

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA EN MATERIALES
INSTITUTO DE FÍSICA
MATERIALES ELECTRÓNICOS

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE CH_4 Y H_2 EN LA ESTRUCTURA Y FOTOLUMINISCENCIA DE PELÍCULAS DELGADAS DE CARBURO DE SILICIO DEPOSITADAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE VAPORES QUÍMICOS ASISTIDA POR PLASMA REMOTO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
FIS. RODRIGO LEÓN GUILLÉN

DR. ARTURO RODRÍGUEZ GÓMEZ
INSTITUTO DE FÍSICA

DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN DE MATERIALES

DR. ALEJANDRO REYES CORONADO
FACULTAD DE CIENCIAS

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX. AGOSTO 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis padres, Andrés y Diana.

Agradecimientos

Agradezco a mi tutor, Dr. Arturo Rodríguez Gómez, por brindarme su apoyo y aceptarme como estudiante para trabajar en este interesante proyecto.

Gracias a la Dra. Ana Luz Muñoz Rosas por guiarme durante toda la etapa experimental, sus consejos y ayuda fueron fundamentales para realizar una buena investigación.

Agradezco ampliamente a mis sinodales, Dr. Guillermo Santana Rodriguez, Dra. Susana Orozco, Dr. Arturo Rodríguez Gómez, Dra. Citlali Sanchez y Dra. Beatriz de la Mora, por tomarse el tiempo de leer mi tesis y darme correcciones para poder tener un trabajo más completo y conciso.

Agradezco a los miembros de mi comité tutor, Dr. Alejandro Reyes Coronado y Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón por su seguimiento durante mi estancia de maestría y por ayudarme siempre en cualquier problema que se dio en el laboratorio.

Agradezco el incondicional apoyo que me ha brindado mi familia en este y todos los procesos que he tenido tanto en mi vida personal como profesional.

Finalmente, quiero agradecer el financiamiento otorgado para la realización de esta tesis a los proyectos: (a) Investigación Científica Básica SEP—CONACYT 2016 con número: 283492, (b) PAPIIT-UNAM número: IN109020 y (c) la beca otorgada por CONACYT durante mi maestría.

Resumen

En este trabajo se presentó una forma alternativa de sintetizar películas delgadas de carburo de silicio (SiC) a partir de la técnica de depósito químico de vapor asistida por plasma remoto (RPECVD), usando como gas fuente tetracloruro de silicio (SiCl_4), ya que este presenta ventajas sobre los comúnmente usados, siendo mucho menos caro y menos peligroso. Para obtener las películas, se optimizaron los parámetros de síntesis: presión de la cámara, temperatura, flujos máxicos de los gases (metano, tetracloruro de silicio, hidrógeno y argón) al igual que la potencia de la radiofrecuencia. Las propiedades ópticas y químicas de las películas fueron caracterizadas mediante espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Mediante PL se observó que las películas presentaban emisión en el azul, sin embargo, tenían una pequeña cantidad de enlaces Si-C comparada con la cantidad de C-H y Si-H, indicando que los parámetros no estaban optimizados.

Posteriormente, con los parámetros optimizados para obtener la mayor eficacia, se varió el flujo de metano, mientras los demás se quedaron fijos, para así estudiar la influencia de la cantidad de carbono en las propiedades de la película. Estas muestras también fueron estudiadas por espectrofotometría ultravioleta-visible, microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución a las técnicas de caracterización para ver más propiedades de las películas. Se encontró que al disminuir el flujo de metano, la cantidad de enlaces de carbono-hidrógeno también disminuyó, al igual que la cantidad de enlaces de silicio-carbono, indicando una disminución en la cantidad de carbono en la película. También se observó que el valor de la brecha óptica aumentó con el flujo de metano, ya que se acerca al valor de la brecha de películas delgadas de carbono. Se hicieron recocidos de las muestras lo cual atribuyó que los enlaces silicio-hidrógeno aumentaran notablemente a comparación de los no recocidos. Los espectros de fotoluminiscencia exhibieron un pico claro en el azul para todos los flujos, mientras que un segundo pico aparece cuando se aumenta el flujo de metano, el cual puede ser atribuido a la mayor cantidad de enlaces C-H. La eficiencia del PL aumenta cuando se hace un tratamiento térmico debido a la eliminación de defectos en la superficie.

Por último, con el fin de aumentar la cantidad de enlaces silicio-carbono, se aumentó la temperatura y la presión de la cámara y se introdujo un flujo de hidrógeno para optimizar la cristalinidad. Con estos parámetros, se varió el flujo de hidrógeno y se hicieron las mismas técnicas de caracterización mencionadas previamente. Con estas condiciones, predominaron los enlaces silicio-carbono, mientras que en las muestras recocidas predominaron los enlaces silicio-hidrógeno. También se observó una tendencia de un aumento en la brecha óptica con el flujo de hidrógeno. Las micrografías mostraron la presencia de puntos cuánticos en las películas, en las que se hacían mas pequeños con el aumento en el flujo de hidrógeno.

Abstract

This work presents an alternative form of synthesizing silicon carbide (SiC) thin films by means of the technique remote plasma enhanced chemical vapor deposition (RPECVD), using silicon tetrachloride (SiCl_4) as a source gas, which exhibit an advantage among other that are commonly used that present toxicity and higher prices. In order to achieve the synthesis, different parameters of the RPECVD system were optimized to find the best luminescence performance of the films. To verify the purity of the films, optical and chemical properties were studied by doing photoluminescence spectroscopy (PL) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). These films proved to be luminescent in the blue region, nevertheless, they showed a small amount of Si-C bonds compared with carbon-hydrogen and silicon-hydrogen bonds because the deposition parameters were not optimized.

Then, new parameters were chosen taking into account those of the deposition with the best luminescence, and the influence of methane flow during the synthesis on the photoluminescence of the films were studied by ultraviolet-visible spectrophotometry, scanning electron microscopy and high resolution transmission electron microscopy were added to the characterization techniques so more properties could be studied. We found that when the methane flow was lowered, so did carbon-hydrogen bonds as well as silicon-carbon bonds. The results also showed that values for the optic gap increased with methane flow. Post annealing treatment of the samples were performed, which contributed to the augmentation of the silicon-hydrogen bonds in comparison to those who were not annealed. Photoluminescence spectra presented a clear peak in the blue region while a second peak appeared in the green region as more methane was introduced. This second peak was more notorious when annealment treatment was done due to the removal of defects at the surface and thus increasing the PL yield.

Finally, with the goal of increasing silicon-carbon bonds, temperature and pressure chamber were increased and hydrogen flow was introduced. With these new parameters, hydrogen flow was varied and all of the characterization techniques previously mentioned were used. With these conditions, silicon-carbon bonds were predominant, while in the post annealing samples the majority of bonds were silicon-hydrogen. It was also observed a clear tendency of an increase of the optic gap with hydrogen flow. Micrographs showed the presence of quantum dots in the film, which were made smaller as the hydrogen flow increased.

Índice general

Resumen	IV
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	IX
1 Introducción	1
1.1 Objetivos	3
2 Desarrollo experimental	5
2.1 Depósito de películas delgadas	5
2.2 Caracterización óptica	9
2.3 Caracterización química	12
2.4 Caracterización microestructural	14
3 Resultados y análisis	17
3.1 Experimentos preliminares	17
3.2 Variación de CH ₄	20
3.3 Variación de H ₂	28
3.4 Conclusiones	38
Bibliografía	40

Índice de figuras

1.1	Diagrama de bandas para silicio a temperatura ambiente. [1]	2
2.1	Diagrama del sistema RPECVD utilizado para los depósitos.	6
2.2	Esquema de un diagrama de bandas ilustrando las diferentes transi- ciones ópticas, se incluye la banda que se crea cuando hay defectos en el material.	10
2.3	Esquema del arreglo experimental usado para medir la fotoluminis- cencia de las películas delgadas.	11
2.4	Posibles vibraciones moleculares, dependiendo de la energía con las que se exciten. [2]	13
2.5	Esquema de los componentes principales de un microscopio electróni- co de barrido.	14
2.6	Esquema de los componentes principales de un microscopio electróni- co de transmisión.	16
3.1	Espectros de FTIR de las muestras A1-5 de 450 a 4000 cm^{-1}	18
3.2	a) Imagen obtenida por SEM de la muestra A3 y en b) se muestran las mediciones del espesor de la película con una ampliación un orden mayor.	19
3.3	Espectros de PL de las muestras A1-A5 de 350 a 800 nm.	21
3.4	Espectro de FTIR para las muestras B1-B3 de 450 a 4000 cm^{-1}	22
3.5	Espectro de FTIR para las muestras B1-B3 después de aplicar un recocido a 350°C por 30 minutos, de 450 a 4000 cm^{-1}	22
3.6	Transmitancia de las muestras del segundo grupo desde 190 a 1100 nm.	24
3.7	Método de Tauc para obtener la brecha energética para la muestra B1.	24
3.8	Método de Tauc para obtener la brecha energética para la muestra B2.	25
3.9	Método de Tauc para obtener la brecha energética para la muestra B3.	25
3.10	Valores de las brechas ópticas del segundo grupo de muestras, calcu- ladas a partir del modelo de Tauc.	26
3.11	Espectros de PL para el segundo grupo de muestras de 350 a 800 nm.	27
3.12	Espectros de FTIR para el tercer grupo de muestras de 450 a 4000 cm^{-1}	29
3.13	Espectros de FTIR para el tercer grupo de muestras recocidas a 600 °C por 30 minutos, de 450 a 4000 cm^{-1}	29
3.14	Espectros de transmitancia para las muestras C1 a C3 de 190 a 1100 nm.	30
3.15	Método de Tauc para obtener la brecha energética para la muestra C1.	30

3.16	Método de Tauc para obtener la brecha energética para la muestra C2.	31
3.17	Método de Tauc para obtener la brecha energética para la muestra C3.	31
3.18	Valores de las brechas ópticas en función del flujo de H ₂ .	32
3.19	Espectro de PL para el tercer grupo de muestras antes y después del tratamiento térmico, de 350 a 800 nm.	33
3.20	Espectro de PL para el tercer grupo de muestras antes del tratamiento térmico, de 350 a 800 nm.	34
3.21	a) b) Imágenes tomadas con el TEM para la muestra SiC C1.	35
3.22	a) Imagen tomada con el TEM y b) patrón de difracción de electrones en un área seleccionada para la muestra SiC C1 después de hacer un recocido a 600 °C.	36
3.23	a) b) Imágenes tomadas con el TEM y c) patrón de difracción de electrones en un área seleccionada para la muestra SiC C2.	36
3.24	a) Imagen tomada con el TEM y b) patrón de difracción de electrones en un área seleccionada para la muestra SiC C2 después de hacer un recocido a 600 °C.	37
3.25	Imágenes tomadas con el TEM para la muestra SiC C3.	37
3.26	Imágenes tomadas con el TEM para la muestra SiC C3 después de hacer un recocido a 600 °C.	38

Índice de tablas

2.1	Parámetros de depósito para los depósitos exploratorios.	8
2.2	Parámetros de depósito para el segundo grupo de depósitos.	8
2.3	Parámetros de depósito para el tercer grupo de depósitos.	8
2.4	Posición del máximo en el número de onda del espectro FTIR y los enlaces que representan en las películas de SiC. [3]	13
3.1	Espesores y tasa de depósito de las muestras del primer grupo, con su desviación estándar.	19
3.2	Espesores y tasa de depósito, junto su desviación estándar, de las muestras del segundo grupo.	20
3.3	Espesores y tasa de depósito de las muestras del tercer grupo.	28
3.4	Tamaño de la nanopartícula y flujo de hidrógeno para las muestras C.	35

Capítulo 1

Introducción

Actualmente, la comunidad científica muestra gran interés en el desarrollo de las nanociencias. Lo anterior, es debido en parte a que los materiales nanoestructurados tienen propiedades notablemente diferentes a las de su estado a mayor escala, pero más atractivo aún, resulta el hecho de que esas propiedades puedan ser controladas mediante la manipulación del material a nanoescala. En particular, en el área de microelectrónica ha sido de suma importancia manejar materiales a esta escala, ya que cada vez se tratan de poner más componentes en un menor tamaño, teniendo la necesidad de hacerlos más chicos para poder mejorar las cualidades del dispositivo.

Dentro del mundo de la microelectrónica, el silicio ha jugado un papel fundamental, ya que durante varios años, este material ha estado presente en casi todos los dispositivos semiconductores que tengan algún circuito integrado. Precisamente el hecho de que el silicio es un material semiconductor lo hizo un tema de estudio debido a sus nuevas propiedades y su gran abundancia en el planeta; esto se volvió aún más atractivo cuando descubrieron sus propiedades a nanoescala.

Debido a la necesidad de optimizar los sistemas cada vez más, los circuitos integrados y los transistores han tenido que reducir su tamaño progresivamente (ya que tienen que aumentar la cantidad de dispositivos en el mismo espacio) en dispositivos como CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) o MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Emission Transistor)[4], lo que ha conllevado a diversos problemas en funcionamiento de los mismos [5, 6]. Esto ha generado una búsqueda de materiales de bajo costo y eficientes por lo que la fotónica de silicio generó interés. El problema es que el silicio no es implementado en las aplicaciones optoelectrónicas muy frecuentemente debido a su mala emisión de luz. Al ser un semiconductor de brecha indirecta, el máximo de la banda de valencia (BV) no está en el mismo vector que el mínimo de la banda de conducción (BC), por lo que se le tiene que transferir tanto energía como momento al electrón, para que este llegue de la BV a la BC. Para compensar este momento, se emite un fonón que es una vibración de la red. Esto hace que la probabilidad de emisión sea baja y que sea mucho menos eficiente que un material con una banda directa. Como se puede observar en la figura 1.1, el silicio cristalino tiene una brecha óptica de 1.12 eV, que equivale a 1107 nm, lo que hace que la emisión de luz sea en el infrarrojo [7, 8], limitando así sus aplicaciones. Actualmente, los dispositivos ópticos generalmente no son fabricados con silicio. La mayoría están hechos de compuestos III-V como fósforo de indio (InP), arseniuro

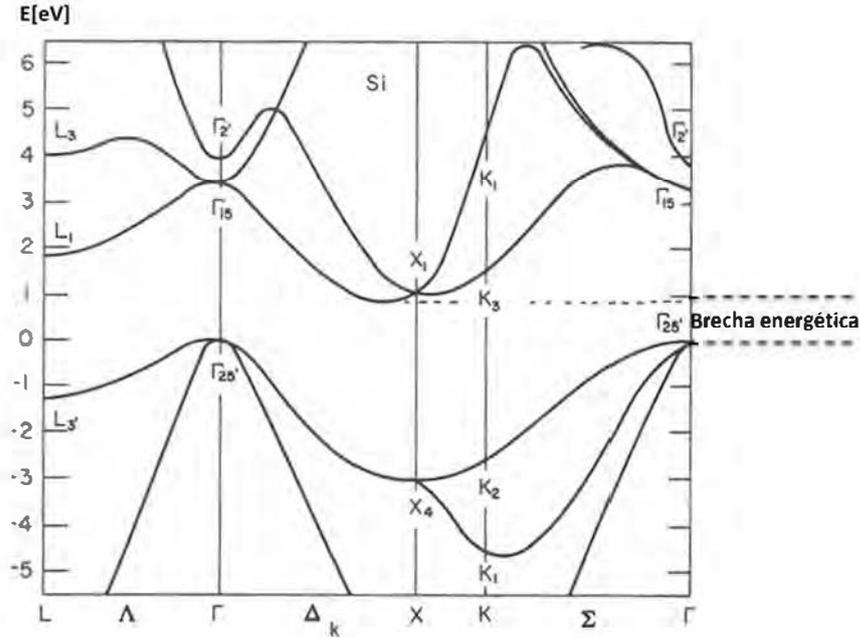


Figura 1.1: Diagrama de bandas para silicio a temperatura ambiente. [1]

de galio o muchos otros, sin embargo, tienen el defecto de que son muy costosos a comparación de otros materiales.

El interés en la fotónica de silicio se remonta al descubrimiento de la emisión de luz visible de silicio poroso a temperatura ambiente por parte de Canham [9] en 1990. Gracias a esto se empezaron a estudiar estructuras luminiscentes a base de silicio, sin embargo, a la fecha estas estructuras exhiben algunos problemas en la estabilidad y voltaje de operación [10].

Una alternativa a usar silicio poroso, ha sido mediante el uso de puntos cuánticos de silicio (SiQDs) o nanocristales de silicio (Si-NCs) embebidos en una matriz dieléctrica. Para este tipo de materiales se pueden usar diversas técnicas de depósito, en su mayoría son técnicas de depósito con vapores químicos (CVD) [11], epitaxia de haces moleculares (MBE) o resonancia ciclotrónica electrónica (ECR) [12], vapores químicos asistidos por plasma (PECVD) [13], sputtering [14] y muchas más. De las técnicas previamente reportadas aquellas que son asistidas con plasma han sido las más utilizadas. Asimismo, la técnica de vapores químicos asistidos por plasma remoto (RPECVD) ha mostrado algunas ventajas sobre el PECVD, ya que presenta un mejor control en la reacciones químicas durante el crecimiento de película delgada, lo que resulta en crecimientos más homogéneos y de mayor calidad óptica [15].

