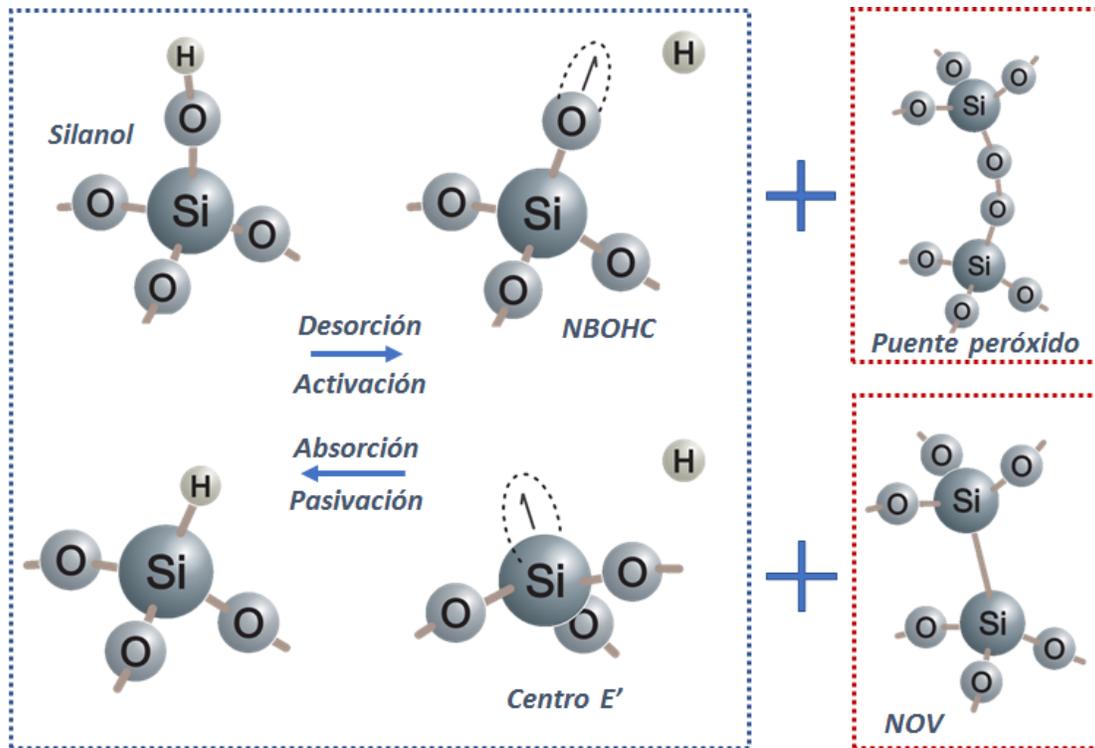


Figura 5.3. Esquemas de activación/pasivación y formación de diferentes tipos de defectos radiativos en la matriz de SiOC después de los tratamientos térmicos.

### 5.3 Emisión en películas basadas en TEOS

En este caso, algunos resultados sugieren que la emisión también está relacionada con una combinación de efectos de confinamiento cuántico en material nanocrystalino y con defectos en la matriz de SiOC. En las mediciones de TRPL fue posible identificar componentes en los tiempos de vida media que se ajustaban a los modelos de confinamiento cuántico. Adicionalmente, en los espectros de excitación se detectó una banda que puede ser atribuida a transiciones ópticas directas en nanocristales, sin embargo, esta banda no está claramente definida como sucedió en las muestras obtenidas con MMS. En mediciones de XRD o espectroscopía Raman no fue posible detectar la presencia de material nanocrystalino, sin embargo, no se descarta la formación de éste, ya que como se mencionó en secciones previas, en trabajos anteriores realizados en el mismo sistema se observó la formación de material nanocrystalino por microscopia TEM. Por otro lado, no se observaron tendencias claras en los espectros de emisión al cambiar las condiciones de

depósito. Además, la emisión en las muestras tratadas en oxígeno e hidrógeno sufrieron una disminución de dos órdenes de magnitud en la intensidad de emisión, a la vez que en el espectro resultante no presenta alguna banda de emisión que podamos relacionar con efectos de confinamiento cuántico, como sucedió con las muestras obtenidas por MMS. Aunque no es posible descartar una contribución en la emisión relacionada con efectos de confinamiento cuántico los resultados muestran que la contribución de éste a la emisión total es mínima.

Una vez discutido lo anterior es claro que los defectos en la estructura de SiOC tienen un papel principal en la emisión de las películas. Por un lado, en mediciones de TRPL y EPL se identificaron componentes relacionadas con defectos, principalmente con centros deficientes de oxígeno y defectos relacionados con carbono. Por otro lado, mediante mediciones de FTIR y XPS se pudo corroborar que en la estructura del óxido se tiene una deficiencia de oxígeno. Esta deficiencia de oxígeno puede ser ocasionada por una descomposición incompleta de la molécula de TEOS, ya que como se mencionó anteriormente resulta complicado romper los cuatro enlaces de Si-O en la molécula. Esto propiciaría a que se tenga la formación de especies  $\equiv\text{Si}\cdot$ ,  $=\text{Si}\cdot\cdot$  y  $-\text{Si}\cdot\cdot\cdot$  durante el depósito, lo que conduce a la formación de centros deficientes de oxígeno.

Con los tratamientos térmicos en oxígeno e hidrógeno prácticamente se eliminó la luminiscencia de las películas, esto debido a que la incorporación de estos átomos elimina o pasiva los diferentes centros radiativos, como se mostró en el esquema de la figura 3.48. También, el incremento en la intensidad y el ancho de la banda de emisión de las muestras tratadas en nitrógeno a 600 y 750 °C se relacionó con la desorción de diferentes radicales, como se observó por FTIR, lo cual activó aún más centros radiativos, mientras que a mayores temperaturas se tiene una disminución en la intensidad de emisión lo que está relacionado con la eliminación de defectos por un reordenamiento en la estructura del SiOC.

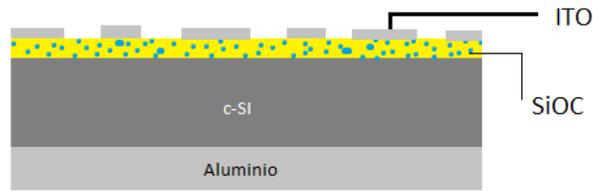
## Capítulo 6. Estructuras para electroluminiscencia (EL)

Para el desarrollo de dispositivos electroluminiscentes, se implementaron diferentes estructuras básicas del tipo capacitor-MOS tratando de lograr obtener emisión en las películas e identificar los posibles mecanismos de conducción en estas. La capa activa de SiOC para los dispositivos fue depositada usando ambos precursores. Los dispositivos se implementaron sobre silicio tipo p (100) de baja conductividad (1-4  $\Omega$ -cm) y depositando contactos superiores de ITO. Los contactos transparentes de ITO se depositaron por RF-Sputtering.

