

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

Efectos de la difusión sobre la luminiscencia de iones de terbio
en una matriz basada en silicio durante el proceso de
activación térmica

Tesis para optar el grado de Magíster en Física

Autor

Erick Stalin Serquen Infante

Asesor

Dr.-Ing. Rolf Grieseler

Jurado

Dr. Andrés Guerra Torres

Dr. Francisco Rumiche Zapata

Lima, Perú

2019

*Dedicado a
Patty, Camila, Emilia,
Gerald, Manuel, Alejandro,
Luis Serquen y María Infante.*



Agradecimientos

El presente trabajo, ha sido realizado gracias al financiamiento de CONCYTEC-FONDECYT (convenio 233-2915-2) por medio de la becas para estudios de maestría en física otorgadas en el 2017. Gracias también al laboratorio de Ciencias de los Materiales de la sección Física, donde se encuentran los equipos de producción de muestras y los expertos en el tema de caracterización de materiales semiconductores dopados con tierras raras.

Quiero expresar mi infinita gratitud al Dr. Rolf Grieseler, por tan valiosa guía en el desarrollo de esta tesis. Agradezco al Dr. Andrés Guerra por introducirme en el fascinante mundo de la investigación de semiconductores dopados con tierras raras y por su buena disposición para responder a mis preguntas. Agradezco al Dr. Amaru Töfflinger por su buena disposición y sugerencias durante el desarrollo de la maestría.

Agradezco también a Loreleyn Flores y Carlos Torres por la asistencia en diferentes etapas de este trabajo, a Paul LLontop y Jorge Dulanto por siempre atender a mis consultas.

Gracias al centro de caracterización de materiales (CAM-PUCP), por permitir el uso de los equipos de caracterización.

Finalmente, muchas gracias a todos y a cada uno de los integrantes del GRUPO DE CIENCIA DE MATERIALES Y ENERGÍAS RENOVABLES (MATER-PUCP) por los agradables momentos compartidos.

Resumen

Los semiconductores dopados con tierras raras presentan gran interés de estudio científico debido a sus prometedoras aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, donde ya han encontrado múltiples aplicaciones como dispositivos de conversión ascendente y descendente de luz óptica, láser de uso médicos, pantallas luminiscentes, entre otros.

El carburo de silicio posee un ancho de banda de 2,2 eV - 3,3 eV, es térmicamente estable ya que sublima a 2830 °C. Diversas investigaciones sobre carburo de silicio lo reportan como un buen material matriz para ser dopado con tierras raras. Por otro lado, las tierras raras a excepción de lantano y lutecio poseen incompletos los orbitales f que por ser internos no participan de enlaces y sólo se ven afectados por el entorno iónico, teniendo la capacidad de ser excitados cuando se encuentran embebidos en una matriz apropiada.

Una característica fundamental de los materiales dopados con tierras raras es la emisión de luz que se ve mejorada cuando el material dopado es sometido a tratamientos térmicos en un rango de temperatura de 400 °C a 1000 °C, logrando así la activación térmica de los iones Tb^{3+} , se cree que ésta mejora se debe a la interacción entre iones de Tb^{3+} , donde la distancia interiónica juega un papel clave; además, del entorno cristalino de los iones y las simetrías (Regla de selección de Laporte).

Con el propósito de investigar como el comportamiento difusivo de los iones de Tb^{3+} en la matriz de α -SiC tiene efecto en luminiscencia y a fin de establecer relaciones entre las energías de activación para la luminiscencia y la difusión, en este trabajo se presenta el estudio de estructuras bicapa depositadas por la técnica de pulverización catódica de radiofrecuencia con magnetrones sobre sustrato de silicio oxidados térmicamente. Las cuales fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos a temperaturas en un rango de 973 K-1273 K con tiempos entre 5 y 20 minutos. Después de cada tratamiento térmico las muestras fueron caracterizadas por reflectividad de rayos X (XRR), catodoluminiscencia (CL) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS).