Asimismo, es importante mencionar que las propiedades de los Si-NCs aumentan notablemente cuando son embebidos en una matriz dieléctrica de brecha amplia, tal y como lo es el carburo de silicio (SiC). Estas películas delgadas tienen mucha promesa gracias a su alta transparencia y sus habilidades conductoras (dieléctrico). El hecho de que tenga una brecha menor a otros dieléctricos (~ 3 eV) comparada con óxido de silicio (~ 9 eV) o nitruro de silicio (~ 5.3 eV), hace que sea más fácil al electrón viajar por medio de tunelaje [16, 17].

Los depósitos de películas delgadas de SiC se pueden elaborar usando las técnicas mencionadas con anterioridad, siendo el PECVD la más común entre ellas gracias al uso de plasma pero con temperaturas elevadas (desde los 1000°C) . Sin embargo, el depósito mediante RPECVD logra hacer estos depósitos con temperaturas menores (desde temperatura ambiente hasta 600°C), pudiéndolos implementar en dispositivos que no aguanten tan altas temperaturas. Otra ventaja de usar RPECVD es que el plasma se encuentra en una región apartada de la formación de la película, evitando el bombardeo de iones en esta, por lo que la película tendrá una mejor calidad que con otras técnicas. Estas películas han sido tema de investigación reciente debido a sus aplicaciones en dispositivos de alta frecuencia, alta temperatura, alto voltaje, alta potencia o alguna combinación de ellos [18, 19].

En la mayoría de los reportes de depósitos de películas delgadas de SiC mediante PECVD o RPECVD, se usa una combinación de silano (SiH_4) y metano (CH_4) como gas fuente, dando muy buenos resultados para obtener películas estequiométricas de SiC, no obstante, el silano es un material peligroso, debido a sus propiedades explosivas y tóxicas. Debido a esto, se han buscado varias alternativas para sustituir el silano como gas fuente, como metiltriclorosilano (SiCH_3Cl_3 , MTS) [20], hexametildisilano ($\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$, HDMS) [21], entre otros compuestos organosílicos.

La emisión de PL en películas delgadas de SiC sigue siendo debate en la actualidad, ya que puede ser explicada por diferentes métodos. Uno de ellos es el de confinamiento cuántico; al tener nanocúmulos, este se comporta como el modelo de una partícula en una caja, siendo el tamaño de nanocúmulo las dimensiones de la caja. Este modelo es bien estudiado por la mecánica cuántica [45] y resulta que la energías dependen inversamente a las dimensiones de la caja, por lo que si el nanocúmulo es más grande, la energía es menor (emisión en el rojo), mientras que si el nanocúmulo es más chico, se emite en el azul. Sin embargo, el papel del confinamiento cuántico en la emisión de PL ha sido debatida [?, ?], debido a la dificultad de determinar con certeza que sólo se debe a eso. Otra explicación es que el electrón se desexcite de la banda de conducción a la banda de valencia, emitiendo un fotón con una longitud de onda de valor de la brecha energética. No obstante, también pueden existir defectos que crean valores de energía permitidos dentro de la brecha.

El propósito de este trabajo es depositar SiC puro mediante la técnica de RPECVD, usando una mezcla tetracloruro de silicio (SiCl_4) y CH_4 como gas fuente. Lo anterior ya que el SiCl_4 es mucho más barato y más fácil de manejar debido a su menor volatilidad a comparación de los compuestos organosílicos. Actualmente existen muy pocos estudios usando el SiCl_4 como gas fuente y de los pocos que se encuentran, no usan la técnica RPECVD.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Encontrar los parámetros adecuados de un sistema RPECVD, usando tetracloruro de silicio y metano como gases fuente, para depositar películas delgadas de carburo de silicio.

1.1.2 Objetivos específicos

1. Variar el flujo de metano y estudiar las propiedades optoelectricas mediante técnicas de caracterización, tales como, espectrofotometría UV-visible, espectroscopía de fotoluminiscencia y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. Lo anterior con el fin de explorar el potencial de estos materiales en la fabricación de dispositivos electroluminiscentes.
2. Variar el flujo de hidrógeno y estudiar la microestructura de las películas mediante micrografías obtenidas del HRTEM.
3. Hacer tratamientos térmicos para mejorar la fotoluminiscencia de las películas de carburo de silicio.

Capítulo 2

Desarrollo experimental

2.1 Depósito de películas delgadas

2.1.1 Depósito químico de vapor asistida por plasma remoto

El depósito químico de vapor asistida por plasma remoto (RPECVD) es una técnica de depósito que se basa en el impacto de partículas cargadas y la disociación de gases que contienen los elementos a depositar. Un sistema de radiofrecuencia (RF) ioniza los gases reactantes (*i.e.* CH₄ a una presión baja ~ 0.5 Torr). Las especies activas (iones positivos y radicales) se transportan a un área libre de plasma donde se mezcla con otro gas adicional (usualmente una mezcla de algún gas con Si y Ar) y forman las moléculas precursoras que se depositarán en la película. El depósito se lleva a cabo en sustrato caliente, que asimismo se encuentra en una cámara separada al plasma, permitiendo así una temperatura de depósito menor a los procesos PCEVD [22].

El equipo que se utilizó en este trabajo es un diseño propio elaborado en el Instituto de Investigación en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (IIM-UNAM) por el Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón el cual fue manufacturado por la compañía MV-Systems Inc. en el estado de Colorado en los Estados Unidos de América, tal y como lo muestra el esquema de la figura 2.1. En la parte posterior del sistema se encuentra un tubo de cuarzo de 10.6 cm de diámetro y 20 cm de alto rodeado de una bobina de cobre conectada a una fuente de RF que opera a 13.56 MHz con un rango de 0 a 500 W de potencia. La bobina es enfriada con agua para evitar un sobrecalentamiento. Debajo se encuentra la cámara de introducción de muestras, que cuenta con su propio sistema de vacío, usando una bomba mecánica para llegar a presiones de vacío del orden de 0.1 Torr. Una compuerta separa esta cámara y la de depósito que tiene un volumen de 26500 cm³ la cual está conectada a una bomba roots (que a su vez es ayudada por una bomba mecánica) y una bomba turbomolecular. Así, se puede llegar a un vacío del orden de 10⁻³ Torr y 10⁻⁷ Torr, respectivamente. El brazo transportador sirve para recolectar la muestra una vez que está dentro de la cámara de introducción de muestras (las dos cámaras tienen que estar a la misma presión para no dañar las bombas) y llevar al porta-sustrato justo encima del calentador, el cual abarca un rango de temperaturas de temperatura ambiente hasta 800°C.

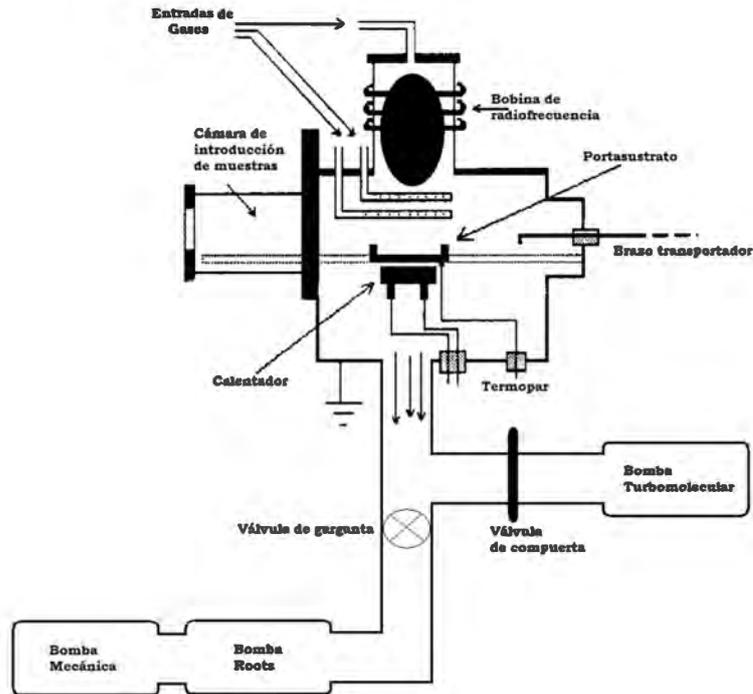


Figura 2.1: Diagrama del sistema RPECVD utilizado para los depósitos.

2.1.2 Parámetros de depósito

Los parámetros de depósito están ligados fuertemente a las características de la película delgada. En el caso de RPECVD, el depósito de una película delgada depende de un conjunto de parámetros: a) gases conformando la mezcla (Ar, SiCl_4 , CH_4 y en algunas ocasiones H_2), c) temperatura de depósito (T), b) flujo másico de cada gas, d) presión en la cámara de reacción (P_c), e) posición de alimentación de cada gas con respecto al embobinado de radiofrecuencia y f) potencia de la fuente RF (P_{ot}). Cada uno de estos parámetros influye en el proceso de la formación de la película delgada.

En uno de estos sistemas lo más importante es escoger parámetros que permitan la formación de plasma, ya que sin él, no habría disociación de partículas y no se tendría película alguna. El parámetro que está mayormente ligado a esto es la potencia del RF. Hay que proporcionar suficiente potencia para que las moléculas de todos los gases usados se disocien. Otra cosa elemental para la disociación de los gases, es la presión de la cámara ya que tiene que ser la adecuada dependiendo el diagrama de fase. La temperatura del sustrato le ayuda a la adherencia de la película que se va depositando. Como este sistema depende de otros factores (como el plasma) que ayudan en el depósito de la película, la temperatura puede tomar valores menores a los 700°C . La temperatura le da energía al sustrato lo que aporta a la energía de enlace para que la película se adhiera. Los flujos de los gases pueden ser modificados para obtener diferente concentración del material deseado en ese gas y así poder cambiar la composición de la película. Si se incrementa en igual

cantidad, se puede tener una mayor tasa de depósito del material. Cada parámetro se puede optimizar para así obtener una mejor tasa de depósito y las propiedades deseadas de la película. Aunque es importante destacar que los parámetros pueden variar dependiendo de la cámara, es decir, cada sistema es único en los parámetros óptimos.

Primero, se llevaron a cabo una serie de experimentos preliminares (Tabla 2.1), con la intención de obtener una película delgada de carburo de silicio. Los parámetros del depósito SiC A1 se determinaron principalmente basándose en depósitos de nitruro de silicio (SiN) realizados previamente en la misma cámara [23], con la distinción de usar 350 W en vez de 300 W. La razón de esto es porque el metano tiene una energía de enlace de 411 kJ/mol mientras que el amoníaco (usado para depositar SiN) 386 kJ/mol, por lo que se necesita más energía para disociarlas. Para el depósito SiC A2, se hicieron ajustes a la presión, potencia y flujo de SiCl₄ siguiendo en vez parámetros encontrados en la literatura de depósitos de SiC usando sistemas de PECVD [24, 25, 26] y algunos de RPECVD [27], sin embargo, estos no usaban los mismos gases usados en este estudio. A este se le subió la presión de 180 a 300 mTorr pero se le bajó la potencia de 350 a 300 W para poder seguir disociando las moléculas. También, se aumentó el flujo de SiCl₄ por 10 sccm, para tratar de obtener una mayor cantidad de Si-C en comparación de C-H. Para el tercer depósito se incrementó la temperatura de 150 a 250 ya que en la mayoría de los depósitos de SiC reportados, se trabajó con una temperatura mayor a 600°C, por lo que se buscó una mejor adherencia de las moléculas de SiC. El flujo de metano disminuyó de 26 a 16 sccm para tener así un valor mayor (20 sccm) de flujo de SiCl₄ que de CH₄ y tratar de obtener una mayor cantidad de Si-C en comparación de C-H. El flujo de Ar se incrementó para probar si mejoraba el transporte de las moléculas del plasma al sustrato. En el depósito SiC A4 se subió la presión de la cámara ya que los valores reportados en la literatura subían de 600 mTorr mientras que se habían estado usando 300 mTorr. La potencia se trató de poner en 300 W, no obstante, se percibió un olor a quemado por lo que se le tuvo que bajar a 200. También se subió el flujo de CH₄ y SiCl₄ de 16 a 20 sccm y de 20 a 25 sccm respectivamente para aumentar la tasa de depósito. Como se agregó hidrógeno a la mezcla con Ar, se bajo el flujo de Ar de 250 a sccm, pensando que se compensaría con el de H₂, sin embargo, estas condiciones no permitieron el depósito de una película de SiC en el sustrato. Es por eso que en el depósito SiC A5 la presión y la potencia regresaron al valor previamente usado de 300 mTorr, 300 W y el flujo de Ar también se aumentó a 150 sccm. A este depósito también se le añadió el flujo de hidrógeno ya que también se reportaron mejoras en los depósitos al introducir H₂ [27].

En el segundo grupo de depósitos (Tabla 2.2) se cambió el flujo de CH₄ mientras que todas las demás parámetros se quedaron constantes, para determinar la influencia de la cantidad de carbono en las propiedades luminiscentes de la película. Por último en el tercer grupo (Tabla 2.3) se escogieron unos nuevos parámetros, aumentando la temperatura y la presión a 480°C y 400 mTorr respectivamente e introduciendo un flujo de H₂; para depositar películas con un mayor grado de pureza de SiC. Adicionalmente, se varió el flujo de H₂, mientras los demás parámetros se mantuvieron constantes, con el objetivo de estudiar su influencia en la microestruc-

tura (cristalinidad) de la película. Es importante hacer notar que la potencia para el depósito SiC C3 se tuvo que aumentar 60 W con respecto a los otros dos, esto se debe a que se trató de mantener un color de plasma constante (blanco) y a una potencia menor de 370 Watts no se lograba ese color, indicando que no se estaban disociando las moléculas de los gases.

Muestra	T($^{\circ}C$)	$P_c(mTorr)$	Pot(W)	CH ₄ (<i>sccm</i>)	SiCl ₄ (<i>sccm</i>)	Ar(<i>sccm</i>)	H ₂ (<i>sccm</i>)	tiempo(<i>min</i>)
SiC A1	150	180	350	26	10	150	0	20
SiC A2	150	300	300	26	20	150	0	30
SiC A3	250	300	300	16	20	250	0	20
SiC A4	250	657	200	20	25	50	58	20
SiC A5	250	300	300	20	25	150	58	20

Tabla 2.1: Parámetros de depósito para los depósitos exploratorios.

Muestra	T($^{\circ}C$)	$P_c(mTorr)$	Pot(W)	CH ₄ (<i>sccm</i>)	SiCl ₄ (<i>sccm</i>)	Ar(<i>sccm</i>)	H ₂ (<i>sccm</i>)	tiempo(<i>min</i>)
SiC B1	200	300	300	20	25	150	0	15
SiC B2	200	300	300	16	25	150	0	15
SiC B3	200	300	300	12	25	150	0	15
SiC B4	200	300	300	7	25	150	0	15

Tabla 2.2: Parámetros de depósito para el segundo grupo de depósitos.

Muestra	T($^{\circ}C$)	$P_c(mTorr)$	Pot(W)	CH ₄ (<i>sccm</i>)	SiCl ₄ (<i>sccm</i>)	Ar(<i>sccm</i>)	H ₂ (<i>sccm</i>)	tiempo(<i>min</i>)
SiC C1	480	400	310	20	20	150	58	15
SiC C2	480	400	310	20	20	150	74.5	15
SiC C3	480	400	370	20	20	150	100	25

Tabla 2.3: Parámetros de depósito para el tercer grupo de depósitos.

2.1.3 Preparación de sustrato

Las películas de SiC fueron depositadas sobre diferentes sustratos para poder ser analizadas por las diferentes técnicas de caracterización. Para cada caracterización, sólo es correcto referirse a las propiedades en ese sustrato, por lo que de ahora en adelante las propiedades presentadas se refieren sólo al sustrato en el que se depositó. En nuestro caso particular, se usaron obleas de silicio monocristalino de alta resistividad ($200 \Omega/cm$), sustratos de cuarzo y de cloruro de sodio (NaCl). Las películas depositadas sobre silicio fueron utilizadas para mediciones en espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Por otro lado, los sustratos de cuarzo se utilizaron para mediciones en espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis) y por último el sustrato de NaCl fue usado para la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Los sustratos de silicio y cuarzo requieren una limpieza previa a la introducción de la cámara para evitar impurezas no deseadas en la película y que así sean confiables las mediciones adquiridas.