### 6.1 Proceso de implementación para dispositivos EL

A continuación, se describe el procedimiento seguido para la implantación de las estructuras para electroluminiscencia sobre sustratos de silicio.

1. Las muestras se clivan y se limpian mediante un proceso de limpieza estándar RCA descrito en el apéndice A1.
2. Se deposita la capa activa de SiOC mediante la técnica de HWCVD usando MMS o TEOS como precursor. Las películas fueron depositadas bajo las condiciones que mostraron la fotoluminiscencia más intensa. Estas condiciones son descritas en capítulos posteriores.
3. Algunas muestras son sometidas a tratamientos térmicos en nitrógeno a 700 °C, los cuales mejoran las propiedades de emisión. Otras muestras son ocupadas sin tratamientos térmicos.
4. Contactos transparentes de ITO se depositaron sobre la capa activa. Durante el depósito se usaron mascarillas para grabar contactos cuadrados de 1 y 2 mm por lado. Se dan más detalles de las condiciones de depósito en el apéndice A1.
5. Se depositaron contactos de aluminio de aproximadamente 1  $\mu$ m de espesor en la parte posterior del sustrato de silicio mediante evaporación térmica.
6. Las muestras son sometidas a un tratamiento térmico a 350 °C en vacío, ya que bajo estas condiciones se mejora la calidad de los contactos tanto superior como inferior.



*Figura 6.1 Diagramas de los dispositivos implementados.*

## 6.2 Caracterización de los dispositivos implementados

En los primeros experimentos se probó polarizando los dispositivos implementados mediante una fuente de voltaje, incrementando éste gradualmente esperando poder observar emisión de luz, sin embargo, ninguna muestra presentó emisión a simple vista. Además, al aplicar un voltaje cercano a los 30 V las muestras presentaban un daño estructural entrando en corto circuito. Posteriormente, para la caracterización eléctrica de los dispositivos se realizaron mediciones de I-V para tratar de identificar los posibles mecanismos de conducción presentes. En la figura 6.2 se presentan las curvas I-V de los dispositivos implementados basados en MMS y TEOS. Como se puede observar la curva de I-V tiene el mismo comportamiento de una curva correspondiente a un diodo de silicio, donde la corriente incrementa exponencialmente a voltajes mayores a 1 V. Este comportamiento no corresponde al esperado para un dispositivo de tipo MOS, ya que debido a la capa de óxido la corriente a esos valores de voltaje no debería incrementar en esos ordenes de magnitud. Para tener una referencia de las curvas esperadas se pusieron contactos de ITO directamente sobre un sustrato de silicio y otra sobre óxido crecido térmicamente de aproximadamente 80 nm de espesor. En la figura 6.2 se presentan las curvas de I-V de estas muestras.

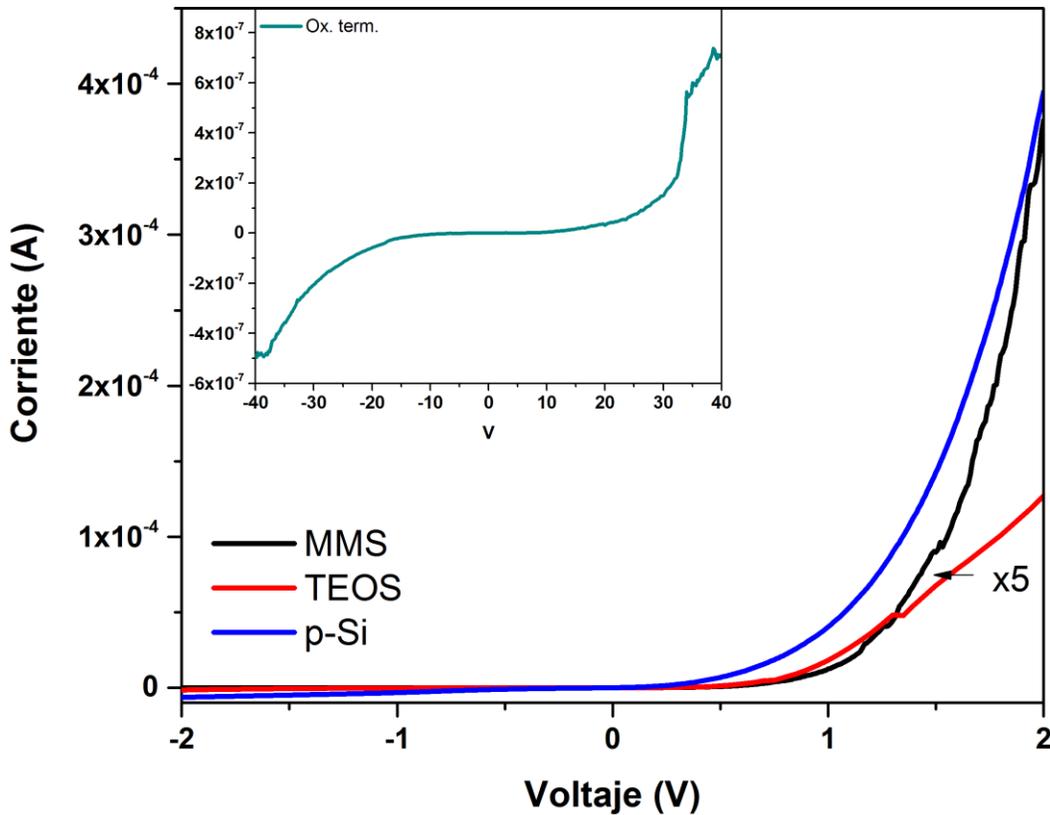
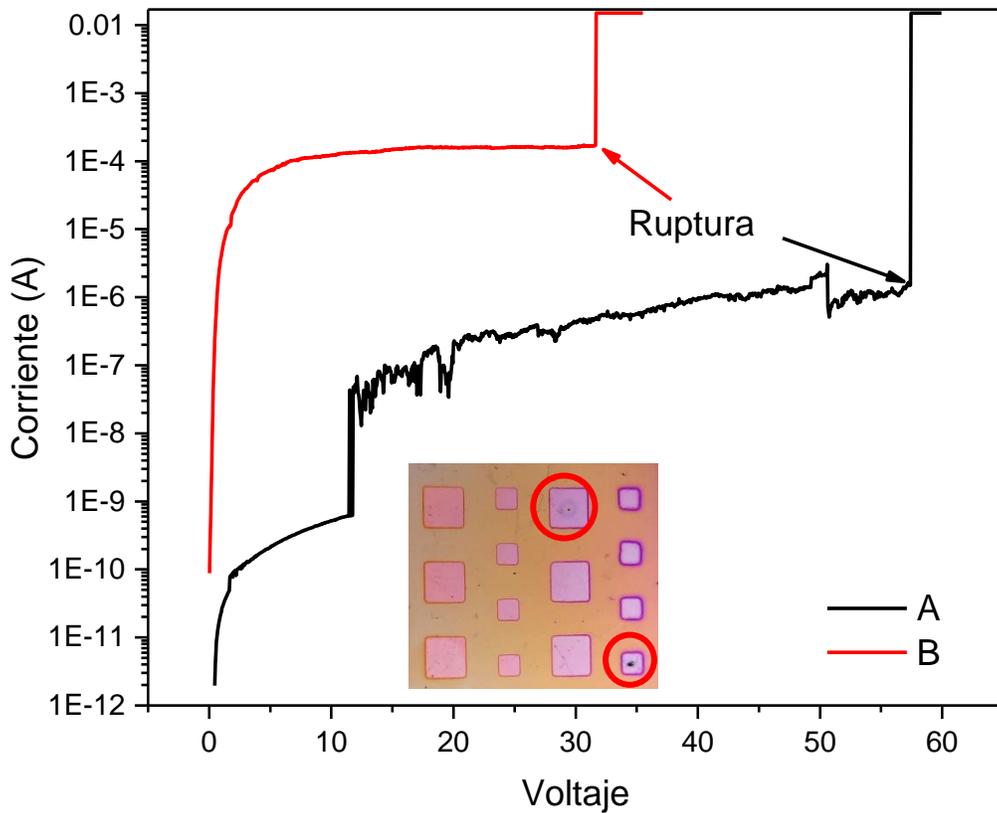