La luminiscencia de las muestras, estudiadas con CL, presenta cambios al variar el voltaje de aceleración de electrones (fuente de excitación), a partir de este experimento se obtiene la energía de activación para la luminiscencia. La difusión de terbio se investigó mediante EDS, y los coeficientes de difusión se extrajeron de un ajuste de datos a funciones basadas en la solución de la segunda ley de difusión de Fick. Una simple aproximación a la ley de Arrhenius permite determinar la energía de activación para la difusión.

Abstract

Rare earth doped semiconductors are of great interest for scientific study, due to their promising applications in optoelectronic devices, where they have found manifold applications such as up and down converters devices, lasers to medical applications, luminescent screens, among others.

Silicon carbide has a wide band gap from 2,2 eV to 3,3 eV, it has high thermal stability as it is sublimated to 2830 °C. Several investigations on silicon carbide report it as a suitable matrix material to dope with rare earth ions. On the other hand, the rare earth ions have incomplete orbitals f . These orbitals do not participate in the bonds and are only affected by the ionic environment having the ability to excite when embedded in an appropriate matrix.

A fundamental characteristic of rare earth doped materials is light emission. That is improved when the doped material is heat treated in a temperature range from 400 °C to 1000 °C. Thereby, the thermal activation of the Tb^{3+} ions is achieved. This improvement is believed to be due to the interaction between Tb^{3+} ions, where inter-ionic distance plays a key role; also, the crystalline environment of ions and symmetries (Laporte Selection Rule).

To investigate how the diffusive behavior of Tb^{3+} ions on the SiC matrix affects luminescence, this work presents the study of bi-layer structures deposited by sputtering on a thermally oxidized silicon substrate. Additionally, this study searches relationships between the activation energies for luminescence and diffusion. The samples were thermally treated, at different temperatures from 973 K to 1273 K. The annealing times were selected, between 5 and 20 minutes. After each heat treatment, the samples were characterized, by X-ray reflectometry (XRR), cathodoluminescence (CL) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

The luminescence was studied by CL that shows changes when varying the electron acceleration voltage (excitation source). With this experiment the activation energy for the luminescence is obtained. This experiment obtained the activation energy for the luminescence.

The terbium diffusion was investigated by EDS. The diffusion coefficients were extracted, from data fits functions based on the solution of Fick's second law. A simple approximation to Arrhenius law makes it possible to determine the activation energy for diffusion.

Índice general

Resumen	III
Abstract	IV
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	XI
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	3
2.1. Propiedades de carburo de silicio (SiC)	3
2.2. Luminiscencia de Tierras Raras	5
2.2.1. Transiciones electrónicas	6
2.2.2. Emisión de un centro luminiscente	8
2.2.3. Mecanismos de transferencia de energía	9
2.2.4. Activación de iones de tierras raras	9
2.3. Difusión en sólidos	12
2.3.1. Primera ley de Fick - Ecuación de flujo	12
2.3.2. Segunda ley de Fick - Ecuación de difusión	13
2.3.3. Solución de la ecuación de difusión	13
2.3.4. Dependencia de la difusión con la temperatura	14
2.3.5. Mecanismos de difusión	15
2.4. Difusión de tierras raras en silicio	16
3. Técnicas de deposición y caracterización	19
3.1. Técnicas de deposición	19
3.1.1. Pulverización catódica de radiofrecuencia	20
3.2. Técnicas de Caracterización	21
3.2.1. Reflectometría de rayos X (XRR)	21
3.2.2. Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)	25
3.2.3. Catodoluminiscencia (CL)	28

4. Detalles Experimentales	29
4.1. Deposición y tratamientos térmicos	29
4.2. Reflectometría de rayos X	30
4.3. Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva	31
4.4. Catodoluminiscencia	33
5. Resultados y discusión	35
5.1. Análisis morfológico	35
5.2. Análisis de la composición elemental	39
5.3. Análisis de la difusión	40
5.4. Análisis de luminiscencia	46
Conclusiones	54
A. Detalles sobre ajustes de curvas de reflectividad	56
B. Valores de las concentraciones atómicas de O, Si, C y Tb en las muestras analizadas	58
C. Espectros de emisión de la muestra M2	61
D. Profundidad de señal CL	63
Bibliografía	64