Las obleas de silicio primero fueron cortadas en cuadrados de aproximadamente $1cm \times 1cm \times 1mm$, posteriormente se sumergieron durante 5 minutos en "solución P" que consiste en una razón 300:15:10 de $H_2O:HNO_3:HF$ para después ser secadas por una parrilla eléctrica. Los sustratos de cuarzo también fueron cortados en cuadrados de aproximadamente $1cm \times 1cm \times 1mm$, pero estos fueron sometidos a cuatro ciclos de baño ultrasónico mientras estaban sumergidos en 1) tricloroetileno, 2) metanol, 3) acetona y 4) metanol, con una duración de 5 minutos por cada lavado. Posteriormente se secaron con un soplado de nitrógeno comprimido de alta pureza. Por último, los sustratos de NaCl no necesitaron ningún tratamiento, sólo se dejaron 30 minutos en la cámara con la temperatura deseada para que el sustrato la alcanzara adecuadamente. Las dimensiones del pedazo de sal no eran homogéneas y variaban dependiendo de cada pedazo, pero eran del orden de $cm \times cm \times mm$.

2.2 Caracterización óptica

2.2.1 Espectroscopía de fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia (PL) se refiere a la emisión de luz de un material como resultado de la absorción de fotones. Esta emisión de luz se debe a que la energía del fotón absorbido hace que un electrón que se encuentra en la banda de valencia se mueva a la banda de conducción, por lo que cuando este electrón se relaja, es decir, regresa al estado en la banda de valencia, se emite un fotón, como se ilustra en la figura 2.2. Es importante notar que cuando existe una brecha electrónica, el fotón debe de tener una energía mayor a la brecha para que el electrón pueda pasar a la banda de conducción, de lo contrario el electrón no se excitará y no habrá fotoluminiscencia.

Otra cosa que se debe mencionar, es que si el máximo de la BC y el mínimo de la BV no se encuentran en el mismo número de onda, entonces tiene que haber un cambio de momento por lo que se emiten fonones (relajación no radiativa) para

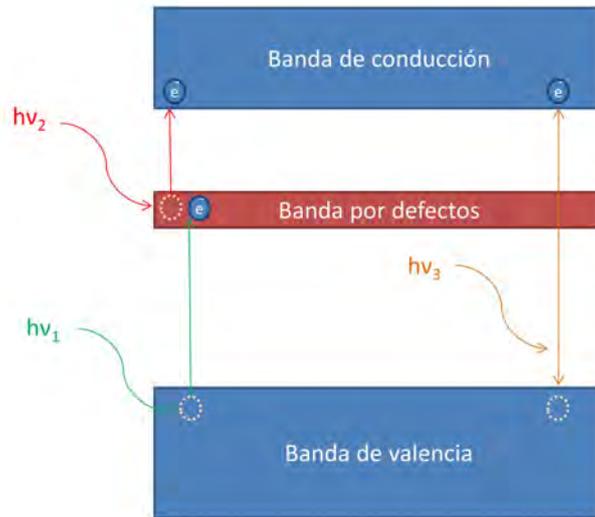


Figura 2.2: Esquema de un diagrama de bandas ilustrando las diferentes transiciones ópticas, se incluye la banda que se crea cuando hay defectos en el material.

compensar la energía y se lleve a cabo la transición. Esto hace el proceso más tardado y menos eficiente que cuando el electrón no conlleva un cambio de momento. Adicionalmente, cuando el material no es puro o se tienen defectos, se crean unos estados disponibles (E_d) entre la BC y la BV, por lo que cuando se relaja (o excita) el electrón, cae a esta banda disponible con una menor energía. no siempre se da una relajación del electrón del mínimo de la BC al máximo de la BV. También es posible que se encuentren estados entre estas dos bandas debido a defectos, por lo que se necesitará una menor energía para excitarlo. [28].

Las mediciones de fotoluminiscencia fueron llevadas a cabo en un cuarto oscuro a temperatura ambiente, usando un láser de Helio-Cadmio marca Kimmon de 25 mW de potencia y una longitud de onda de 325 nm (o 3.81 eV), lo cual es suficiente para excitar el electrón de la BV a la BC del SiC. Los espectros fueron recolectados mediante el uso de un espectrofluorómetro marca Fluoromax-Spex con una fibra óptica externa. Se incidió el láser a 45° de la película mientras que la fibra óptica se colocó sobre el eje de la normal, tal y como lo indica la figura 2.3.

2.2.2 Espectrofotometría ultravioleta-visible

La espectrofotometría ultravioleta visible (UV-vis) es una técnica que mide la absorción (o transmisión) de luz al pasar por un material. El espectrofotómetro opera con dos lámparas que abarcan desde los 200 nm hasta 1100 nm. La primera lámpara se encarga de cubrir las longitudes de onda del ultravioleta (190-380 nm) y está

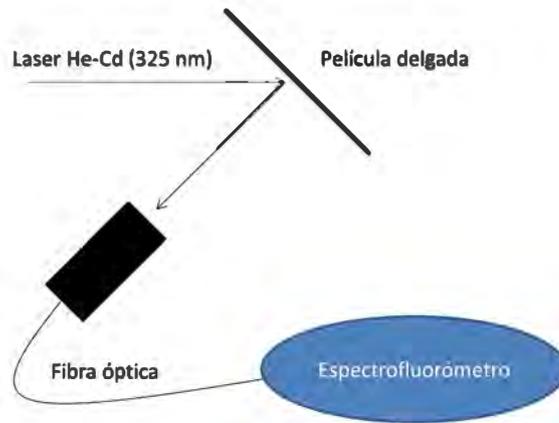


Figura 2.3: Esquema del arreglo experimental usado para medir la fotoluminiscencia de las películas delgadas.

hecha de un arco de deuterio, mientras que la segunda lámpara abarca el rango del visible (380-1100 nm) y es una lámpara incandescente. Las mediciones de UV-vis se realizaron con un espectrofotómetro de doble haz PerkinElmer Lambda 35.

Después de que el haz sale de la lámpara, pasa por un monocromador para que sólo incida una cierta longitud de onda en la muestra. Dependiendo del material, parte del haz se va a transmitir, otra absorber y lo restante se va a reflejar (ya que la película está sobre cuarzo). El equipo permite detectar tanto la intensidad del haz antes como después de incidir sobre la muestra.

A partir de estos datos, es posible obtener los valores de las brechas ópticas del material. En este trabajo se usó el método de Tauc debido a que es el que mejor se ajusta con el material estudiado (semiconductor amorfo compuestos de silicio). Mientras estudiaba las propiedades ópticas y eléctricas, del germanio amorfo, Tauc propuso un método para determinar la brecha óptica a partir de la absorción de material [29]. Esto fue complementado por David y Mott para un caso más general en los semiconductores amorfos [30, 31] y muestran que la absorción depende de la diferencia entre la energía del fotón y la brecha energética de la siguiente manera

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g), \quad (2.1)$$

con α el coeficiente de absorción del material, h la constante de Planck, ν la frecuencia del fotón, B una constante de proporcionalidad y E_g a brecha energética del material. n puede tener diferentes valores dependiendo del tipo de brecha,

- $n = \frac{1}{2}$ para transiciones directas permitidas
- $n = \frac{3}{2}$ para transiciones directas prohibidas
- $n = 2$ para transiciones indirectas permitidas
- $n = 3$ para transiciones indirectas prohibidas

pero normalmente las transiciones permitidas dominan el proceso de absorción como lo es en el caso de SiC, [32, 33] por lo que se usa $n=1/2$.

En el espectrofotómetro lo que se mide es la transmitancia (o la absorbancia) de la película, por lo que para usar los datos para obtener la brecha, a partir de la ecuación 2.1, se utiliza la relación

$$\alpha = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{100}{T} \right), \quad (2.2)$$

donde τ es el espesor de la película y T la transmitancia. De esta manera se puede calcular la brecha energética a partir de la transmitancia de la película.

El instrumento utilizado para realizar estos experimentos consistió en un espectrofotómetro de doble haz PerkinElmer Lambda 35.

2.3 Caracterización química

2.3.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se utilizó para obtener el espectro de absorción de la película de SiC en la región del infrarrojo (IR) (*i.e.* 700 nm hasta 1 mm).

Esta técnica consiste en un láser con una longitud de onda en el IR que incide sobre una muestra por lo que parte del haz será reflejada, absorbida y transmitida. La cantidad de cada una depende de la energía con la que incida el haz, ya que hay ciertas energías que hacen que los enlaces de las moléculas vibren, figura 2.4 así que la energía del haz es absorbida. Con esto se puede saber que tipo de enlaces y que elementos están presentes en la película de SiC.

La FTIR tiene la característica de que se puede obtener información de todas las longitudes de onda a la vez, haciendo así el proceso mucho más rápido y eficiente. Para lograr esto, se usa el principio de la interferometría. El haz pasa por un divisor de haz y rebota en un espejo fijo por un lado y en un espejo móvil por el otro lado. Los dos haces se reflejan en los espejos y se encuentran de nuevo en el divisor de haz, recorriendo diferentes distancias y por ende provocando una interferencia en el haz resultante que se dirige hacia la muestra. Para tener el espectro usualmente conocido, la señal es procesada digitalmente mediante una transformada de Fourier que nos da el número de onda (cm^{-1}) en el eje x y unidades de intensidad (de absorción) en el eje y [34].

Todos los espectros del FTIR fueron recolectados con un espectrómetro Nicolet modelo 205, en la región de 4000 a 350 cm^{-1}

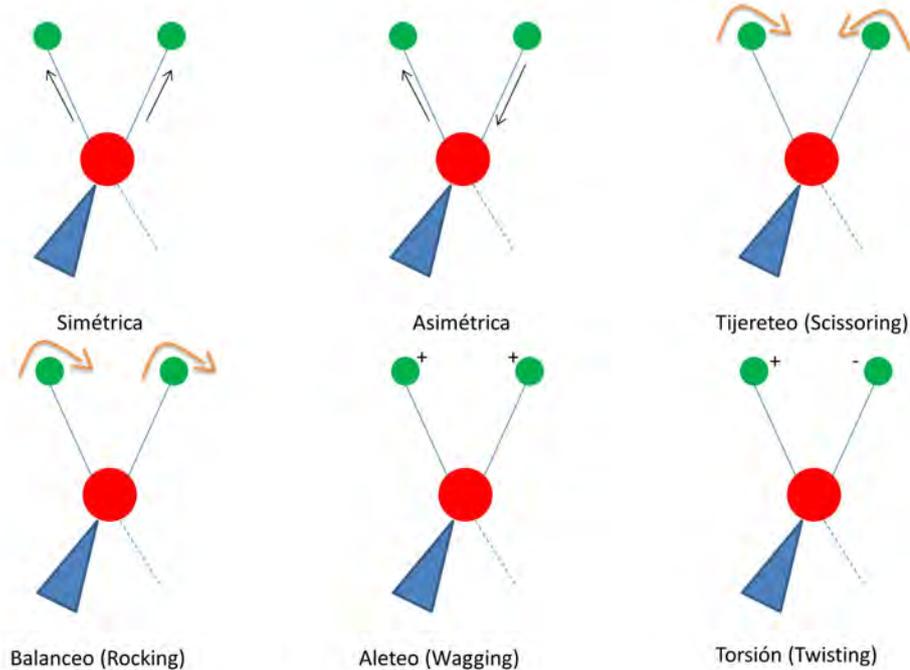


Figura 2.4: Posibles vibraciones moleculares, dependiendo de la energía con las que se exciten. [2]

Posición k_p (cm^{-1})	Enlace en películas de SiC
640-650	SiH _n wagging
760-800	SiC stretching
845	SiH ₂ rocking
880-900	SiH ₂ scissors
950-960	Si-CH _n wagging and rocking
980-1000	CH wagging
1200-1500	CH ₂ , Si(CH ₃), C(CH ₃) bend
1200-2200	C-C(1200) C=C(1660) C≡C(2200)
2000	SiH stretching
2080	SiH ₂ stretching
2140	SiH _n stretching (silicio poroso)
2855-2955	-C-H _n sp ³ hybridized
2975-3085	=C-H _n sp ² hybridized
3300	≡C-H sp ¹ hybridized

Tabla 2.4: Posición del máximo en el número de onda del espectro FTIR y los enlaces que representan en las películas de SiC. [3]

2.4 Caracterización microestructural

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite estudiar la morfología y composición química de películas delgadas. A diferencia de los microscopios ópticos, en el SEM se utiliza un haz de electrones en vez de una fuente de luz para la formación de imagen, permitiendo así tener una mucho mejor resolución y profundidad de campo. El haz se barre para recorrer toda la muestra y así recrear una imagen.

En una configuración típica, tal y como lo muestra la figura 2.5, el SEM está compuesto por tres partes principales: una fuente de electrones, en la que se producen y aceleran los electrones hasta energías del orden de 30 keV; un arreglo de bobinas que producen un campo magnético que determinan la trayectoria de los electrones, enfocando el haz en la muestra; finalmente está la cámara en donde el haz incide con la muestra y los detectores reciben la señal de los electrones emitidos de la muestra.

Existen varias señales que se producen cuando el haz incide en la muestra, las cuales se distinguen por la energía y ángulo con las que salen. La señal más usada para la formación de imágenes es la señal producida por los electrones secundarios.

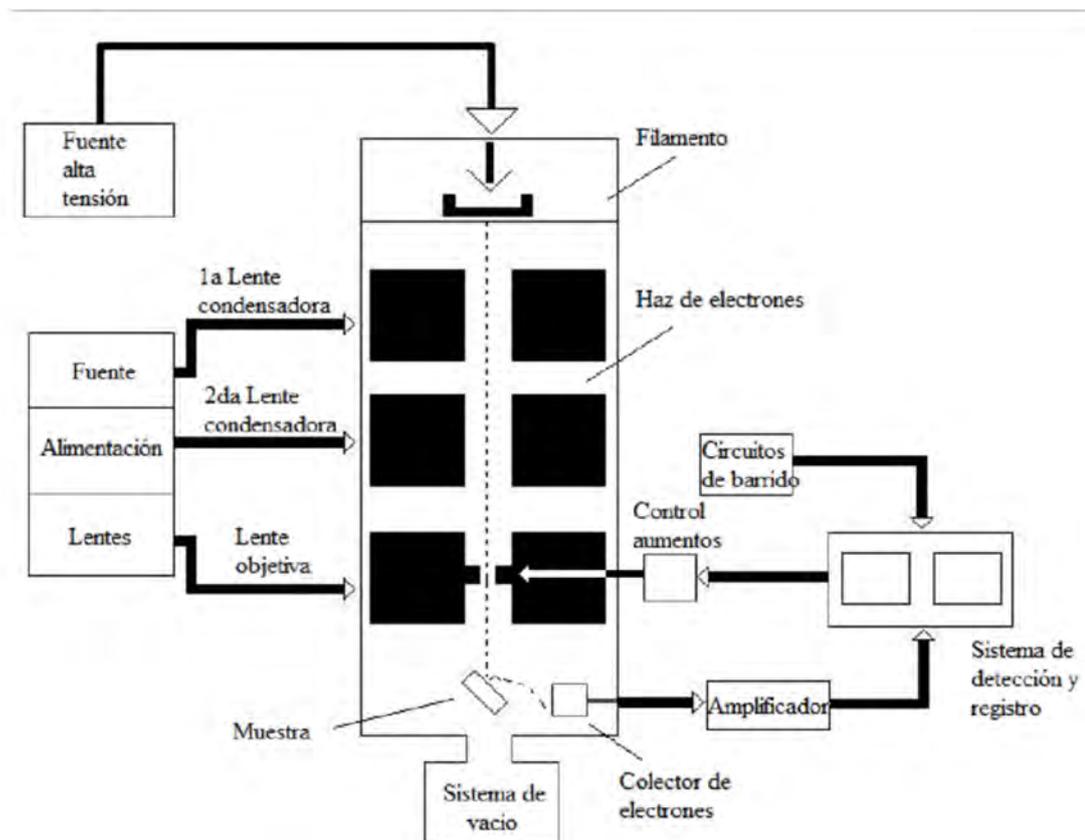


Figura 2.5: Esquema de los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido.

Estos se refieren a los electrones que están amarrados con poca energía (los electrones de capas externas) y se caracterizan por tener una energía baja (menos de 50 eV) por lo que el detector los atrae fácilmente al aplicar un pequeño voltaje. Cuando los electrones incidentes provienen de un bajo voltaje, se van a generar una mayor cantidad de electrones secundarios por lo que se tendrá una imagen mucho más detallada de la superficie.

Otra forma útil de obtener una imagen es a través de los electrones retrodispersados (ERD). Estos se definen como aquellos que han sido dispersados una o más veces y sale de la superficie con energías mayores a 50 eV. Los electrones tienen colisiones elásticas, por lo que rebotan casi con la misma energía que con la que inciden y la mayoría regresa a un ángulo de 90°. La cantidad de ERD depende del número atómico del átomo que incide, ya que entre mayor número atómico, hay una mayor carga positiva en el núcleo y más electrones se retrodispersan.