Figura 6.2 Curvas I-V de la estructura implementada con TEOS y curvas de referencia de silicio y dióxido de silicio crecido térmicamente.

Como se puede observar los dispositivos implementados tanto de MMS como de TEOS presentan curvas muy similares a las del sustrato de silicio sin la capa activa, siendo que para dispositivos de este tipo se esperaban pequeñas corrientes aún a altos voltajes, como fue en el caso de la muestra de referencia de óxido térmico. Los resultados sugieren que existen defectos estructurales en la capa activa de SiOC, lo cual provoca que el ITO esté en contacto directo con el sustrato de silicio. Estos defectos pueden ser de tipo pin-hole debido a las condiciones de limpieza, donde el polvo en la superficie del sustrato crea zonas en las que no se deposita la capa activa. También, los defectos superficiales pueden ser generados por las condiciones de depósito, como fue en el caso del MMS donde las imágenes SEM revelaron una superficie bastante irregular con la formación de clusters de gran tamaño, lo que representa un problema, ya que para el desarrollo de tecnologías planares se requiere de películas con una buena uniformidad.

Para tratar de corregir estos problemas en primer lugar se coordinaron las actividades para poder realizar todos los procesos necesarios para el desarrollo de los dispositivos en un solo día, reduciendo así la exposición a la contaminación ambiental en los dispositivos. En los dispositivos basados en TEOS se logró un cambio significativo, sin embargo, no en todos los contactos de un mismo dispositivo fue posible lograr esto, la mayoría continuaban presentando conducción a bajos voltajes aplicados. En la figura 6.3 se muestran las curvas I-V de muestras basadas en TEOS implementadas el mismo día.



*Figura 6.3 Curvas de I-V para diferentes puntos de contacto sobre una misma muestra obtenida usando TEOS. La figura insertada muestra los daños estructurales producidos por el voltaje en dispositivos con respuesta tipo B.*

Como se puede observar, en algunos contactos el dispositivo continúa entrando en conducción a bajos voltajes de polarización. En el inserto de la figura 3.50 se muestra como al alcanzar un voltaje de ruptura cerca de los 30 V el dispositivo sufre un daño estructural, presentando perforación en el punto de contacto con la punta de prueba. Por otro lado, en algunos contactos fue posible aplicar voltajes cercanos a 50 V sin que el dispositivo entre en conducción. Al aplicar un voltaje mayor el dispositivo también sufre daños, sin embargo, en este caso es el contacto de ITO el que sufre degradación, donde se pudo observar que los contactos cambiaban de color a un tono oscuro, dando la apariencia de haberse carbonizado. Con estos resultados se mostró que mejorar las condiciones de limpieza puede mejorar la calidad de los dispositivos. Durante estas mediciones se trató de obtener espectros de electroluminiscencia, esto colocando una fibra óptica sobre el contacto la cual estaba conectada a un espectrómetro Ocean Optics modelo USB4000. En estos resultados los espectros no presentaron ninguna banda de emisión.

Por otro lado, para los dispositivos basados en MMS no se observó ningún cambio bajo este esquema de trabajo. Para determinar si la morfología superficial de las muestras está relacionada con este comportamiento se propuso implementar algunos dispositivos con películas de SiC. Esto basados en los resultados de SEM, donde se observó que las películas de SiC tienen una mayor uniformidad presentando una rugosidad y porosidad mucho menor. Para probar esto, se depositó una película de SiC de aproximadamente 20 nm de espesor sobre la película de SiOC y directamente sobre un sustrato de silicio como referencia. En la figura 6.4 se presentan las curvas I-V de estas muestras. Se puede observar que para la película de SiC la corriente se mantiene a muy bajos niveles, lo que significa que el contacto superior está aislado del sustrato. Para la muestra de SiOC/SiC se tiene una reducción en la corriente cerca de un orden de magnitud. Aunque estos resultados muestran una mejora en las propiedades eléctricas del dispositivo resultan no ser una solución para el problema de los dispositivos, ya que el aislamiento se presenta en la capa de SiC lo cual no solo evita un contacto directo entre el ITO y el silicio, sino que además dificulta aún más la inyección de portadores en la capa activa de SiOC. Sin embargo, los resultados mostraron que la morfología superficial es de gran importancia para la

implementación del dispositivo, con lo que se tiene la necesidad de obtener películas dieléctricas de gran calidad superficial.