Índice de figuras

2.1.	<i>Estructura tetraédrica de los cristales de SiC.</i>	4
2.2.	<i>Energía del ancho de banda del a-SiC calculado con el modelo de Tauc. Las líneas discontinuas son referencia del ancho de banda de los tres principales politipos de SiC. La leyenda indica los diferentes flujos de hidrógeno empleados durante el proceso de deposición (gráfico extraído de [2]).</i>	4
2.3.	(a) <i>Espectro de a-SiC:H depositado por PECVD variando la potencia RF.</i> (b) <i>Comportamiento de PL variando las concentraciones de Silicio, Carbono e Hidrógeno (extraído de [21]).</i>	5
2.4.	<i>Espectro de emisión de Tb³⁺ en una matriz de a-SiC:H [10].</i>	7
2.5.	<i>Representación esquemática del modelo de coordenadas configuracionales [27].</i>	8
2.6.	<i>Mecanismos de transferencia de energía: (a) proceso radiativo, procesos no radiativos (b) resonante, (c) asistida por fonones (ϵ desajuste de energía) y por (d) relajación cruzada.</i>	9
2.7.	(a) <i>Intensidad de emisión Cl y PL integrada versus la temperatura de recocido para películas delgadas de AlN, SiN y SiC:H dopadas con Tb, (b) Curvas de intensidad de emisión PL versus concentración de Tb en una matriz de a-SiC:H, las líneas rojas corresponden al ajuste realizado con la ecuación 2.1 (gráficos extraídos de [10]).</i>	10
2.8.	<i>Ilustración de la primera ley de Fick (adaptado de [32]).</i>	12
2.9.	<i>Construcción del gráfico de Arrhenius</i>	14
2.10.	<i>Energía de activación asociada a los mecanismos de difusión [34].</i>	15
2.11.	<i>Coefficientes de difusión de tierras raras en silicio. También, se muestra para comparación los coeficientes de auto difusión de silicio.</i>	16
3.1.	<i>Representación esquemática de la técnica de pulverización catódica de radio frecuencia con magnetrones.</i>	20
3.2.	<i>Diferentes tipos de crecimiento de película delgada en un proceso PVD.</i>	21
3.3.	<i>Representación esquemática de los haces reflejados y refractados para la derivación de la diferencia de fase Δ (modificado de [57]).</i>	23
3.4.	<i>Rugosidad de superficie según Nevot. Se describe utilizando la función gaussiana y su parámetro σ [60].</i>	23

3.5.	<i>Diagramas realizados a partir de datos simulados con LEPTOS 7.0 (a) Curvas de reflectometría de SiO₂, Ag y Au (20 nm de espesor) sobre sustrato de Si. (b) Curvas de reflectometría de SiO₂ de diferentes espesores sobre sustrato de Si. (c) Curvas de reflectometría de SiO₂ de 50 nm de espesor sobre sustrato de Si para diferentes valores de rugosidad superficial [59].</i>	24
3.6.	<i>(a) Esquema básico de un típico microscopio electrónico de barrido (extraído y modificado de [51]). (b) Ilustración de los principales resultados de la interacción de un haz de electrones con una muestra.</i>	25
3.7.	<i>Proceso de interacción de un electrón incidente de alta energía y un electrón de un átomo [63].</i>	26
3.8.	<i>Tipos de líneas observados en los espectros de rayos X después de la ionización de un átomo. Cada capa comprende varios niveles de energía; así, las transiciones son más numerosas.</i>	27
3.9.	<i>Tipos de respuesta CL debidos a procesos de recombinación en un aislante o semiconductor. (a) Excitación y termalización. (b) recombinación por transición de banda a banda, CL intrínseca; (c-f) recombinación a través de estados localizados en la banda prohibida, CL extrínseca; (g) excitación y recombinación dentro de los niveles de energía de una impureza [66, 67].</i>	28
4.1.	<i>Estructura bicapa de SiC y Tb depositadas sobre sustrato de silicio oxidado térmicamente.</i>	29
4.2.	<i>Configuración estándar del difractor para medidas de reflectometría de rayos-X en películas delgadas.</i>	31
4.3.	<i>Simulación en CASINO del volumen de interacción de un haz de electrones de 5 kV en la muestra. Las líneas azules representan la trayectoria de los electrones primarios, mientras que las líneas rojas indican la trayectoria de los electrones retrodispersados. Los contornos de colores representan los perfiles de pérdida de energía del haz de electrones primarios, en tanto que la línea discontinua indica el rango de acción de los electrones (R_e) y R_i representa el radio del volumen de interacción</i>	33
4.4.	<i>Espectro de emisión de luminiscencia de la muestra M1, medido por catodoluminiscencia con voltaje de aceleración $V_{acc} = 8kV$, en el rango de 400 nm a 700 nm. En este espectro se señalan las emisiones correspondientes a la matriz (A2) y al terbio (A1).</i>	34
5.1.	<i>Comparación de las curvas experimental y simulada de reflectometría de rayos X para la muestra antes de ser sometida a tratamientos térmicos ($\chi^2=0.0097918$).</i>	35
5.2.	<i>Evolución de (a) espesor, (b) densidad y (c) rugosidad de las capas con los tratamientos térmicos a 1273 K en la muestra M1 (para ver los valores de estos parámetros ir al Apéndice A).</i>	36