Todas las imágenes de la morfología superficial de las muestras se hicieron con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL modelo JMS-7600.

2.4.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

El microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) también usa un haz de electrones para la formación de imagen y en con este microscopio se puede ver la estructura interna de una película al igual que obtener información sobre la cristalinidad del material. Asimismo, es posible obtener información sobre la composición química de la película.

La operación del microscopio es muy similar a la del SEM, en el que se tiene una fuente de electrones, una serie de bobinas que crean un campo magnético y un sistema de vacío. Una de las diferencias es que se recolectan los electrones transmitidos y no los que regresan de la muestra (ya sean retrodispersados o emitidos). Para que esto suceda, la película tiene que ser lo suficientemente delgada (~ 50 nm) para minimizar la energía perdida por mecanismos de absorción de la película y el electrón llega a energías de alrededor de 200 kV. Un esquema de un TEM se muestra en la figura 2.6.

El equipo HRTEM utilizado en esta tesis fue un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución de emisión de campo marca JEOL modelo JEM-2010F el cual opera con un voltaje de aceleración de 200 kV.

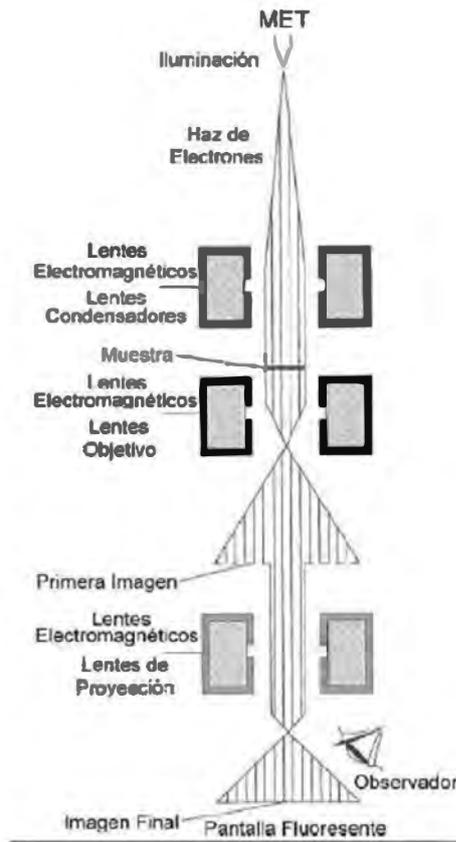


Figura 2.6: Esquema de los componentes principales de un microscopio electrónico de transmisión.

Capítulo 3

Resultados y análisis

En esta sección se presentan la caracterización de las películas delgadas de SiC depositadas mediante RPECVD. Está dividida en tres partes: los experimentos preliminares que fueron depósitos en los que se exploraron varias condiciones de depósito diferentes con el fin de encontrar unos parámetros que permitieran el depósito de SiC, a este conjunto de depósitos se les llamó muestras A. Después, se dejaron fijos todos los parámetros a excepción del flujo de metano, el cual se varió para estudiar las propiedades de la película mediante técnicas de caracterización. A estas muestras se les llamaron B. Por último, con unas nuevas condiciones, asegurando la presencia mayoritaria de SiC en la película, se cambió el flujo de hidrógeno y lo demás se dejó constante. Este grupo fue etiquetado como C. Los parámetros de depósito usados para cada uno de los grupos se muestran en las tablas 2.1, 2.2 y 2.3, en la página 7.

3.1 Experimentos preliminares

En el conjunto de depósitos exploratorios, todos los parámetros fueron variados para encontrar aquellos que permitieran el depósito de SiC. Para comprobar esto, se les hizo un análisis de FTIR para tener en cuenta los enlaces presentes en la película. Cabe mencionar, que con las condiciones del depósito A4, no hubo depósito de película delgada, indicando que alguno de los parámetros no permitió la adherencia de las moléculas en el sustrato. Debido a esto no se muestran en los resultados en los que no hubo depósito. La figura 3.1 nos muestra los espectros obtenidos de las muestras A1, A2, A3 y A5 desde 450 a 4000 cm^{-1} . En todas las muestras se pudieron observar tres bandas principales, que de acuerdo con la tabla 2.4, coinciden con los enlaces Si-C (en 809 cm^{-1}), Si-CH₂ (en 1021 cm^{-1}) y C-H (en 3363 cm^{-1}). Esto nos sugiere que hay una presencia de SiC en la película, no obstante, esta banda fue la más pequeña en comparación a las otras dos, indicando que en la película delgada predominan los enlaces de C-H y Si-CH₂. Cabe mencionar que la muestra SiC A2 obtuvo bandas más definidas (a comparación de las demás), lo cual se debe, como se explicará posteriormente, a su mayor grosor. Cada capa produce una señal, lo cual resulta en una señal que es la suma de todas, por lo que a mayor grosor, más intensa será la señal (como también se observa en los espectros de PL).

Como se comentó previamente en la sección 2.4.1, se hicieron micrografías con el SEM para determinar el espesor de la película (figura 3.2). En estas, se puede

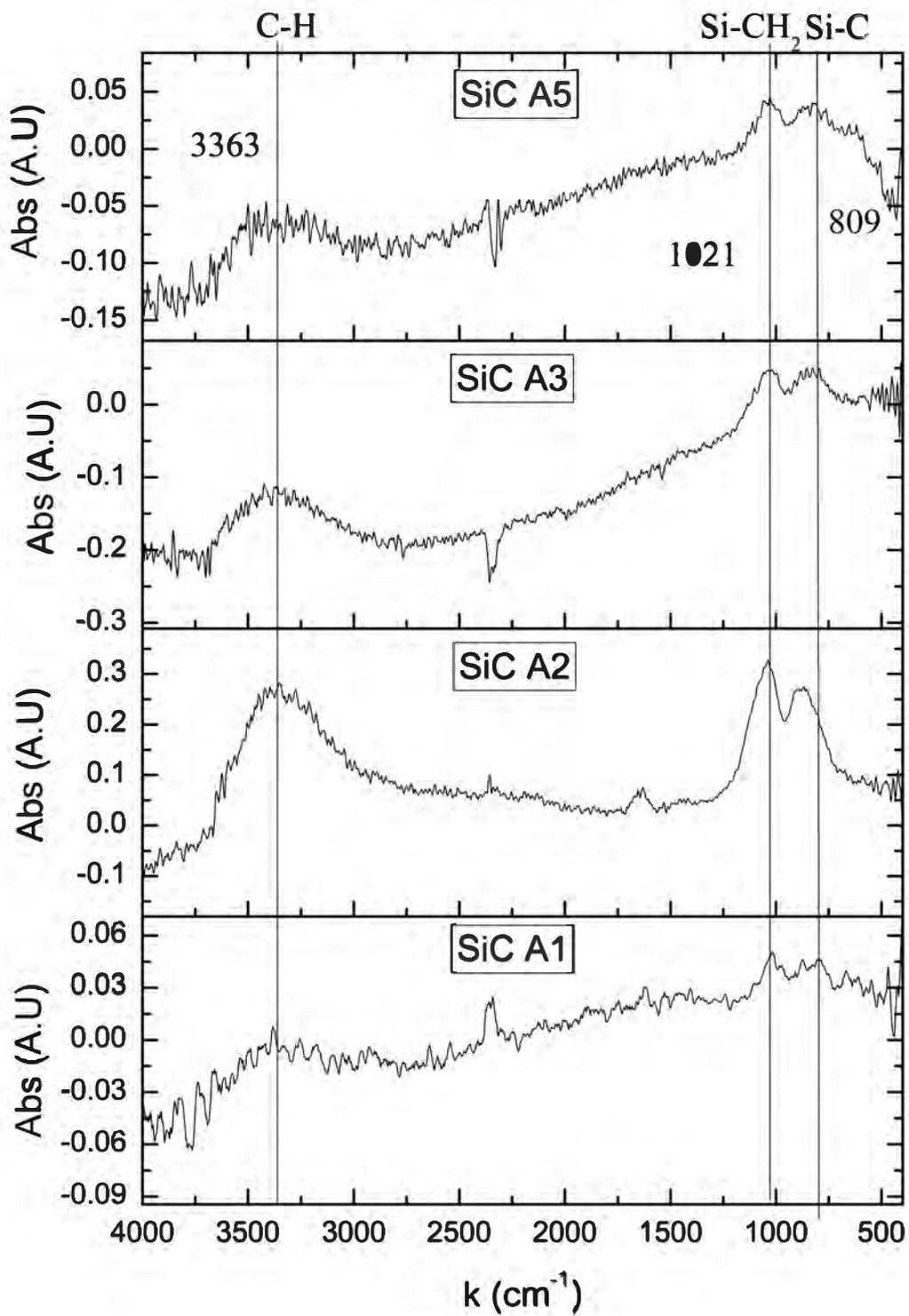


Figura 3.1: Espectros de FTIR de las muestras A1-5 de 450 a 4000 cm^{-1} .

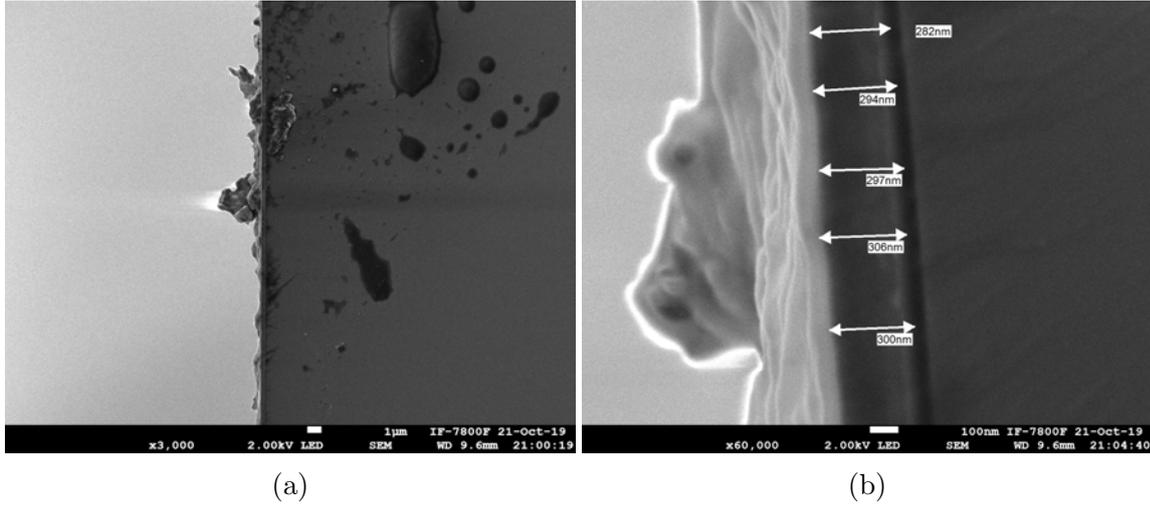


Figura 3.2: a) Imagen obtenida por SEM de la muestra A3 y en b) se muestran las mediciones del espesor de la película con una ampliación un orden mayor.

Muestra	Espesor (nm)	Tasa de depósito (nm/min)
SiC A1	220.5 ± 30.8	11.02 ± 1.5
SiC A2	1168 ± 80.3	38.9 ± 2.7
SiC A3	295.8 ± 8.9	14.7 ± 0.4
SiC A5	245.8 ± 16.6	12.3 ± 0.8

Tabla 3.1: Espesores y tasa de depósito de las muestras del primer grupo, con su desviación estándar.

observar una protuberancia en la superficie (lo cual se veía en todas las demás películas), lo cual se debe a que las películas se contaminan cuando se sacan de la cámara de vacío y se forma una pequeña capa de óxido de silicio (SiO). También, se trató de tomar micrografías de la superficie, sin embargo, no fue posible observar nada debido a que el carburo de silicio es un material muy compacto y duro y además tiene la propiedad de ser un dieléctrico por lo que la película se cargaba cuando se trataba de ver.

Un promedio de los espesores se pueden encontrar en la tabla 3.1, donde lo más notorio es que en el depósito SiC A2 la tasa de depósito es mayor a los demás depósitos con casi 40 nm/min. Esto se puede deber a que el flujo de metano fue el más alto (26 sccm) junto con el depósito SiC A1, pero en este caso la presión de la cámara fue mayor (300 mTorr a comparación de 180 para SiC A1) por lo que hubo más disociación de moléculas de metano, lo cual también explica una banda más grande de C-H en la figura 3.1.

En la figura 3.3 se observa el espectro de PL de las muestras del grupo A desde 350 a 800 nm. Se puede notar que todas las muestras exhibieron luminiscencia con máximos en la banda alrededor de 460 nm (azul) excepto por la muestra A3 en donde hay un máximo en 511 nm (azul/verde). Otra cosa notoria es que en el espectro de la muestra A2 se presentan varios máximos, y un orden de magnitud mayor a las

Muestra	Espesor (nm)	Tasa de depósito (nm/min)	Flujo de metano (sccm)
SiC B1	336.3 ± 7.7	22.4 ± 0.5	21
SiC B2	238.3 ± 4.7	15.8 ± 0.3	16
SiC B3	63.8 ± 4.2	4.2 ± 0.3	12

Tabla 3.2: Espesores y tasa de depósito, junto su desviación estándar, de las muestras del segundo grupo.

demás muestras. Estos máximos son producidos por una interferencia debido a la señal producida por las múltiples reflexiones del haz. Benami et al [35] reportan un incremento en la cantidad de picos conforme la película es más gruesa. También, en [36], se demuestra teóricamente que en películas de SiN con puntos cuánticos de Si, los múltiples picos en la fotoluminiscencia son producidos debido a interferencia óptica e incrementan con el espesor. Esto es congruente con que la muestra A2 fue la película de mayor grosor con $1.1 \mu\text{m}$.

3.2 Variación de CH_4

Para continuar con este estudio se escogieron los parámetros con los que mejor funcionaron los depósitos: una $P_c = 300 \text{ mTorr}$, $\text{Pot} = 300 \text{ W}$, $\text{SiCl}_4 = 25 \text{ sccm}$, $\text{Ar} = 150 \text{ sccm}$ mientras que la temperatura se dejó en 2000°C que fue un intermedio entre las dos temperaturas usadas. Con estas condiciones, se varió el flujo de metano desde 7 sccm hasta 20 sccm , para estudiar la influencia del flujo del metano en las propiedades de la película. Las muestras preparadas bajo estas condiciones fueron recocidas a 350°C por 30 minutos al sacarse de la cámara de depósito, para mejorar la estabilidad de la película. El recocido de las películas de SiC es de interés en aplicaciones optoelectrónicas y fotovoltaicas debido al cambio en la microestructura que sufre la película al someterlo a temperaturas elevadas [37]. Los espesores nuevamente fueron medidos mediante el SEM y se encuentran en la tabla 3.2. Se puede apreciar que la tasa de depósito disminuye mientras conforme el flujo de metano también se reduce. Se hizo otro depósito adicional usando un flujo de metano mas chico (7 sccm) y no se formó ninguna película.