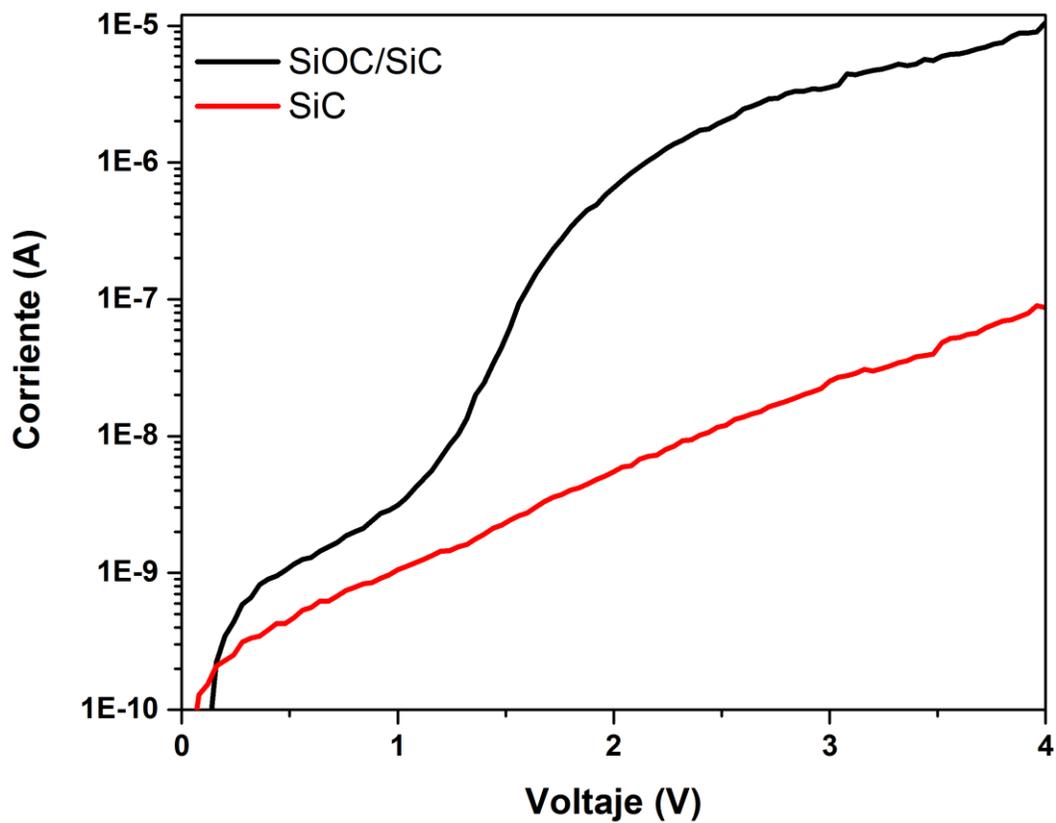


Figura 6.4 Curvas I-V de las estructuras implementadas de SiC y SiOC.

## Capítulo 7. Conclusiones

El objetivo fundamental de esta tesis fue la obtención de películas delgadas luminiscentes de oxycarburo de silicio por la técnica de HWCVD, así como hacer un análisis para poder identificar los mecanismos responsables de la emisión de luz en estas películas. Por otro lado, se buscó implementar dispositivos electroluminiscentes basados en estructuras tipo capacitor MOS usando las películas de oxycarburo de silicio como capa activa para la emisión de luz. Así pues, entre las principales aportaciones de este trabajo se tienen el uso de MMS y TEOS como materiales precursores de átomos de silicio y carbono, los cuales se presentan como alternativas más seguras al uso del silano, gas empleado con mayor frecuencia en sistemas de CVD para la obtención de materiales basados en silicio.

### 7.1 Películas de SiOC basadas en MMS

Se logró la obtención de películas de SiOC a bajas temperaturas de depósito ( $50 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en un sistema de HWCVD usando una mezcla de MMS,  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$  bajo diferentes parámetros de depósito. Al variar la concentración de oxígeno se presentó un cambio en la concentración atómica de Si, O y C, con la cual se obtuvo una transición en el material obtenido entre carburo de silicio (sin flujo de oxígeno) hasta un SiOC de bajo contenido de carbono (1 sccm de  $\text{O}_2$ ). Este cambio en la concentración atómica permitió modular el índice de refracción entre 2.46 y 1.58, lo que resulta de gran interés para su uso como capa antirreflejante. Por otro lado, se encontró que solo las películas depositadas con un flujo de  $\text{O}_2$  de 1 sccm presentan buena luminiscencia, la cual abarca una región amplia del espectro visible. Se observó que el máximo de la emisión sufre un corrimiento hacia el rojo al incrementar la temperatura de depósito. En mediciones de espectroscopía de excitación se identificaron bandas que son atribuidas a transiciones directas en nanocristales de silicio, además, en mediciones de TRPL se observó una componente de tiempo en el orden de  $\mu\text{s}$  la cual incrementaba al aumentar la longitud de emisión, lo que está en concordancia con los modelos de confinamiento cuántico para nanocristales de silicio. La presencia de estos pudo ser verificada por mediciones de XRD. Por otro lado, mediciones de FTIR y XPS mostraron una deficiencia de oxígeno en la estructura del SiOC, lo cual puede relacionarse con la formación de centros radiativos, en particular con centros  $\text{E}'_{\delta}$  y NOV. También en

mediciones de espectroscopía de excitación se identificó una banda relacionada con defectos de NOV y NBOHC. En las mediciones de TRPL se encontraron componentes del orden de ns que pueden relacionar con los defectos antes mencionados, además de defectos relacionados con carbono como C-NOV.

Para las películas tratadas en oxígeno y plasma de hidrógeno se presentó una disminución en la intensidad de emisión, la cual se relacionó con la eliminación o pasivación, principalmente de enlaces libres por la incorporación de estos átomos a la estructura, mientras que las muestras tratadas en nitrógeno a 600 y 750 °C presentaron un incremento en la intensidad y el ancho de la banda de emisión, lo que se relacionó con la activación de una mayor cantidad de defectos por la generación de enlaces libres al ser desorvidos hidrógeno y radicales  $CH_n$ , como se observó por FTIR. Los efectos de los tratamientos térmicos fueron menos notorios al incrementar el flujo de MMS durante los depósitos. Con los resultados presentados en el capítulo 3 se concluye que para las películas de SiOC basadas en MMS la emisión está relacionada con una combinación de efectos de confinamiento cuántico por la formación de nanocristales de Si/SiC y defectos en la matriz de SiOC, aumentando la contribución por confinamiento cuántico al aumentar el flujo de MMS.