5.3.	<i>Curvas de reflectividad correspondientes a la muestra M1 después de cada tratamiento térmico, con $\chi^2 = 0,28607$ y $\chi^2 = 0,10799$ respectivamente. Las temperaturas y el tiempo señalado corresponden a las condiciones del tratamiento térmico.</i>	37
5.4.	<i>Curvas de reflectividad correspondientes a la muestra M2 sin tratamiento térmico($\chi^2 = 0,020471$).</i>	38
5.5.	<i>Curvas de reflectividad correspondientes a la muestra M2 después de cada tratamiento térmico, con $\chi^2 = 0,31291$ y $\chi^2 = 0,23134$ respectivamente. Las temperaturas y el tiempo señalado corresponden a las condiciones del tratamiento térmico.</i>	38
5.6.	<i>Espectro de EDS, tomado con 5 kV de voltaje de aceleración donde se muestran las principales líneas de rayos X característicos de los materiales presentes en la muestra.</i>	39
5.7.	<i>Variación de la composición elemental con el aumento del radio del volumen de interacción en las muestras M1 y M2 sin tratamiento térmico. . .</i>	39
5.8.	<i>Curvas de concentración de Tb versus radio de volumen de interacción en la muestra M2, las líneas sólidas representan el ajuste a una función gaussiana.</i>	41
5.9.	<i>Gráfico de Arrhenius, se muestran los valores de los coeficientes de difusión obtenidos en este trabajo y se compara con los coeficientes de difusión de Tb en Si, y Eu en SiC.</i>	42
5.10.	<i>Distribución de los rayos X característicos emitidos por los elementos presentes en la muestra. La línea roja representa la deconvolución de la intensidad (simulación con 5 kV de voltaje de aceleración).</i>	43
5.11.	<i>Perfil de concentraciones de terbio versus profundidad.</i>	44
5.12.	<i>Gráfico de Arrhenius para la difusión de Tb en SiO_x, Tb en Si, y Eu en SiC. 45</i>	45
5.13.	<i>Espectro de emisión característico correspondiente al Tb³⁺ en la muestra M1 sin tratamiento térmico, medido por catodoluminiscencia con voltaje de aceleración $V_{acc} = 8kV$, en el rango de 400 nm a 700 nm.</i>	46
5.14.	<i>Dependencia del voltaje de aceleración sobre la intensidad CL de Tb³⁺ en la muestra M1. Las líneas sólidas son una guía para el observador. La leyenda indica el tiempo de recocido y AD para la muestra sin tratamiento térmico (T: temperatura de recocido térmico).</i>	47
5.15.	<i>Espectros de emisión de la muestra M1 tomados antes y después de cada tratamiento térmico con diferentes voltajes de aceleración.</i>	48
5.16.	<i>Espectros de emisión de Tb³⁺ tomados con voltaje de aceleración de 8 kV y 11 kV antes y después de cada tratamiento térmico en las muestras M1 y M2.</i>	49
5.17.	<i>Dependencia del voltaje de aceleración sobre la intensidad CL de Tb³⁺ en la muestra M2. Las líneas sólidas son una guía para el observador. La leyenda indica la temperatura de recocido y AD la muestra sin tratamiento térmico (los tratamientos térmicos son realizados en tiempos de 15 minutos). . . .</i>	50