Las figuras 3.4 y 3.5 nos muestran los espectros de FTIR para las muestras del grupo B y sus recocidos a 350°C por 30 minutos. Nuevamente se puede observar que todas las muestras presentan tres picos principales en 3405 cm^{-1} , 1038 cm^{-1} y 846 cm^{-1} , indicando la presencia de enlaces C-H, Si-CH y Si-C respectivamente. En la muestra B3 existe otro pico ubicado en 2326 cm^{-1} correspondiente a un enlace Si-H. Como era de esperarse, al disminuir el flujo de metano el pico de C-H (3405 cm^{-1}) se hace más pequeño. De igual manera, el pico de Si-C (846 cm^{-1}) disminuye en comparación con el pico de Si-CH (1035 cm^{-1} cuando el flujo de metano baja. Como esta normalizado al pico más grande, entonces no depende del espesor. Analizando la figura 3.5, lo primero que se observa es que el pico de Si-CH (1035 cm^{-1}) aumenta cuando se hace el recocido. Para las muestras B1 y B2 la cantidad de enlaces C-H disminuye posterior al tratamiento térmico, mientras que en todas las muestras el

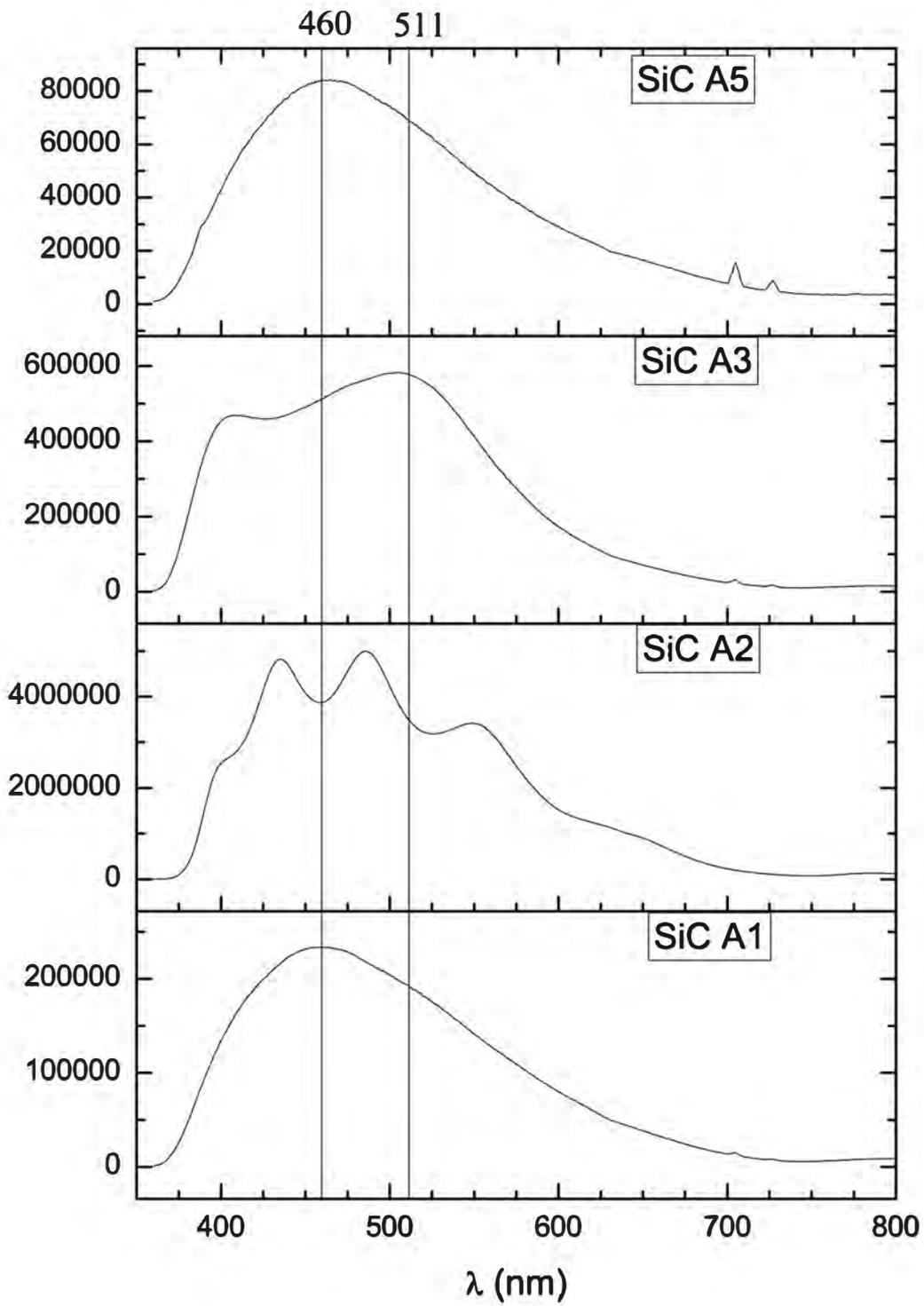


Figura 3.3: Espectros de PL de las muestras A1-A5 de 350 a 800 nm.

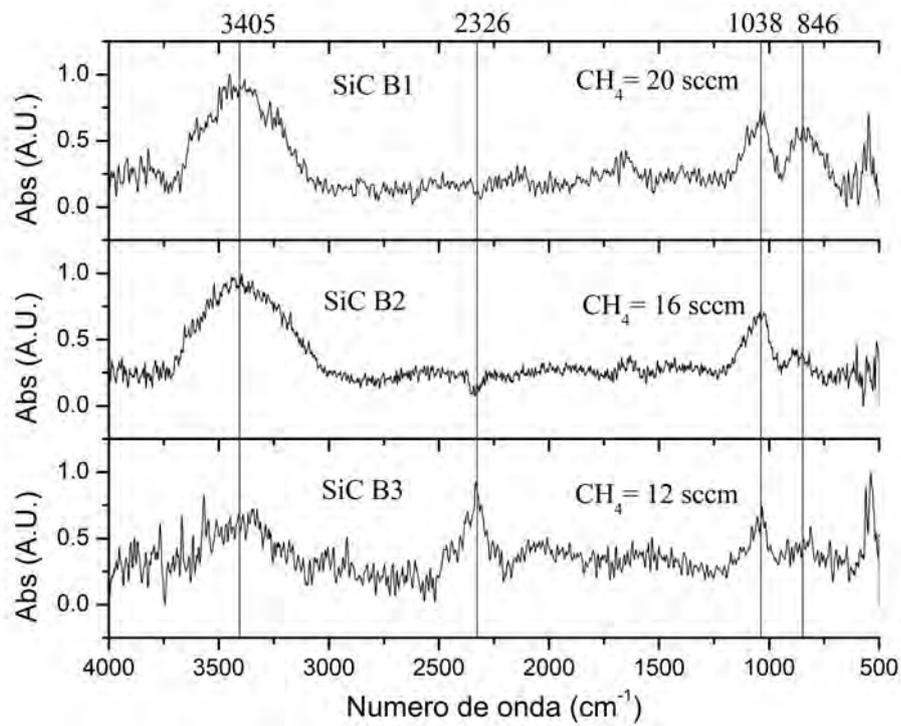


Figura 3.4: Espectro de FTIR para las muestras B1-B3 de 450 a 4000 cm^{-1} .

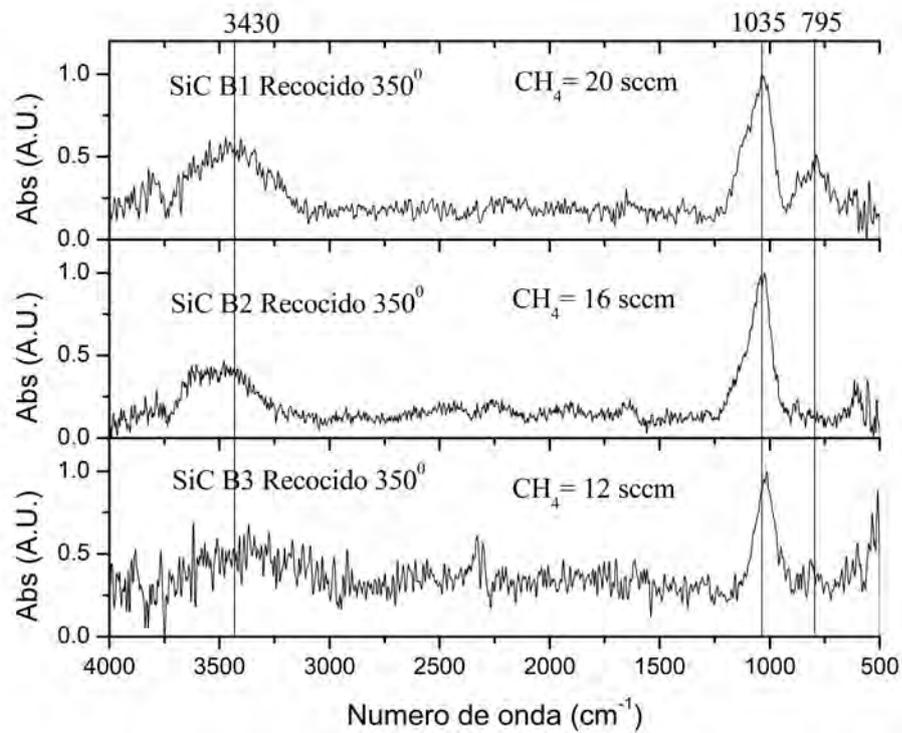


Figura 3.5: Espectro de FTIR para las muestras B1-B3 después de aplicar un recocido a 350°C por 30 minutos, de 450 a 4000 cm^{-1} .

pico Si-C también se reduce.

Con estos depósitos también se emplearon nuevas técnicas de caracterización, una de ellas fue la transmitancia UV-vis. En la sección 2.2.2 se habló de que el espectro de transmitancia de la película de SiC, se puede usar para calcular la brecha óptica del material. La figura 3.6 nos muestra la transmitancia de los depósitos del segundo grupo. La transmitancia inicial de las tres muestras fue mayor a 80 %, sin embargo, estas dependen del espesor de la película, por lo que se observa una menor transmitancia entre la película se hace más gruesa.

Posteriormente con los datos de la transmitancia medidos por UV-Vis y usando las ecuaciones 2.1, 2.2 se puede obtener la relación $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ y cuando se grafica contra la energía (que se obtiene a partir de la longitud de onda) entonces se obtiene una gráfica como la que se muestra en 3.7. Las rectas se aproximan mediante ajustes lineales lo cual nos da la ecuación de una recta del estilo $y = mx+c$. Si la comparamos con la ecuación 2.1 entonces vemos que $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ toma el papel de y , la constante de proporcionalidad, B, es la pendiente m , la energía $h\nu$ es x y la brecha por la constante B es c . De esta manera, como sabemos el valor de c y de B (la pendiente), E_g es simplemente el cociente c/m .

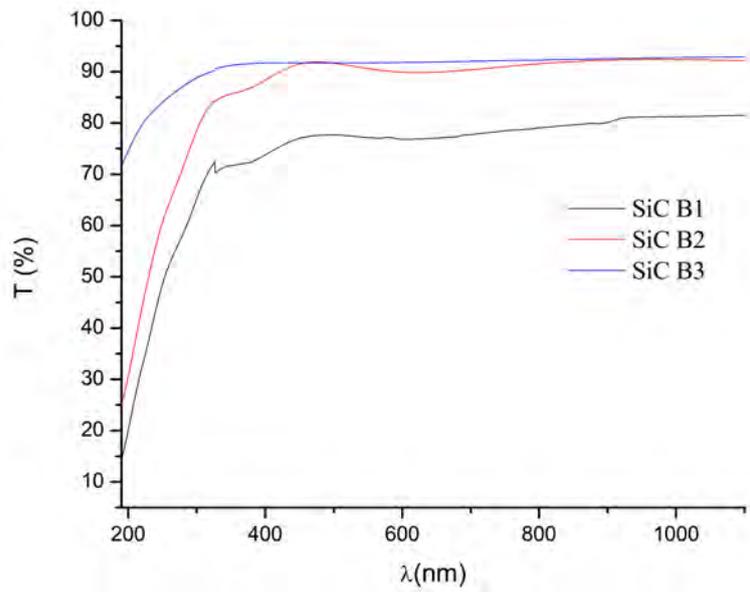


Figura 3.6: Transmitancia de las muestras del segundo grupo desde 190 a 1100 nm.

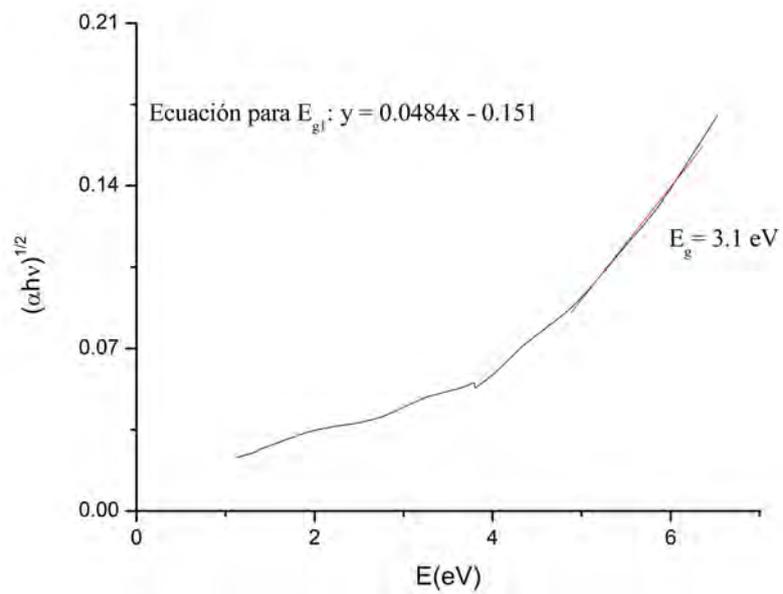


Figura 3.7: Método de Tauc para obtener la brecha energética para la muestra B1.

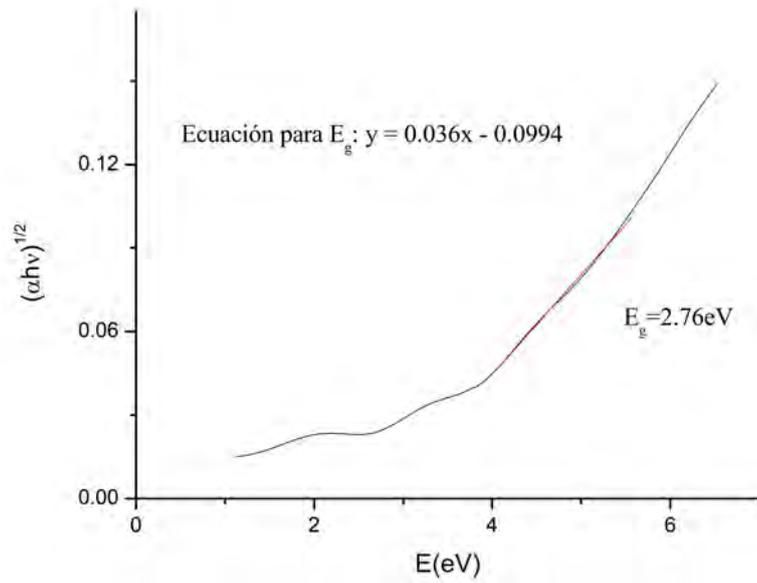


Figura 3.8: Método de Tauc para obtener la brecha energética para la muestra B2.

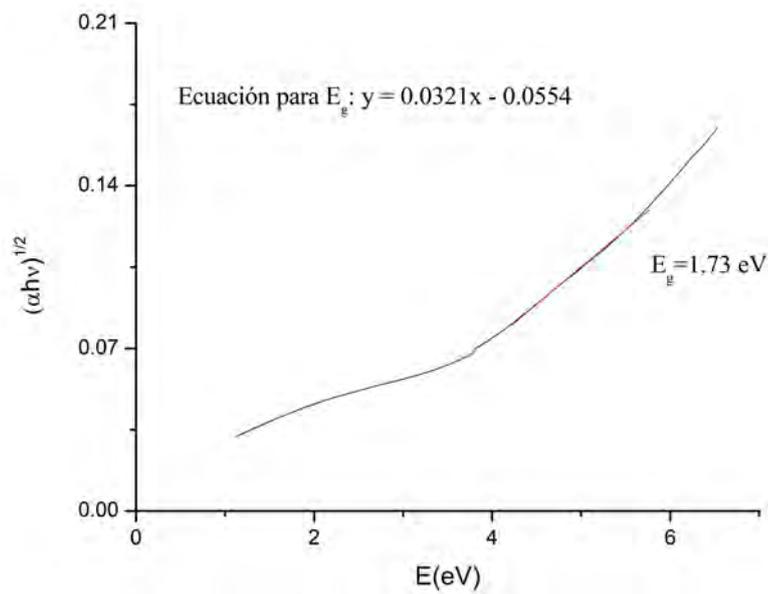


Figura 3.9: Método de Tauc para obtener la brecha energética para la muestra B3.

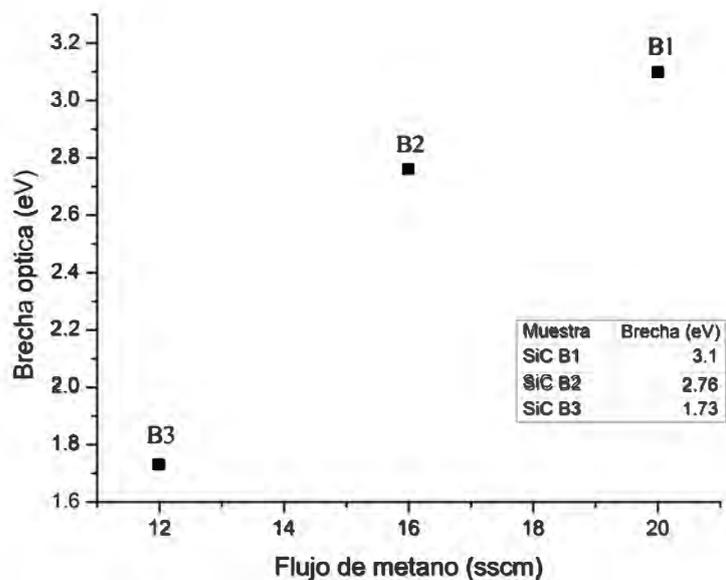


Figura 3.10: Valores de las brechas ópticas del segundo grupo de muestras, calculadas a partir del modelo de Tauc.