## 7.2 Películas de SiOC basadas en TEOS

Se obtuvieron películas de SiOC a bajas temperaturas de depósito (200 – 400 °C) empleando solo TEOS como precursor de átomos de Si, O y C, usando Ar como gas de arrastre. Los análisis composicionales mostraron la formación de SiOC con un bajo contenido en carbono, más similar a  $SiO_x$ . Bajo los diferentes parámetros de depósito empleados todas las muestras mostraron una emisión intensa en una región amplia del espectro visible con un máximo en la región del azul. Sin embargo, se observó que la presión de depósito tiene un papel importante en la uniformidad de las películas, donde a presiones de 0.1 torr se obtuvieron muestras con un espesor irregular, presentando la formación de anillos concéntricos, mientras que las muestras obtenidas a 0.5 torr presentaron la formación de polvos finos debido a un incremento en las reacciones en fase homogénea. En las

mediciones de TRPL se identificaron componentes en el orden de los  $\mu\text{s}$  para las diferentes longitudes de emisión, las cuales también están en concordancia con los modelos de confinamiento cuántico para silicio nanocristalino. En los espectros de excitación mostraron una banda amplia, en la cual al hacer una deconvolución se observa una contribución que puede relacionarse con transiciones ópticas directas en material nanocristalino, sin embargo, la presencia de éste no pudo ser confirmada por XRD o Raman. De igual forma, los resultados obtenidos por FTIR, XPS, EPL y TRPL muestran que parte de la emisión está relacionada con diferentes defectos generados por una deficiencia de oxígeno y la presencia de enlaces libres.

Las muestras con los diferentes tratamientos térmicos mostraron un comportamiento similar a las obtenidas con MMS, donde las muestras tratadas en hidrógeno y oxígeno mostraron una disminución en la intensidad de emisión, mientras que las tratadas en nitrógeno tuvieron un incremento en la intensidad y el ancho de la emisión. De igual forma relacionamos este comportamiento con procesos de absorción/desorción de los diferentes átomos y radicales que pasivan o activan los defectos en la estructura del SiOC. Por lo tanto, con los resultados presentados en el capítulo 4 se puede concluir que la emisión de las películas basadas en TEOS es producida por una combinación de efectos de confinamiento cuántico y defectos en la matriz de SiOC. Sin embargo, los resultados sugieren que la mayor contribución a la emisión es proveniente de defectos como NOV, STE, NBOHC, centros  $E'_{\delta}$  y C-NOV.

### 7.3 Estructuras para electroluminiscencia

En todas las estructuras implementadas basadas en ambos precursores no fue posible obtener electroluminiscencia. Basados en los resultados al hacer la comparación con estructuras sobre sustratos de silicio y sobre óxido crecido térmicamente se concluyó que existen defectos estructurales en las películas de SiOC, haciendo que la película de ITO esté en contacto directo con el sustrato de silicio, imposibilitando la inyección de portadores en la capa activa. Al optimizar el proceso para el desarrollo de los dispositivos, reduciendo así la exposición a la contaminación ambiental se logró eliminar estos defectos estructurales en algunos contactos de las películas obtenidas con TEOS. Finalmente, los defectos

estructurales en las películas obtenidas con MMS se presentan por las condiciones de depósito, las cuales generan películas muy rugosas con clusters de gran tamaño, como se observó en imágenes SEM.

## Apéndices

### A.1 Depósito de películas de ITO

Para el desarrollo de los dispositivos electroluminiscentes se requiere el uso de materiales de contacto que presenten una buena conductividad eléctrica y una alta transparencia en la región del espectro visible. Se ha reportado el uso de diferentes materiales para los contactos transparentes, tales como óxido de indio-estaño (ITO), Oxido de estaño dopado con fluor (FTO), polisilicio n+ y películas metálicas menores a 20 nm, por ejemplo, oro y aluminio. Por cuestiones de accesibilidad se trabajó en el depósito de películas delgadas de ITO por la técnica de RF-Sputtering. Dado que no había antecedentes de depósito de este material en el equipo ubicado en el laboratorio de la SEES del Cinvestav, se comenzó con una serie de experimentos buscando obtener las condiciones que permitieran obtener la resistividad más baja y la transmitancia más alta, esto partiendo de parámetros sugeridos en la literatura. Todos los depósitos se realizaron buscando obtener un espesor aproximado de 100 nm, usando como referencia el valor mostrado por el sensor de espesor con que cuenta el equipo. Existen diferentes variables a considerar durante los depósitos, sin embargo, dado que el objetivo de este trabajo no es el de optimizar el depósito de películas de ITO en este sistema solo se realizaron depósitos de prueba para encontrar condiciones que nos permitieran iniciar con la implementación de los dispositivos electroluminiscentes. Se realizó una variación en la potencia y se probó utilizando un flujo adicional de oxígeno. En la siguiente tabla se describen los parámetros de depósito usados.

	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3</b>
<b>Flujo de Ar (sccm)</b>	10	10	10
<b>Potencia (W)</b>	40	40	60
<b>Tiempo (min)</b>	45	70	35
<b>Flujo de O<sub>2</sub></b>	X	0.4	X

Se realizaron mediciones de perfilometría, transmitancia uv-vis y cuatro puntas para obtener la resistividad. Se corroboró que el espesor de las películas es cercano a los 100 nm. Las mediciones de transmitancia mostraron un porcentaje superior al 80 % en la región del visible para todas las muestras. La resistividad obtenida para las películas depositadas sin flujo adicional de oxígeno fue del orden de  $10^{-3} \Omega\text{-cm}$  mientras que al agregar el flujo de oxígeno esta se incrementó hasta cientos de  $\Omega\text{-cm}$ .

Posteriormente, se realizaron tratamientos térmicos en las muestras a fin de mejorar sus propiedades. Los tratamientos se realizaron a una temperatura de 350 °C en vacío (1 torr) durante una hora. En el porcentaje de transmitancia no se observó un cambio significativo, sin embargo, las muestras mostraron una disminución en la resistividad, principalmente para la muestra depositada con flujo de oxígeno. En la siguiente tabla se muestran las resistividades antes y después de los tratamientos térmicos.

	<b>Resistividad (<math>\Omega</math>-cm) sin TT</b>	<b>Resistividad (<math>\Omega</math>-cm) con TT</b>
<b>M1</b>	$4 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-4}$
<b>M2</b>	400	$3 \times 10^{-2}$
<b>M3</b>	$1 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-4}$

Con los resultados obtenidos, consideramos que las condiciones de depósito usadas en M3 son adecuadas para iniciar con las pruebas eléctricas de las muestras usando ITO como conductor transparente.