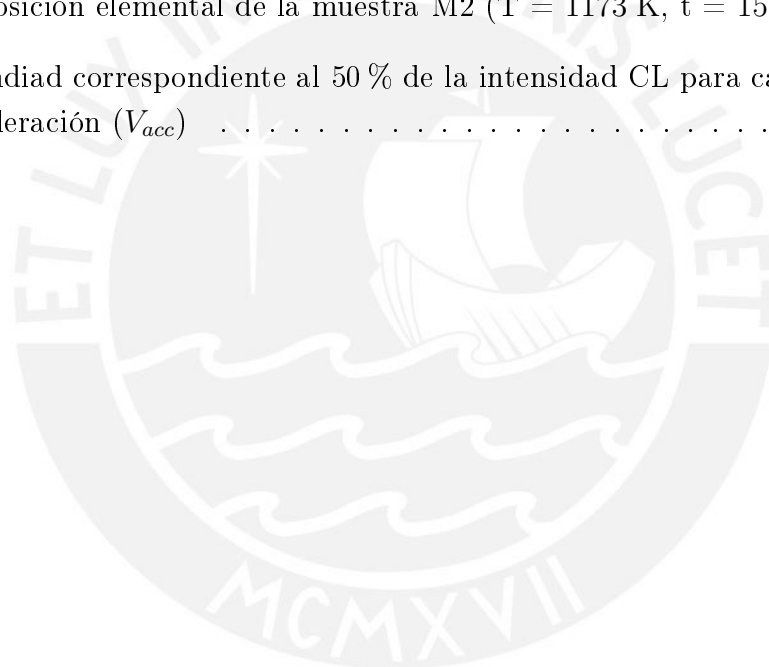
5.18. Representación gráfica de la ecuación 5.3.	51
5.19. (a) Intensidad CL dividida por la profundidad. (b) Ajuste lineal en los puntos donde la intensidad de emisión tiende a aumentar.	52
5.20. Gráfico de Arrhenius, para determinar la energía de activación para la luminescencia. La línea azul representa el ajuste lineal.	53
C.1. Espectros de emisión de la muestra M2 (T: temperatura de recocido, t: tiempo de recocido).	61
C.2. Espectros de emisión de la muestra M2 (T: temperatura de recocido, t: tiempo de recocido).	62
D.1. Intensidad CL en función de la profundidad.	63



Índice de tablas

2.1.	Elementos lántanidos, configuración electrónica de átomo neutro (Ln) e ion trivalente (Ln ³⁺). Estados energéticos base (B), emisivo principal (P) y final (F) para las transiciones <i>f-f</i> más importantes en los iones trivalentes.	6
2.2.	Energía de activación para la luminiscencia del Tb calculada a partir de la ecuación 2.1 para diferentes tipos de excitación: fotoluminiscencia (PL), catodoluminiscencia (CL).	11
2.3.	Coeficientes de difusión de tierras raras en materiales basados en silicio	17
2.4.	Continuación de la Tabla 2.3	18
4.1.	Parámetros de deposición	30
4.2.	Tabla de valores del diámetro de la sonda de electrones para cada spot y voltaje de aceleración (datos otorgados por el proveedor - <i>Thermo Fisher Scientific</i>).	32
4.3.	Tabla de valores de la corriente de la sonda de electrones para cada spot y voltaje de aceleración (datos otorgados por el proveedor - <i>Thermo Fisher Scientific</i>).	32
4.4.	Radio del volumen de interacción R _i calculado con CASINO, para diferentes voltajes de aceleración.	33
5.1.	Parámetros de ajuste: Espesor (e), densidad (ρ) y rugosidad (σ) de la muestra M1 sin tratamientos térmicos.	36
5.2.	Parámetros de ajuste: Espesor (e), densidad (ρ) y rugosidad (σ) de la muestra M2 sin tratamientos térmicos.	37
5.3.	Coeficientes de difusión de Tb a diferentes temperaturas de recocido obtenidas con el ajuste a la función gaussiana.	41
5.4.	Coeficientes de difusión de Tb a diferentes temperaturas de recocido obtenidas con los ajustes de una función gaussiana y con la función error complementaria.	42
5.5.	Parámetros Q y D ₀ para la difusión a de Tb en SiO _x .	43
5.6.	Coeficientes de difusión de Tb para diferentes temperaturas de recocido.	44
5.7.	Energía de activación (Q) y pre-factor (D ₀) para la difusión a de Tb en SiO _x .	45
A.1.	Parámetros de ajuste: Espesor (e), densidad (ρ) y rugosidad (σ) de la muestra M1 (T = 1273 K, t = 5 min, χ ² = 0,28607).	56