Las gráficas 3.7, 3.8 y 3.9 nos muestran el modelo de Tauc junto con los valores de las brechas ópticas. Esto se puede ver resumido en la gráfica 3.10 donde se puede apreciar un incremento en el valor de la brecha al aumentar el flujo de metano, desde 1.73 eV para 12 sccm de CH_4 hasta 3.1 eV para 20 sccm de CH_4 . Esto es congruente ya que mientras se disminuye el flujo de metano la cantidad de carbono en la película también disminuye (y la de silicio aumenta) por lo que la brecha tiende a la de silicio amorfo hidrogenado (1.6 eV).

Los espectros de emisión de PL para las muestras B1, B2 y B3 se presentan en la gráfica 3.11 (línea negra) mientras que los espectros de las muestras recocidas están representadas por la línea roja. Se puede notar que todas las películas tuvieron fotoluminiscencia y emitieron alrededor del azul/verde (desde 350 nm hasta 700 nm). En ambas muestras, recocidas y no recocidas, lo más notorio es que el ancho del pico de emisión va disminuyendo conforme el flujo de metano decrece. Adicionalmente, se puede observar cuando hay más cantidad de carbono (muestra B1) se genera un pico a longitudes de onda mayores (alrededor de 500), el cual se va recorriendo hacia longitudes de onda menores conforme se reduce la cantidad de carbono (400 nm).

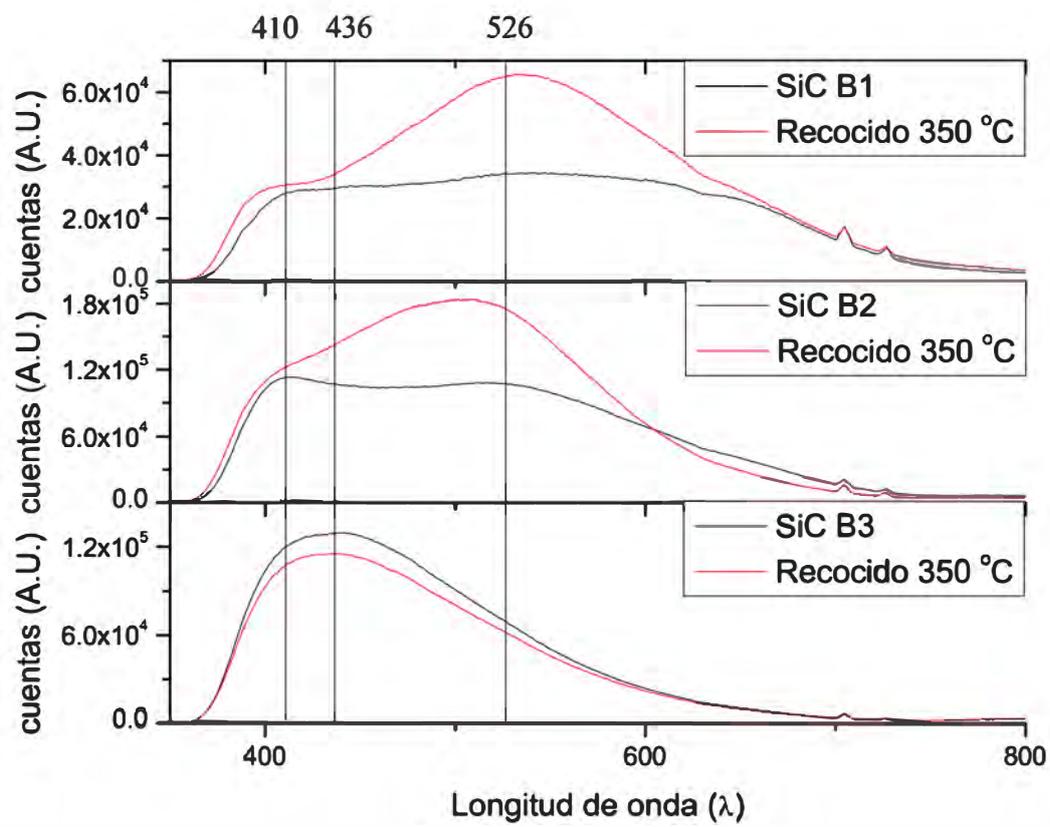


Figura 3.11: Espectros de PL para el segundo grupo de muestras de 350 a 800 nm.

Muestra	Espesor (nm)	Tasa de depósito (nm/min)	Flujo de hidrógeno (sccm)
SiC C1	34.7 ± 5.2	2.31 ± 0.34	58
SiC C2	123.2 ± 3.6	8.2 ± 0.24	74.5
SiC C3	250.4 ± 4.2	10 ± 0.16	100

Tabla 3.3: Espesores y tasa de depósito de las muestras del tercer grupo.

3.3 Variación de H₂

Como los espectros de FTIR indicaban que los enlaces Si-C eran minoritarios, se decidió hacer una nueva serie de depósitos con diferentes condiciones, basándose en diversos reportes en la literatura [38, 27], para obtener una película con una mayor cantidad de SiC. Otro indicio de que las películas no contenían mucho SiC era que se rayaban muy fácil, cuando estas tienen la propiedad de ser muy duras [39]. Después de varios intentos, se encontraron condiciones que favorecían el crecimiento de SiC, por lo que se usaron estas condiciones para variar el flujo de hidrógeno y estudiar las propiedades de la película. El flujo de hidrógeno fue de particular interés ya que el hidrógeno ayuda a la cristalización en películas de Si. Se ha reportado que el hidrógeno forma una especie de ‘cama’ en el sustrato, haciendo que los átomos de silicio tengan una migración hacia la superficie mayor y así se ponen en lugares favorables a la cristalización, mejorando el orden estructural [40, 41]. Uno de los cambios fue incrementar la temperatura hasta 480 °C y la presión de la cámara a 400 mT. La potencia del emboinado se iba subiendo hasta que el plasma alcanzara un color blanco brillante (indicando la ruptura de los enlaces de las moléculas de los gases) por lo que para el depósito C3 se tuvo que aumentar la potencia debido a la cantidad de H₂ que se le introdujo a la cámara. Los flujos de CH₄ y SiCl₄ se mantuvieron constantes en 20 sccm mientras que el de Ar se mantuvo en 150 sccm. El flujo de hidrógeno tomó los valores de 58 sccm (SiC C1), 72.5 sccm (SiC C2) y 100 sccm (SiC C3). Los espesores fueron medidos con el SEM y sus valores están reportados en la tabla 3.3. Con estos parámetros, las tasas de depósito fueron bastante bajas.

Las figuras 3.12 y 3.13 nos muestran los espectros FTIR del tercer grupo de muestras. Al ser muy delgadas, la señal registrada fue muy ruidosa, sin embargo, si es posible distinguir los picos principales. La primera cosa que llama la atención es que los picos de C-H se redujeron sustancialmente. La segunda es que el pico de Si-C pasó a ser el pico más grande, indicando que los enlaces Si-C son los mayoritarios en la película. Esto también se pudo comprobar con la dureza de la película, ya que en estas pruebas todas las muestras no se rayaban con las pinzas, a diferencia de los depósitos anteriores. El recocido tuvo el mismo efecto en el FTIR que con las segundas muestras; se disminuyó el pico de Si-C y aumentó el pico de Si-CH. También aparece el pico de Si-H cuando se agregó el mayor flujo de hidrógeno.

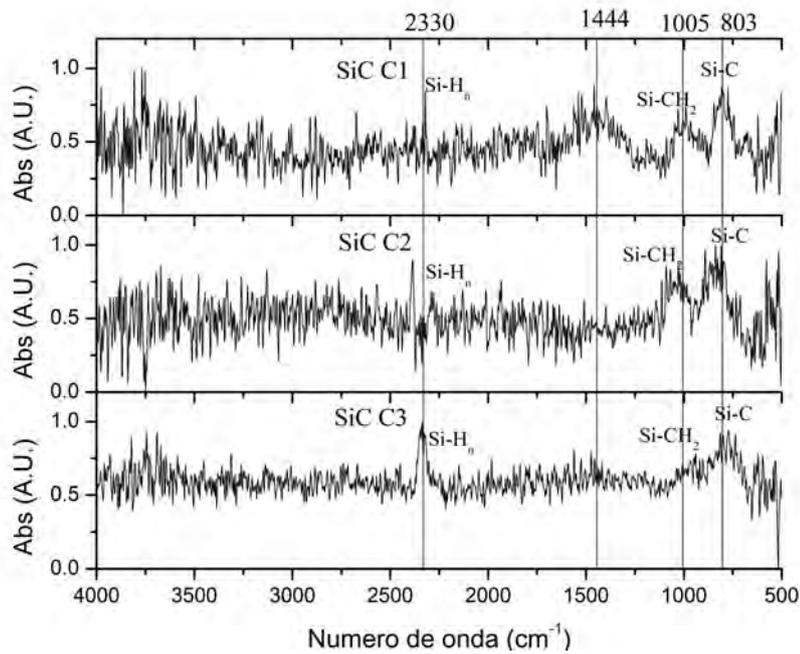


Figura 3.12: Espectros de FTIR para el tercer grupo de muestras de 450 a 4000 cm^{-1} .

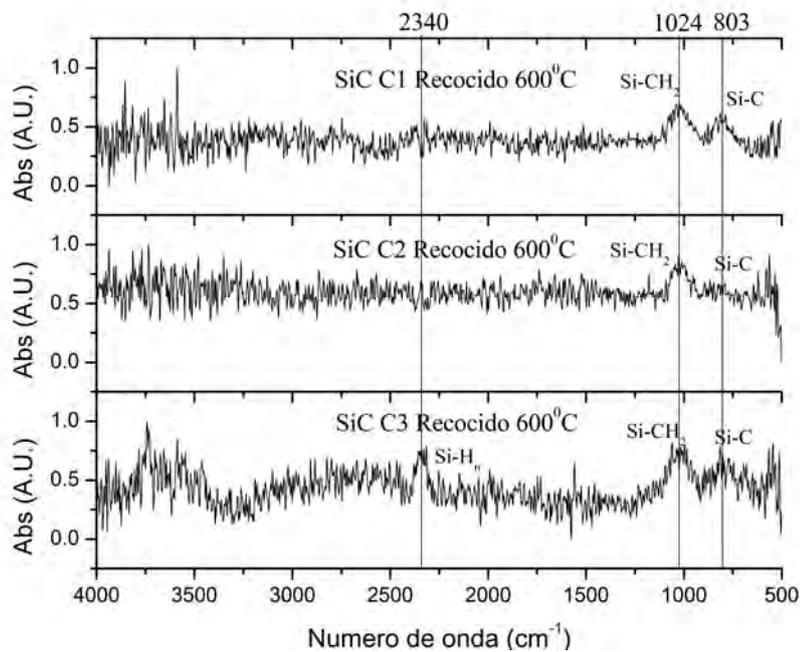


Figura 3.13: Espectros de FTIR para el tercer grupo de muestras recocidas a 600 °C por 30 minutos, de 450 a 4000 cm^{-1} .

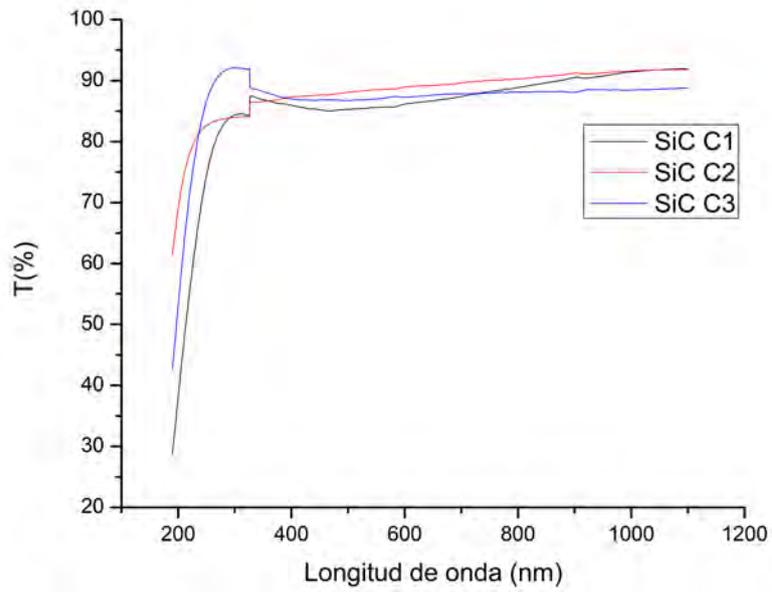


Figura 3.14: Espectros de transmitancia para las muestras C1 a C3 de 190 a 1100 nm.

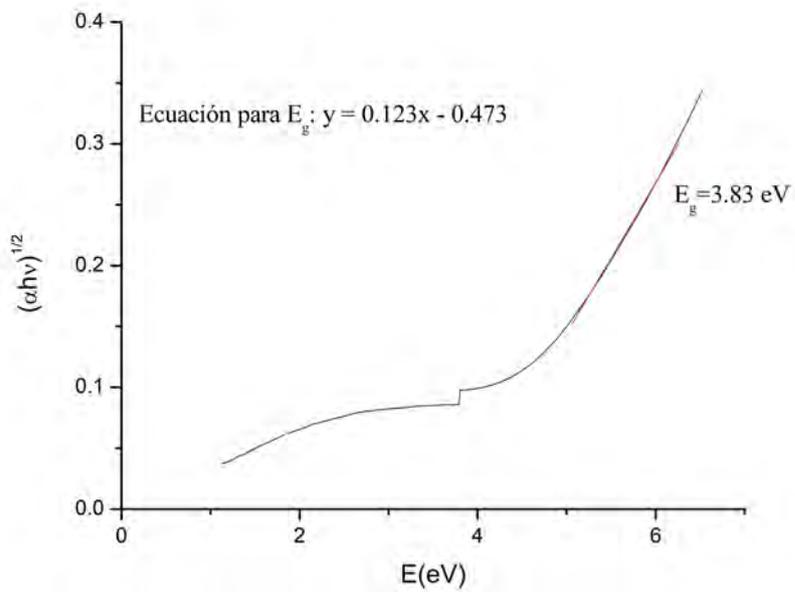


Figura 3.15: Método de Tauc para obtener la brecha energética para la muestra C1.

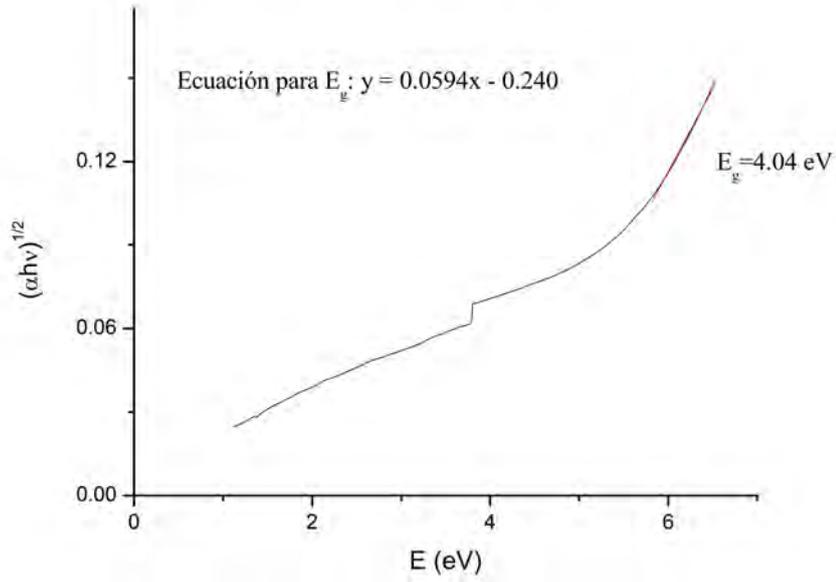


Figura 3.16: Método de Tauc para obtener la brecha energética para la muestra C2.

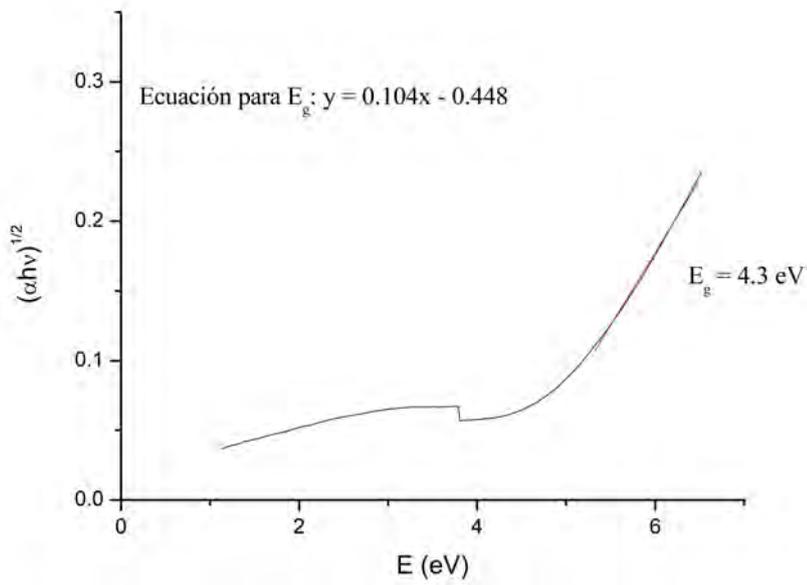


Figura 3.17: Método de Tauc para obtener la brecha energética para la muestra C3.