## A.2 Proceso de limpieza de sustratos

Para la limpieza de sustratos de silicio se empleó la técnica de limpieza estándar RCA. Esta técnica fue desarrollada por Werner Kern, quien la introdujo en la producción de dispositivos en 1965 y fue publicado en 1970. Éste fue el primer proceso de limpieza sistemático desarrollado para obleas de silicio. El proceso de limpieza RCA tiene como objeto la eliminación de los siguientes contaminantes del sustrato de silicio:

- Contaminantes orgánicos
- Capa delgada de óxido nativo
- Contaminación iónica

El primer tratamiento (RCA1) consiste en exponer los sustratos de silicio a una mezcla de  $H_2O$  (agua) -  $H_2O_2$  (peróxido de hidrógeno) -  $NH_4OH$  (hidróxido de amonio) en una proporción 5:1:1 a una temperatura entre 75 y 80 °C durante diez minutos. Este proceso fue diseñado para remover de la superficie películas orgánicas. Los metales del grupo IB y IIB y algunos otros metales como cobre, níquel, zinc, cobalto, y cromo son disueltos y removidos por la acción del hidróxido de amonio. Después, los sustratos son enjuagados en agua deionizada en una tina ultrasónica durante dos minutos. En el segundo paso del tratamiento (RCA2) las obleas son expuestas a una mezcla de  $H_2O$  -  $H_2O_2$  - HCl (ácido clorhídrico) en una proporción de 6:1:1, también a una temperatura entre 75 y 80 °C. Esta parte de la limpieza fue diseñada para remover iones alcalinos y cationes como  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$  y  $Mg^{+2}$ . Este segundo paso también elimina contaminantes metálicos como el oro. También se hizo un enjuague en agua deionizada después de este paso. Finalmente, los sustratos son sumergidos en una solución de HF (ácido fluorhídrico) disuelto en agua al 10% durante unos segundos. Esto con el fin de remover la capa de óxido nativo de los sustratos. Después de esto se hace un último enjuague en agua deionizada y los sustratos son secados con nitrógeno.

## Referencias

- <sup>1</sup> L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- <sup>2</sup> S. V. Deshpande, E. Gulari, S.W. Brown, and S.C. Rand, J. Appl. Phys. **77**, 6534 (1995).
- <sup>3</sup> M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, and J. Bläsing, Appl. Phys. Lett. **80**, 661 (2002).
- <sup>4</sup> A. Dutt, Y. Matsumoto, J. Santoyo-Salazar, G. Santana-Rodríguez, and S. Godavarthi, Thin Solid Films **595**, 221 (2015).
- <sup>5</sup> C. Delerue, M. Lannoo, and G. Allan, J. Lumin. **57**, 249 (1993).
- <sup>6</sup> S.A. Cabañas-Tay, L. Palacios-Huerta, M. Aceves-Mijares, A. Coyopol, F. Morales-Morales, S.A. Pérez-García, L. Licea-Jiménez, C. Domínguez-Horna, K. Monfil-Leyva, and A. Morales-Sánchez, J. Lumin. **183**, 334 (2017).
- <sup>7</sup> A. Saar, J. Nanophotonics **3**, 032501 (2009).
- <sup>8</sup> L. Skuja, J. Non. Cryst. Solids **239**, 16 (1998).
- <sup>9</sup> E.G. Barbagiovanni, D.J. Lockwood, R.N. Costa Filho, L. V. Goncharova, and P.J. Simpson, in edited by P. Cheben, J. Schmid, C. Boudoux, L.R. Chen, A. Delâge, S. Janz, R. Kashyap, D.J. Lockwood, H.-P. Loock, and Z. Mi (2013), p. 891515.
- <sup>10</sup> L. Pavesi and D.J. Lockwood, editors, *Silicon Photonics* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004).
- <sup>11</sup> J. Joo, T. Defforge, A. Loni, D. Kim, Z.Y. Li, M.J. Sailor, G. Gautier, and L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. **108**, 153111 (2016).
- <sup>12</sup> C. Bulutay and S. Ossicini, in *Silicon Nanocrystals* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010), pp. 5–41.
- <sup>13</sup> H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, and Y. Ohki, Phys. Rev. Lett. **72**, 2101 (1994).
- <sup>14</sup> R. Salh, Cryst. Silicon Prop. Uses 135 (2011).

- <sup>15</sup> C. Itoh, K. Tanimura, and N. Itoh, *J. Phys. C Solid State Phys.* **21**, 4693 (1988).
- <sup>16</sup> D.L. Griscom, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **1**, 481 (1984).
- <sup>17</sup> A. Majumdar, G. Das, N. Patel, P. Mishra, D. Ghose, and R. Hippler, *J. Electrochem. Soc.* **155**, D22 (2008).
- <sup>18</sup> M. Nakaya, K. Kodama, S. Yasuhara, and A. Hotta, *J. Polym.* **2016**, 1 (2016).
- <sup>19</sup> S. Gallis, V. Nikas, H. Suhag, M. Huang, and A.E. Kaloyeros, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 081905 (2010).
- <sup>20</sup> G. Bellocchi, F. Iacona, M. Miritello, T. Cesca, and G. Franzò, *Opt. Express* **21**, 20280 (2013).
- <sup>21</sup> A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, and F. Muller, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 304 (1991).
- <sup>22</sup> A. Fojtik, J. Valenta, T.H. Stuchlíková, J. Stuchlík, I. Pelant, and J. Kočka, *Thin Solid Films* **515**, 775 (2006).
- <sup>23</sup> G. Franzò, A. Irrera, E.C. Moreira, M. Miritello, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P.G. Fallica, and F. Priolo, *Appl. Phys. A* **74**, 1 (2002).
- <sup>24</sup> H. Mimura, T. Matsumoto, and Y. Kanemitsu, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 3350 (1994).
- <sup>25</sup> G. Franzò, a Irrera, E.C. Moreira, M. Miritello, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P.G. Fallica, F. Priolo, *D. Fisica, U. Catania, and C. Italia*, **5**, 1 (2002).
- <sup>26</sup> N. Yamamoto, A. Sumiya, and H. Takai, *Mater. Sci. Eng. B* **69–70**, 205 (2000).
- <sup>27</sup> T. Phely-Bobin, D. Chattopadhyay, and F. Papadimitrakopoulos, *Chem. Mater.* **14**, 1030 (2002).
- <sup>28</sup> M.H. Wu, R. Mu, A. Ueda, D.O. Henderson, and B. Vlahovic, *Mater. Sci. Eng. B* **116**, 273 (2005).