A.2. Parámetros de ajuste: Espesor (e), densidad (ρ) y rugosidad (σ) de la muestra M1 ($T = 1273$ K, $t = 15$ min, $\chi^2 = 0,10799$).	56
A.3. Parámetros de ajuste: Espesor (e), densidad (ρ) y rugosidad (σ) de la muestra M2 ($T = 973$ K, $t = 15$ min, $\chi^2 = 0,31291$).	57
A.4. Parámetros de ajuste: Espesor (e), densidad (ρ) y rugosidad (σ) de la muestra M2 ($T = 1073$ K, $t = 15$ min, $\chi^2 = 0,23134$).	57
B.1. Composición elemental de la muestra M1 (sin tratamiento térmico).	58
B.2. Composición elemental de la muestra M1 ($T = 1273$ K, $t = 5$ min)	58
B.3. Composición elemental de la muestra M1 ($T = 1273$ K, $t = 15$ min)	59
B.4. Composición elemental de la muestra M1 ($T = 1273$ K, $t = 20$ min)	59
B.5. Composición elemental de la muestra M2 (sin tratamiento térmico).	59
B.6. Composición elemental de la muestra M2 ($T = 973$ K, $t = 15$ min)	60
B.7. Composición elemental de la muestra M2 ($T = 1073$ K, $t = 15$ min)	60
B.8. Composición elemental de la muestra M2 ($T = 1173$ K, $t = 15$ min)	60
D.1. Profundidad correspondiente al 50 % de la intensidad CL para cada voltaje de aceleración (V_{acc})	63



Capítulo 1

Introducción

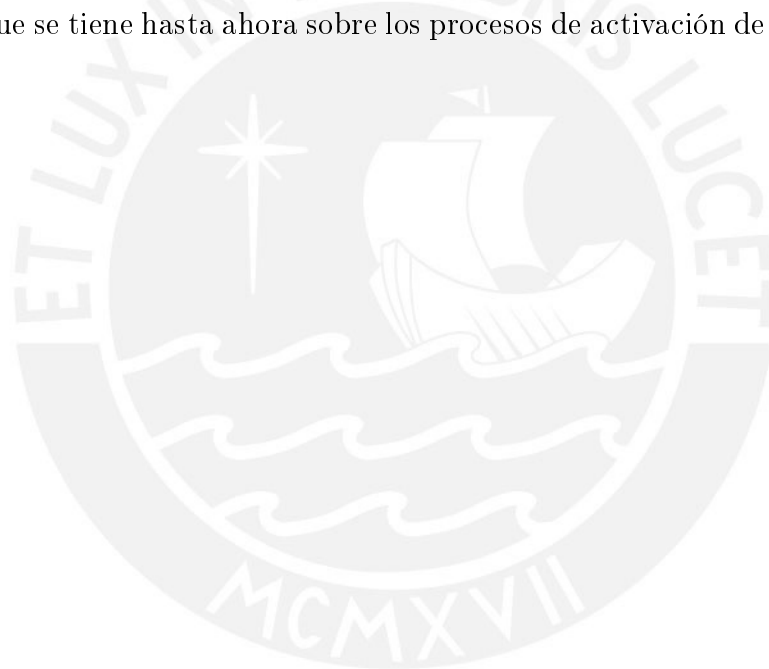
Las películas delgadas de carburo de silicio amorfo (a-SiC) actualmente son de alto interés de estudio. Esto es debido a las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas que presenta el material [1]. El a-SiC es un material semiconductor que posee un ancho de banda comprendido entre 2,2 eV y 3,3 eV, que puede ser variable con la temperatura si es sometido a tratamientos térmicos en rangos de temperatura de 300 °C a 800 °C [2], también es posible variar su ancho de banda manipulando su estequiometría [3]; el rango energético en el cual se encuentra su ancho de banda lo hace transparente a la luz visible [4, 7].