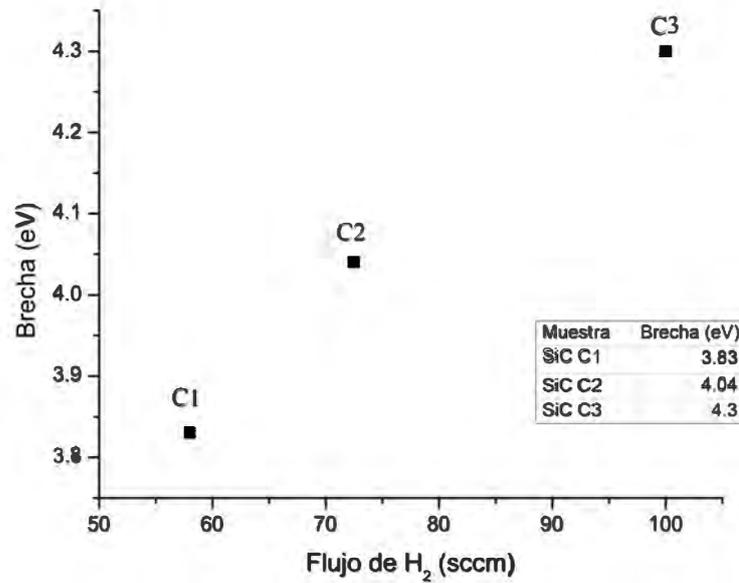


Figura 3.18: Valores de las brechas ópticas en función del flujo de H_2 .

Para esta serie de depósitos también se hicieron mediciones de transmitancia usando el espectrómetro UV-vis. La figura 3.14 ilustra la transmitancia de las películas en función de la longitud de onda desde 190 a 1100 nm. Las gráficas 3.15, 3.16 y 3.17 muestran las brechas ópticas del tercer grupo de depósitos. Se puede notar que en las tres gráficas, existen dos secciones lineares (de 4 a 5.3 eV y de 5.3 a 6.5 eV aproximadamente). Aquí se tomó sólo la primera sección debido a que es la de mayor energía y debería de ser la transición predominante. Una clara tendencia se ve en la gráfica 3.18 en que la brecha aumenta conforme lo hace el flujo de hidrógeno. Esto se debe a que al aumentar el flujo de H_2 , los átomos de hidrógeno reemplazaron a los enlaces Si-Si (ya que son enlaces más débiles) por enlaces Si-H, los cuales son más estables y por ende se necesita una mayor energía para quitar a un electrón, haciendo la brecha más amplia [42, 43]. También hay que hacer hincapié en que los valores de la brecha óptica tuvieron un valor considerablemente más grande en la tercer serie de depósitos, comparado con los reportados en la figura 3.10, en donde la brecha pasó de ser 1.73 eV a 3.1 eV; mientras que para este caso la brecha incrementó de 3.83 eV a 4.3 eV.

Los espectros de fotoluminiscencia obtenidos de la tercer serie de depósitos se ilustran en la figura 3.20. Las muestras no recocidas exhibieron luminiscencia con un pico de emisión en el azul, donde se observó una pequeña tendencia a que el pico tuviera un corrimiento al azul con un flujo más bajo de hidrógeno (de 465 nm a 430 nm). También se puede observar que el ancho del pico creció al aumentar el flujo de H_2 . El tratamiento térmico incrementó la intensidad de emisión por casi un orden de magnitud y mantuvo el pico de emisión alrededor de los 460 nm. Se reporta que los tratamientos térmicos se usan para mejorar las propiedades ópticas y eléctricas,

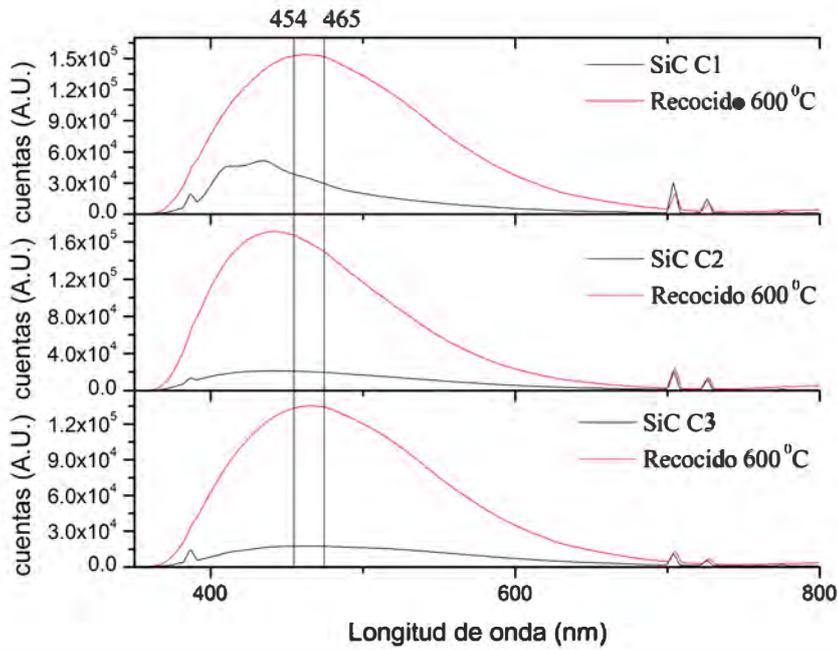


Figura 3.19: Espectro de PL para el tercer grupo de muestras antes y después del tratamiento térmico, de 350 a 800 nm.

ya que el recocido mejora las propiedades cristalinas del material, quitando defectos que se encuentran presentes en el material [44]. Al comparar con las gráficas 3.12 y 3.13 le podemos atribuir el incremento en la intensidad de emisión a la cantidad de enlaces Si-CH, que fue lo que aumento al hacer el tratamiento térmico. La variación de hidrógeno no tuvo efecto en las muestras recocidas ya que todas emitieron con una intensidad similar y con una banda de emisión muy cercano. Si comparamos los valores de la brecha con la figura 3.20, entonces notamos que al aumentar la brecha, el área bajo la curva de la PL también crece. El rango de brechas representaría un rango de longitudes de onda de 288 nm a 323 nm, el cual no estaría en el rango del espectro de PL. Esto nos sugiere que la PL proviene o de los puntos cuánticos o defectos presentes en la película.

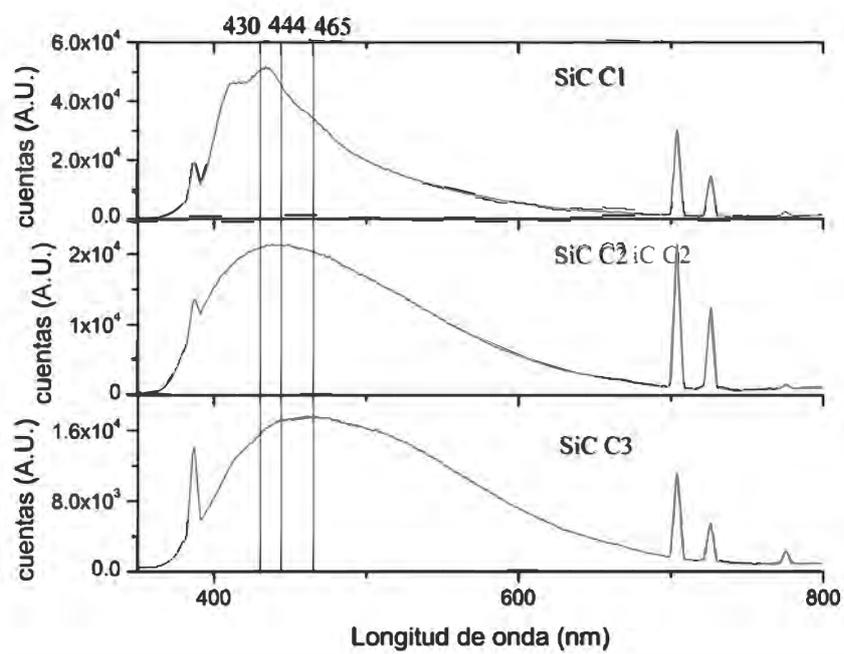


Figura 3.20: Espectro de PL para el tercer grupo de muestras antes del tratamiento térmico, de 350 a 800 nm.

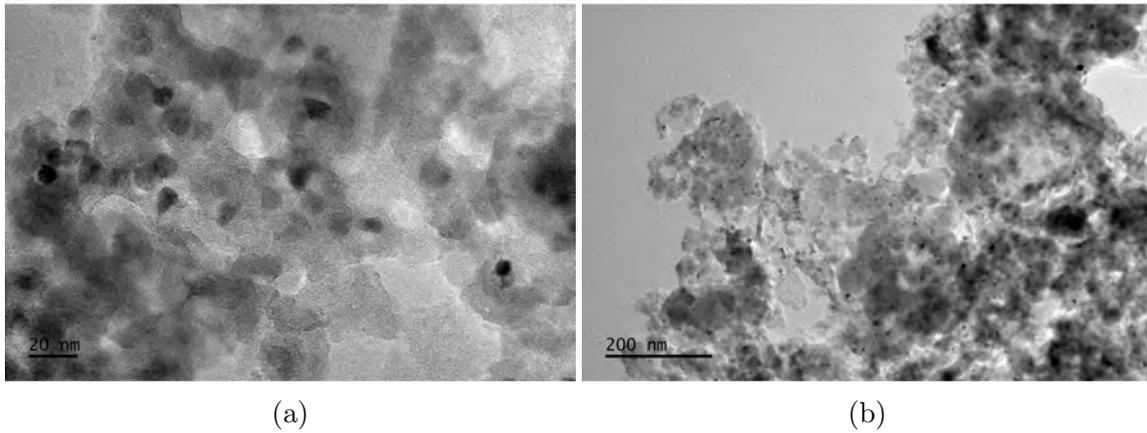


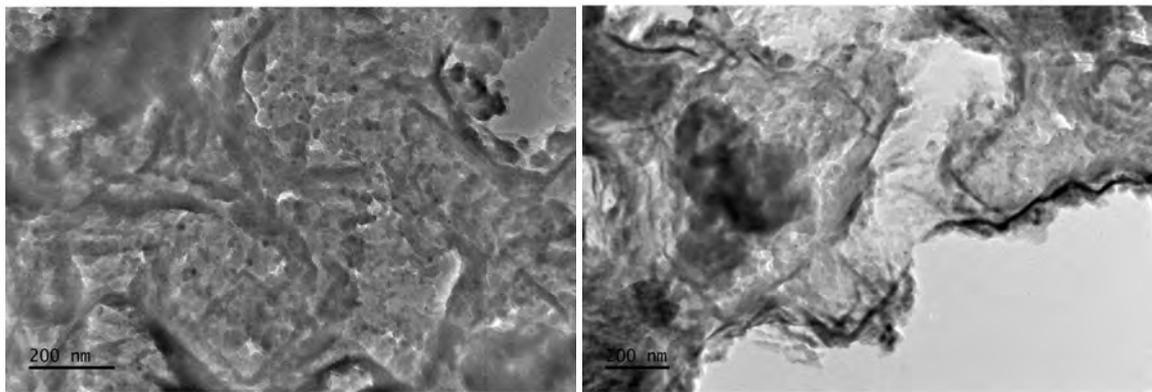
Figura 3.21: a) b) Imágenes tomadas con el TEM para la muestra SiC C1.

Muestra	Tamaño de nanopartícula (nm)	Flujo de hidrógeno (sccm)	Brecha energética (eV)
SiC C1	10.54 ± 0.78	58	3.83
SiC C2	9.76 ± 0.56	74.5	4.04
SiC C3	7.97 ± 0.64	100	4.3

Tabla 3.4: Tamaño de la nanopartícula y flujo de hidrógeno para las muestras C.

Adicionalmente, para este conjunto de depósitos, se tomaron imágenes con el HRTEM para así poder obtener información sobre la microestructura de la película. Las figuras 3.21, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25 y 3.26 nos muestran las micrografías tomadas en “modo imagen” de HRTEM para las muestras de la tercer serie de depósitos. Como se mencionó anteriormente, el flujo de hidrógeno ayuda a la cristalización de las películas, cosa que se comprueba en las figuras sacadas con HRTEM. Es posible observar la formación de puntos cuánticos, que aparecen como sombras más oscuras en la imagen, embebidos de una matriz amorfa. Cuando se le hace una ampliación lo suficientemente grande a las zonas oscuras, se pueden observar los planos (líneas horizontales más claras) indicando la presencia cristalina del punto cuántico.

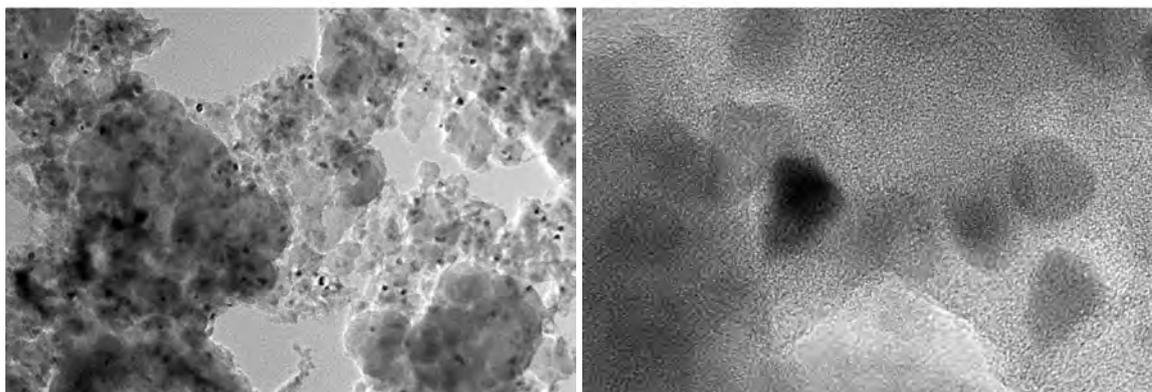
El flujo de hidrógeno tuvo una influencia en el tamaño del punto cuántico, el cual se muestra en la tabla 3.4. Se puede apreciar que el tamaño promedio del punto se reduce mientras que el flujo aumenta. También, se puede notar que la brecha energética aumenta mientras el tamaño de la nanopartícula disminuye. Esto puede ser explicado por el modelo de una partícula en una caja (dentro de la mecánica cuántica), en el que se obtiene que las energías permitidas tienen una dependencia inversamente proporcional al tamaño de la caja [45]. Para los puntos cuánticos, el tamaño de la caja es el tamaño de la nanopartícula, por lo que un incremento en el tamaño significa una disminución en el valor de la brecha energética.



(a)

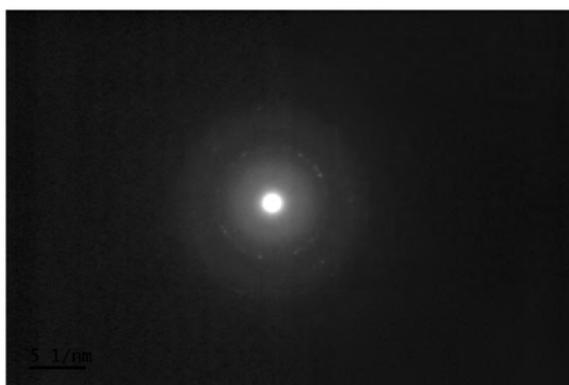
(b)

Figura 3.22: a) Imagen tomada con el TEM y b) patrón de difracción de electrones en un área seleccionada para la muestra SiC C1 después de hacer un recocido a 600 °C.