- <sup>29</sup> K. Sato, H. Tsuji, K. Hirakuri, N. Fukata, and Y. Yamauchi, Chem. Commun. 3759 (2009).
- <sup>30</sup> X. Cheng, R. Gondosiswanto, S. Ciampi, P.J. Reece, and J.J. Gooding, Chem. Commun. **48**, 11874 (2012).
- <sup>31</sup> S. Huang and G. Conibeer, J. Phys. D. Appl. Phys. **46**, 24003 (2012).
- <sup>32</sup> J. Alarcón-Salazar, R. López-Estopier, E. Quiroga-González, A. Morales-Sánchez, J. Pedraza-Chávez, I.E. Zaldívar-Huerta, and M. Aceves-Mijares, Chem. Vap. Depos. - Recent Adv. Appl. Opt. Sol. Cells Solid State Devices 159 (2016).
- <sup>33</sup> S. Guha, M.D. Pace, D.N. Dunn, and I.L. Singer, Appl. Phys. Lett. **70**, 1207 (1997).
- <sup>34</sup> T. Kaneko, Y. Hosokawa, T. Suga, and N. Miyakawa, Microelectron. Eng. **83**, 41 (2006).
- <sup>35</sup> M. Moreno, M. Domínguez, R. Ambrosio, A. Torres, A. Torres, P. Rosales, and A. Itzmoyotl, in *Cryst. Non-Crystalline Solids* (InTech, 2016).
- <sup>36</sup> R.B. Ellis, US Pat. 2,556,616 (1951).
- <sup>37</sup> A. V Vasin, Y. Ishikawa, S.P. Kolesnik, A.A. Konchits, V.S. Lysenko, A.N. Nazarov, and G.Y. Rudko, Solid State Sci. **11**, 1833 (2009).
- <sup>38</sup> A. V Vasin, A. V Rusavsky, D. V Kysil, S. Prucnal, Y.P. Piryatinsky, S.P. Starik, I. Nasieka, V. V Strelchuk, V.S. Lysenko, and A.N. Nazarov, J. Lumin. **191**, 102 (2017).
- <sup>39</sup> A. Dutt, Y. Matsumoto, S. Godavarthi, G. Santana-Rodríguez, J. Santoyo-Salazar, and A. Escobosa, Mater. Lett. **131**, 295 (2014).
- <sup>40</sup> M. Nakaya, S. Yasuhara, T. Maeda, and A. Hotta, Surf. Coatings Technol. **344**, 21 (2018).
- <sup>41</sup> E. Eduard and N. Julius, (1960).
- <sup>42</sup> O.C. Marcus, (1957).
- <sup>43</sup> E. Mon-Pérez, J. Salazar, E. Ramos, J.S. Salazar, A.L. Suárez, A. Dutt, G. Santana, and B.M. Monroy, Nanotechnology **27**, (2016).
- <sup>44</sup> K. Yasui, K. Asada, T. Maeda, and T. Akahane, Appl. Surf. Sci. **175–176**, 495 (2001).

- <sup>45</sup> H.Y. Tai, C.H. Cheng, P.S. Wang, C.I. Wu, and G.R. Lin, *RSC Adv.* **5**, 105239 (2015).
- <sup>46</sup> M. Konagai, *Thin Solid Films* **516**, 490 (2008).
- <sup>47</sup> A. Dasgupta, Y. Huang, L. Houben, S. Klein, F. Finger, R. Carius, and M. Luysberg, *Thin Solid Films* **516**, 622 (2008).
- <sup>48</sup> K. Takatsuji, M. Kawakami, Y. Makita, K. Murakami, H. Nakayama, Y. Miura, N. Shimoyama, and H. Machida, *Thin Solid Films* **430**, 116 (2003).
- <sup>49</sup> W.C. Dautremont-Smith and L.C. Feldman, *Thin Solid Films* **105**, 187 (1983).
- <sup>50</sup> R.E.I. Schropp, *Thin Solid Films* **517**, 3415 (2009).
- <sup>51</sup> H. Matsumura and K. Ohdaira, *Thin Solid Films* **516**, 537 (2008).
- <sup>52</sup> J.K. Rath, M. de Jong, and R.E.I. Schropp, *Thin Solid Films* **516**, 751 (2008).
- <sup>53</sup> H. Nakayama and T. Hata, *Thin Solid Films* **501**, 190 (2006).
- <sup>54</sup> J.R. Ramos, C. Morales, G. García, T. Díaz, E. Rosendo, J. Santoyo, A.I. Oliva, and R. Galeazzi, *J. Alloys Compd.* **736**, 93 (2018).
- <sup>55</sup> J. Cardenas, M. Zhang, C.T. Phare, S.Y. Shah, C.B. Poitras, B. Guha, and M. Lipson, *Opt. Express* **21**, 16882 (2013).
- <sup>56</sup> V.N. Kruchinin, V.A. Volodin, T. V Perevalov, A.K. Gerasimova, V.S. Aliev, and V.A. Gritsenko, *Opt. Spectrosc.* **124**, 808 (2018).
- <sup>57</sup> A. Podhorodecki, J. Misiewicz, F. Gourbilleau, and R. Rizk, *Electrochem. Solid-State Lett.* **11**, K31 (2008).
- <sup>58</sup> F. Giorgis, G. Ambrosone, U. Coscia, S. Ferrero, P. Mandracci, and C.F. Pirri, *Appl. Surf. Sci.* **184**, 204 (2001).
- <sup>59</sup> J.F. Tong, H.L. Hsiao, and H.L. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2316 (1999).
- <sup>60</sup> Y. Matsumoto, S. Asahi, T. Kita, J. Santoyo-Salazar, C. Ramos, B. Verma, J.R. Ramos-Serrano, S. Godavarthi, G. Santana, and A. Dutt, *Phys. E Low-Dimensional Syst.*