Los materiales semiconductores dopados con iones de tierras raras (TRs), son materiales prometedores para aplicaciones en dispositivos de conversión de luz visible, pantallas luminiscentes, láser de uso médico, fibra óptica entre muchas otras aplicaciones optoelectrónicas [5, 6, 8, 9]. Esto se debe a que los iones trivalentes de las TRs, a excepción de lantano y lutecio, poseen incompletos los orbitales f . Estos orbitales son internos y no participan de enlaces, no obstante, los niveles electrónicos asociados se ven afectados por el entorno iónico. La emisión de luz de los materiales dopados con TRs cubre un amplio rango del espectro visible desde el ultravioleta (Gadolinio) hasta el visible (Praseodimio, Samario, Europio, Terbio, Disprobio, Tulio) y el infrarrojo cercano (Praseodimio, Neodimio, Holmio, Erblio, Yterbio).

Investigaciones sobre semiconductores dopados con TR reportan que la exposición a temperaturas entre 400 °C y 1000 °C en los tratamientos térmicos generalmente mejoran la intensidad de emisión de luz de estos materiales. Esta mejora en la emisión puede ser debido a que la temperatura altera el campo cristalino formado por los átomos de la matriz circundante a los iones de TR, de tal manera que las transiciones ópticas $4f$ de la TR son permitidas solo si los iones de TRs ocupan sitios no centro-simétricos en el campo cristalino [9, 10, 11]. También, la concentración de dopaje de TR desempeña un papel clave en la emisión de luz; la intensidad de la luminiscencia disminuye si la concentración del activador excede un valor crítico, debido a que con el aumento de las concentraciones de dopante, aumenta la probabilidad de interacción entre iones de TRs transfiriendo la energía de excitación de uno ion a otro, hasta que la energía se transfiere a impurezas no radiativas [12, 13, 14].

El estudio de semiconductores dopados con TRs, es una línea de investigación activa que busca mejorar la emisión de luz, así como entender los mecanismos de excitación. De tal manera que, se ha investigado sobre diferentes matrices amorfas (SiC, SiN, AlN, ITO, etc) dopadas y codopadas con TRs (Tb, Yb, Er, etc.), prestando particular atención en los cambios de las propiedades físicas a consecuencia de los tratamientos térmicos. En particular, estos trabajos concluyen que los tratamientos térmicos pueden reducir los defectos electrónicos en la matriz huésped y mejorar el entorno atómico circundante de la TR, por ejemplo, mediante la coordinación con los átomos de oxígeno o por la reorganización de la estructura local alrededor de los iones de TRs, para favorecer la activación de luminiscencia.

A partir de que todos los procesos de reorganización atómica producidos por efectos térmicos, se hayan ligados a los mecanismos de difusión. El presente trabajo tiene como objetivo entender los procesos de difusión de las TRs en una matriz huésped y cómo estos afectan en la emisión de luz. Este estudio es importante porque complementa el conocimiento que se tiene hasta ahora sobre los procesos de activación de la luminiscencia.



Capítulo 2

Marco Teórico

En el presente capítulo se describen los fundamentos teóricos que explican a detalle los fenómenos físicos relacionados con la investigación presentada, desde las propiedades físicas del carburo de silicio, así como de las tierras raras que existen poniendo mayor énfasis en el terbio y sus características. Como siguiente punto, la teoría de luminiscencia de tierras raras será abordada, detallando los mecanismos de absorción y emisión de luz de centros activos y la activación térmica de iones de tierras raras. Otro de los temas a tratar es la difusión en sólidos. Las ecuaciones que gobiernan los procesos de difusión son las leyes de Fick las cuales son tomadas como punto de partida para explicar los mecanismos de difusión. Además, es conocido que la difusión en materiales sólidos depende de variables termodinámicas como temperatura, presión y composición, dependiendo fuertemente de la temperatura; por ello, en este capítulo se describe la relación del coeficiente de difusión con la temperatura.