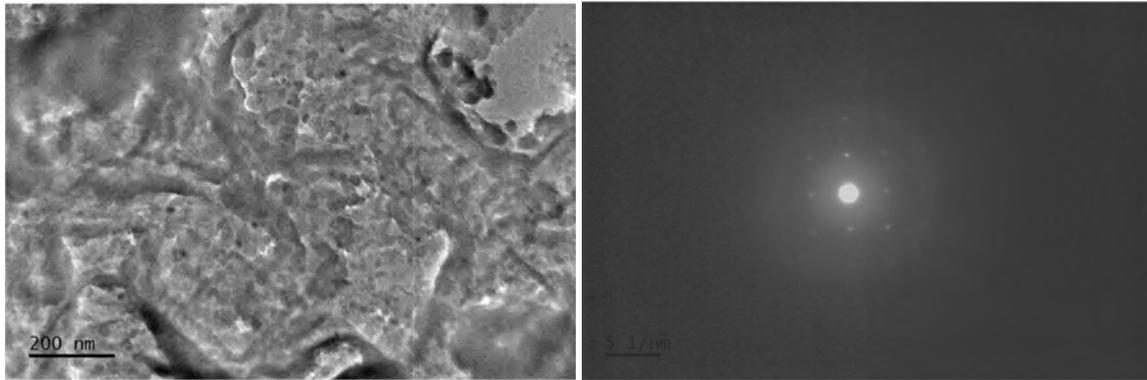
(a)

(b)



(c)

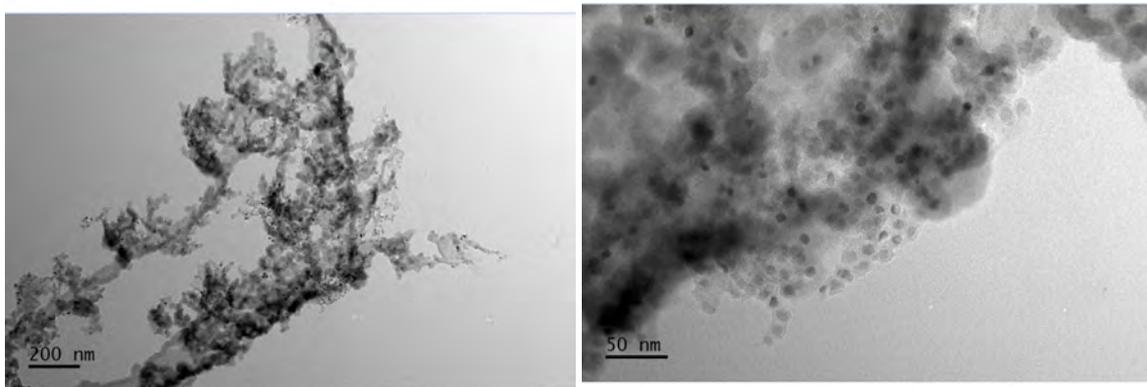
Figura 3.23: a) b) Imágenes tomadas con el TEM y c) patrón de difracción de electrones en un área seleccionada para la muestra SiC C2.



(a)

(b)

Figura 3.24: a) Imagen tomada con el TEM y b) patrón de difracción de electrones en un área seleccionada para la muestra SiC C2 después de hacer un recocido a 600 °C.



(a)

(b)

Figura 3.25: Imágenes tomadas con el TEM para la muestra SiC C3.

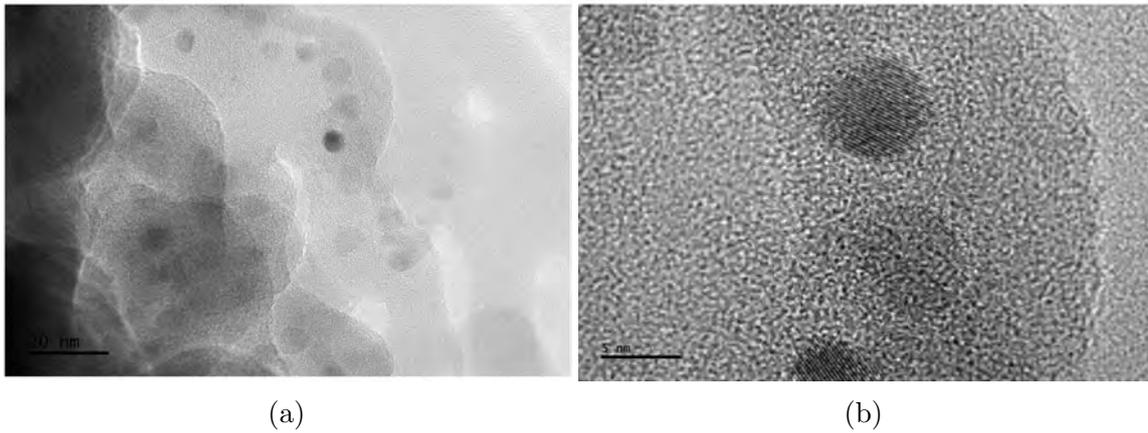


Figura 3.26: Imágenes tomadas con el TEM para la muestra SiC C3 después de hacer un recocido a 600 °C.

3.4 Conclusiones

Fue posible encontrar condiciones de depósito tal que se pudo depositar carburo de silicio mediante la técnica de vapores químicos asistidos por plasma remoto (RPECVD). Algunas conclusiones se pueden resumir de la siguiente manera:

- Se pudo observar luminiscencia en el visible cuando se excitaba con una lámpara UV en todas las muestras, pero en especial la muestra con alto contenido de carbono A2.
- La disminución en el flujo de metano también disminuyó la cantidad de enlaces de C-H y Si-C.
- Esta disminución también dio como resultado un decremento de la brecha óptica de 3.1 eV a 1.73 eV.
- La presencia del carbono atribuyó a la banda con menor energía en el espectro de PL, al disminuir la cantidad de carbono, se corre el máximo de la banda hacia el azul.
- El aumento de la temperatura, de presión y la presencia de un flujo de hidrógeno, contribuyeron a que hubiera más enlaces Si-C en la película y redujo ampliamente la cantidad de enlaces C-H.
- El recocido para la serie de depósitos C aumentó notablemente la luminiscencia, indicando que los enlaces Si-CH favorecen a la luminiscencia de la película.
- El aumento de hidrógeno resultó en un aumento en la brecha óptica del material.
- Con los parámetros de la serie de depósitos del grupo C, se formaron puntos cuánticos de silicio embebidos a la matriz amorfa de carburo de silicio.

- El incremento en el flujo de hidrógeno tuvo como consecuencia una reducción en el tamaño de los puntos cuánticos.

El método utilizado presenta algunas ventajas de aquellos reportados en la literatura, el sistema RPCEVD permitió el depósito a temperaturas menores a las usualmente reportadas (500 °C). El uso de SiCl_4 como gas fuente de silicio reduce el costo notablemente, además de ser y es una opción más segura que otros gases utilizados. En el futuro valdría la pena investigar más sobre la composición química de las muestras, para determinar su influencia en las propiedades. También, sería de interés investigar las propiedades luminiscentes aplicadas a dispositivos. Finalmente, pienso que sería favorable estudiar los defectos en la película y su papel en la luminiscencia de la película.

Bibliografía

- [1] N. Large, *Resonant Raman-Brillouin scattering in semiconductor and metallic nanostructures: from nano-acoustics to acousto-plasmonics*. PhD thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2011.
- [2] M. El-Azazy, “Introductory chapter: Infrared spectroscopy-a synopsis of the fundamentals and applications,” in *Infrared Spectroscopy-Principles, Advances, and Applications*, IntechOpen, 2018.
- [3] V. P. Tolstoy, I. Chernyshova, and V. A. Skryshevsky, *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*. John Wiley & Sons, 2003.
- [4] L. Pavese, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, and d. F. Priolo, “Optical gain in silicon nanocrystals,” *Nature*, vol. 408, no. 6811, p. 440, 2000.
- [5] B. Monroy, G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz, and J. Alonso, “Growth of silicon nanoclusters on different substrates by plasma enhanced chemical vapor deposition,” *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 6, no. 12, pp. 3752–3755, 2006.
- [6] B. Monroy, G. Santana, A. Benami, A. Ortiz, J. Alonso, J. Fandiño, F. Cruz-Gandarilla, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, A. López-Suárez, *et al.*, “Photoluminescence of as-grown silicon nanocrystals embedded in silicon nitride: influence of atomic hydrogen abundance,” *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 9, no. 5, pp. 2902–2909, 2009.
- [7] J. Alonso, F. Pulgarín, B. Monroy, A. Benami, M. Bizarro, and A. Ortiz, “Visible electroluminescence from silicon nanoclusters embedded in chlorinated silicon nitride thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 14, pp. 3891–3893, 2010.
- [8] G. Santana, B. Monroy, A. Ortiz, L. Huerta, J. Alonso, J. Fandiño, J. Aguilar-Hernández, E. Hoyos, F. Cruz-Gandarilla, and G. Contreras-Puentes, “Influence of the surrounding host in obtaining tunable and strong visible photoluminescence from silicon nanoparticles,” *Applied physics letters*, vol. 88, no. 4, p. 041916, 2006.
- [9] L. T. Canham, “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers,” *Applied Physics Letters*, vol. 57, no. 10, pp. 1046–1048, 1990.

- [10] T. Oguro, H. Koyama, T. Ozaki, and N. Koshida, "Mechanism of the visible electroluminescence from metal/porous silicon/n-si devices," *Journal of applied physics*, vol. 81, no. 3, pp. 1407–1412, 1997.
- [11] W. Zhou, F. Fang, Z. Hou, L. Yan, and Y. Zhang, "Field-effect transistor based on/spl beta/-sic nanowire," *IEEE electron device letters*, vol. 27, no. 6, pp. 463–465, 2006.
- [12] C. S. Roper, R. T. Howe, and R. Maboudian, "Stress control of polycrystalline 3c-sic films in a large-scale lpcvd reactor using 1, 3-disilabutane and dichlorosilane as precursors," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 16, no. 12, p. 2736, 2006.
- [13] J. Huran, A. Valovič, A. Kobzev, N. Balalykin, M. Kučera, Š. Haščík, L. Malinovský, and E. Kováčová, "Structural and physical characteristics of pecvd nanocrystalline silicon carbide thin films," *Physics Procedia*, vol. 32, pp. 303–307, 2012.
- [14] L. Gou, C. Qi, J. Ran, and C. Zheng, "Sic film deposition by dc magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 345, no. 1, pp. 42–44, 1999.
- [15] A. López-Suárez, J. Fandiño, B. Monroy, G. Santana, and J. Alonso, "Study of the influence of nh₃ flow rates on the structure and photoluminescence of silicon-nitride films with silicon nanoparticles," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 40, no. 10, pp. 3141–3146, 2008.
- [16] E.-C. Cho, S. Park, X. Hao, D. Song, G. Conibeer, S.-C. Park, and M. A. Green, "Silicon quantum dot/crystalline silicon solar cells," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 24, p. 245201, 2008.
- [17] Q. Cheng, S. Xu, J. Long, and K. Ostrikov, "Deterministic plasma-aided synthesis of high-quality nanoislanded nc-sic films," *Applied physics letters*, vol. 90, no. 17, p. 173112, 2007.
- [18] J. Zhang, P. Alexandrov, T. Burke, and J. H. Zhao, "4h-sic power bipolar junction transistor with a very low specific on-resistance of 2.9 m/spl omega//spl middot/cm²," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 27, no. 5, pp. 368–370, 2006.
- [19] G. Gudjonsson, F. Allerstam, H. Ö. Ólafsson, P. Å. Nilsson, H. Hjelmgren, K. Andersson, E. Ö. Sveinbjörnsson, H. Zirath, T. Rödle, and R. Jos, "High power-density 4h-sic rf mosfets," in *Materials science forum*, vol. 527, pp. 1277–1280, Trans Tech Publ, 2006.
- [20] G. D. Papasouliotis and S. V. Sotirchos, "On the homogeneous chemistry of the thermal decomposition of methyltrichlorosilane thermodynamic analysis and kinetic modeling," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141, no. 6, pp. 1599–1611, 1994.

- [21] Y.-Y. Xu, T. Muramatsu, M. Taniyama, T. Aoki, and Y. Hatanaka, “Deposition of a-sic: H thin film from organosilicon material by remote plasma cvd method,” *Thin Solid Films*, vol. 368, no. 2, pp. 181–184, 2000.
- [22] C. Wang, G. Lucovsky, and R. Nemanich, “Deposition and characterization of amorphous and micro-crystalline si, c alloy thin films by a remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition process-rpecvd,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 137, pp. 741–744, 1991.
- [23] A. Muñoz-Rosas, A. Rodríguez-Gómez, and J. Alonso-Huitrón, “Enhanced electroluminescence from silicon quantum dots embedded in silicon nitride thin films coupled with gold nanoparticles in light emitting devices,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 4, p. 182, 2018.
- [24] C. Ilescu, B. Chen, D. P. Poenar, and Y. Y. Lee, “Pecvd amorphous silicon carbide membranes for cell culturing,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 129, no. 1, pp. 404–411, 2008.
- [25] I. Pereyra, C. Villacorta, M. Carreño, R. Prado, and M. C. d. A. Fantini, “Highly ordered amorphous silicon-carbon alloys obtained by rf pecvd,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 30, no. 3, pp. 533–540, 2000.
- [26] M. S. W. W. H. Montero, *Study of intrinsic and doped silicon-carbon films by PECVD of medium and high vacuum for solar cells*. PhD thesis, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, 2017.
- [27] G. Lucovsky, C. Wang, R. Nemanich, and M. Williams, “Deposition of $\mu\text{c-si}$ and $\mu\text{c-si-c}$ thin films by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition,” *Solar Cells*, vol. 30, no. 1-4, pp. 419–434, 1991.
- [28] J. Singh *et al.*, *Physics of Semiconductors and their Heterostructures*, vol. 84. McGraw-Hill New York, 1993.
- [29] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, “Optical properties and electronic structure of amorphous germanium,” *physica status solidi (b)*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637, 1966.
- [30] E. Davis and N. Mott, “Conduction in non-crystalline systems v. conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors,” *Philosophical Magazine*, vol. 22, no. 179, pp. 0903–0922, 1970.
- [31] E. A. Davis and N. Mott, *Electronic processes in non-crystalline materials*. Clarendon Press Oxford, 1971.
- [32] X. Lin, S. Lin, Y. Xu, A. A. Hakro, T. Hasan, B. Zhang, B. Yu, J. Luo, E. Li, and H. Chen, “Ab initio study of electronic and optical behavior of two-dimensional silicon carbide,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, no. 11, pp. 2131–2135, 2013.

- [33] D. Anderson and W. Spear, “Electrical and optical properties of amorphous silicon carbide, silicon nitride and germanium carbide prepared by the glow discharge technique,” *Philosophical magazine*, vol. 35, no. 1, pp. 1–16, 1977.
- [34] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC press, 2011.
- [35] A. Benami, G. Santana, A. Ortiz, A. Ponce, D. Romeu, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, and J. Alonso, “Strong white and blue photoluminescence from silicon nanocrystals in SiNx grown by remote pecvd using $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 15, p. 155704, 2007.
- [36] A. Rodríguez-Gómez, A. García-Valenzuela, E. Haro-Poniatowski, and J. Alonso-Huitrón, “Effect of thickness on the photoluminescence of silicon quantum dots embedded in silicon nitride films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 23, p. 233102, 2013.
- [37] M. Kuenle, S. Janz, O. Eibl, C. Berthold, V. Presser, and K.-G. Nickel, “Thermal annealing of SiC thin films with varying stoichiometry,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 159, pp. 355–360, 2009.
- [38] S. Yonekubo, H. Tanaka, K. Kamimura, and Y. Onuma, “Preparation of SiC thin films by plasma-enhanced chemical vapor deposition using silicon tetrachloride,” *IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials*, vol. 115, no. 8, pp. 770–774, 1995.
- [39] J. D. Reddy, *Mechanical properties of Silicon Carbide (SiC) thin films*. PhD thesis, University of South Florida, 2008.
- [40] A. Matsuda, “Formation kinetics and control of microcrystallite in $\mu\text{c-Si:H}$ from glow discharge plasma,” *Journal of non-crystalline Solids*, vol. 59, pp. 767–774, 1983.
- [41] A. Matsuda, T. Yoshida, S. Yamasaki, and K. Tanaka, “Structural study on amorphous-microcrystalline mixed-phase Si:H films,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 20, no. 6, p. L439, 1981.
- [42] T. Schulze, L. Korte, F. Ruske, and B. Rech, “Band lineup in amorphous/crystalline silicon heterojunctions and the impact of hydrogen microstructure and topological disorder,” *Physical Review B*, vol. 83, no. 16, p. 165314, 2011.
- [43] L. Magafas, N. Georgoulas, D. Girginoudi, and A. Thanailakis, “The dependence of electrical and optical properties of rf sputtered amorphous silicon-carbon alloy thin films on substrate temperature and hydrogen flow rate,” *physica status solidi (a)*, vol. 126, no. 1, pp. 143–150, 1991.
- [44] B. Zhang, Z. Wei, X. Wang, X. Fang, D. Wang, X. Gao, D. Fang, X. Wang, and R. Chen, “Effect of post thermal annealing on the optical properties of InP/ZnS quantum dot films,” *Nanoscale research letters*, vol. 13, no. 1, pp. 1–8, 2018.

- [45] D. J. Griffiths, “Introduction to quantum mechanics,” *2nd, Pearson, Chapter2. The time-independent schrodinger equation*, pp. 60–65, 2005.