- Nanostructures **111**, 179 (2019).
- <sup>61</sup> D.L. Griscom, Phys. Rev. B **40**, 4224 (1989).
- <sup>62</sup> V. Nikas, S. Gallis, M. Huang, A.E. Kaloyeros, A.P.D. Nguyen, A. Stesmans, and V. V. Afanas'ev, Appl. Phys. Lett. **104**, 061906 (2014).
- <sup>63</sup> G.R. Lin, C.J. Lin, and K.C. Yu, J. Appl. Phys. **96**, 3025 (2004).
- <sup>64</sup> J.-M. Costantini, S. Miro, and O. Pluchery, J. Phys. D: Appl. Phys. **50**, 095301 (2017).
- <sup>65</sup> W.S. Lau, *Infrared Characterization for Microelectronics* (World scientific, 1999).
- <sup>66</sup> C. Tsai, K. -H. Li, D.S. Kinosky, R. -Z. Qian, T. -C. Hsu, J.T. Irby, S.K. Banerjee, A.F. Tasch, J.C. Campbell, B.K. Hance, and J.M. White, Appl. Phys. Lett. **60**, 1700 (1992).
- <sup>67</sup> U. Kroll, J. Meier, A. Shah, S. Mikhailov, and J. Weber, J. Appl. Phys. **80**, 4971 (1996).
- <sup>68</sup> C.J. Huang, **478**, 332 (2005).
- <sup>69</sup> Q. Liu, W. Shi, F. Babonneau, and L. V. Interrante, Chem. Mater. **9**, 2434 (1997).
- <sup>70</sup> F.. Timofeev, A. Aydinli, R. Ellialtioglu, K. Turkoglu, M. Gure, V.. Mikhailov, and O.. Lavrova, Solid State Commun. **95**, 443 (1995).
- <sup>71</sup> F. Morales, G. Garcia, A. Luna, R. Lopez, E. Rosendo, T. Diaz, and H. Juarez, J. Eur. Opt. Soc. Rapid Publ. **10**, 15016 (2015).
- <sup>72</sup> B. Sain and D. Das, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 3881 (2013).
- <sup>73</sup> L. Vaccaro, L. Spallino, A.F. Zatsepin, E.A. Buntov, A. V. Ershov, D.A. Grachev, and M. Cannas, Phys. Status Solidi Basic Res. **252**, 600 (2015).
- <sup>74</sup> J.D. Holmes, K.J. Ziegler, R.C. Doty, L.E. Pell, K.P. Johnston, and B.A. Korgel, J. Am. Chem. Soc. **123**, 3743 (2001).
- <sup>75</sup> L. Palacios-Huerta, S.A. Cabañas-Tay, M.A. Cardona-Castro, M. Aceves-Mijares, C. Domínguez-Horna, and A. Morales-Sánchez, Appl. Phys. Lett. **109**, 031906 (2016).
- <sup>76</sup> E. Cartier, J.H. Stathis, and D.A. Buchanan, Appl. Phys. Lett. **63**, 1510 (1993).

- <sup>77</sup> Y. Wang, K. Chen, X. Qian, Z. Fang, W. Li, and J. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 012112 (2014).
- <sup>78</sup> H. Miyazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 8287 (2008).
- <sup>79</sup> L. Palacios-Huerta, S.A. Cabanas-Tay, J.A. Luna-López, M. Aceves-Mijares, A. Coyopol, and A. Morales-Sánchez, *Nanotechnology* **26**, 395202 (2015).
- <sup>80</sup> J.C. Alonso, R. Vazquez, A. Ortiz, V. Pankov, E. Andrade, J.C. Alonso, R. Vazquez, A. Ortiz, and V. Pankov, **3211**, (2004).
- <sup>81</sup> S. Mukhopadhyay and S. Ray, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 9717 (2011).
- <sup>82</sup> D. Shamiryman, K. Weidner, W.D. Gray, M.R. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, and K. Maex, *Microelectron. Eng.* **64**, 361 (2002).
- <sup>83</sup> Y. Matsumoto, A. Dutt, G. Santana-Rodríguez, J. Santoyo-Salazar, and M. Aceves-Mijares, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 171912 (2015).
- <sup>84</sup> T. Díaz-Becerril, V. Herrera, C. Morales, G. García-Salgado, E. Rosendo, A. Coyopol, R. Galeazzi, R. Romano, F.G. Nieto-Caballero, and J. Sarmiento, *J. Lumin.* **184**, 262 (2017).
- <sup>85</sup> A. Gencer Imer, I. Yildiz, and R. Turan, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **42**, 2358 (2010).
- <sup>86</sup> G. Gawlik and J. Jagielski, *Vacuum* **81**, 1371 (2007).
- <sup>87</sup> T. Kaneko, D. Nemoto, A. Horiguchi, and N. Miyakawa, *J. Cryst. Growth* **275**, 1097 (2005).
- <sup>88</sup> S. Klein, R. Carius, L. Houben, and F. Finger, *MRS Proc.* **862**, A10.6 (2005).
- <sup>89</sup> F. Finger, O. Astakhov, T. Bronger, R. Carius, T. Chen, A. Dasgupta, A. Gordijn, L. Houben, Y. Huang, S. Klein, M. Luysberg, H. Wang, and L. Xiao, *Thin Solid Films* **517**, 3507 (2009).
- <sup>90</sup> R. Navamathavan, S.H. Kim, Y.J. Jang, A.S. Jung, and C.K. Choi, **253**, 8788 (2007).
- <sup>91</sup> C.S. Yang, Y.H. Yu, K.M. Lee, H.J. Lee, and C.K. Choi, *Thin Solid Films* **506–507**, 50 (2006).
- <sup>92</sup> J.A. Luna-López, J. Carrillo-López, M. Aceves-Mijares, A. Morales-Sánchez, and C.

Falcony, *Superf. y Vacío* **22**, 11 (2009).

<sup>93</sup> E.A.V. Ebsworth, *Volatile Silicon Compounds: International Series of Monographs on Inorganic Chemistry* (Elsevier, 2013).

<sup>94</sup> M. Abbasi-firouzjah, S. Hosseini, M. Shariat, and B. Shokri, *J. Non. Cryst. Solids* **368**, 86 (2013).

<sup>95</sup> M.E. Coltrin, P. Ho, H.K. Moffat, and R.J. Buss, **365**, (2000).

<sup>96</sup> C. Richardson and C.G. Takoudis, **146**, 3270 (1999).

<sup>97</sup> K. Takai, M. Ikeda, T. Yamasaki, and C. Kaneta, *J. Phys. Commun.* **1**, 045010 (2017).

<sup>98</sup> M. Baran, B. Bulakh, N. Korsunskaya, L. Khomenkova, and J. Jedrzejewski, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **27**, 285 (2004).

<sup>99</sup> D.-L. Chiang, M.-H. Hon, L. Gaik Teoh, J. Shieh, B.-M. Cheng, H.-C. Lu, and H.-C. Cheng, *Curr. Nanosci.* **7**, 240 (2011).

El jurado designado por el programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional aprobó esta tesis el 10 de febrero de 2020.

---

Dr. Yasuhiro Matsumoto Kuwabara.

---

Dr. Crisóforo Morales Ruíz.

---

Dr. Gabriel Romero-Paredes Rubio.

---

Dr. Jaime Santoyo Salazar.

---

Dr. António Mendez Blas.

---

Dr. Ciro Falcony Guajardo.