2.1. Propiedades de carburo de silicio (SiC)

El SiC cristalino presenta una estequiometría definida, 50 % de silicio (Si) y 50 % de carbono (C). Los átomos de Si y C poseen cuatro electrones de valencia en su capa más externa y están unidos tetraédricamente formando enlace covalente con una energía de 4,6 eV [15].

Se sabe que el SiC tiene la capacidad de cristalizar en diferentes estructuras en las que dos dimensiones de la celda unitaria tienen la misma longitud y la tercera varía en un múltiplo entero de longitud de las idénticas; desde el punto de vista cristalográfico este fenómeno es conocido como politipismo. El SiC cristaliza en más de 200 politipos, los cuales presentan una estructura básica de forma tetraédrica (Figura 2.1) y se diferencian por la secuencia de apilamiento de estas estructuras. Los politipos 3C, 4H y 6H son los más importantes que se desarrollan para aplicaciones electrónicas [16].

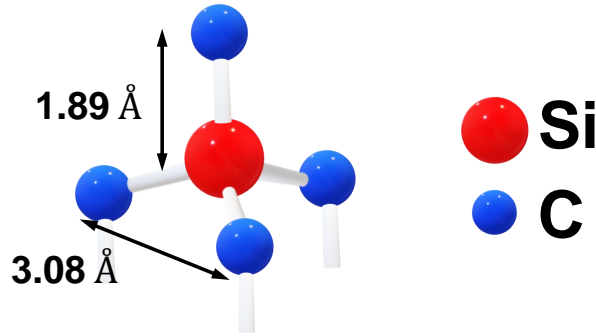


Figura 2.1: Estructura tetraédrica de los cristales de SiC.

Todos los politipos de SiC presentan una estructura de banda indirecta. Poseen un amplio ancho de banda de 2,2 eV - 3,3 eV (en comparación con el silicio 1,1 eV), esto también favorece a la ionización térmica de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, que es la principal limitación de los dispositivos basados en silicio durante la operación a alta temperatura. El SiC es un material cerámico estable a altas temperaturas, debido a que se sublima a 2830 °C las tasas de difusión en SiC suelen ser bajas [17, 18].

Si cambiase la estequiometría de SiC variando la concentración de Si o C ($\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$) se puede optimizar las propiedades antes mencionadas [3], es más, si en el proceso de deposición se incorpora hidrógeno ($\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$), se obtienen notables cambios en el ancho de banda óptico después que la muestra es sometida a tratamientos térmicos, como se muestra en la Figura 2.2 [2, 19].

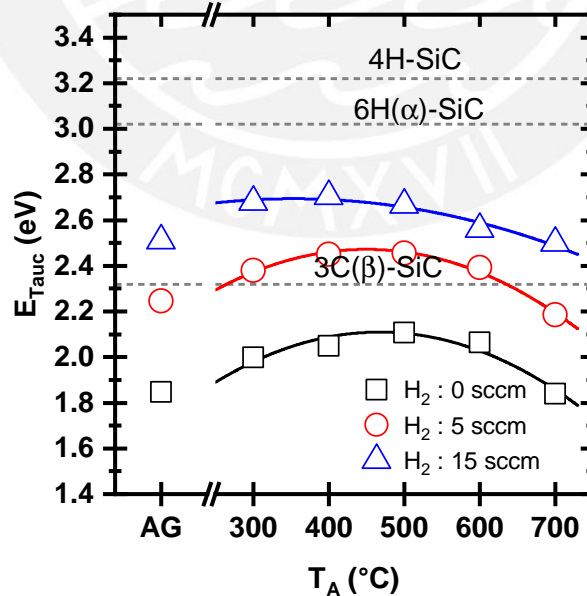


Figura 2.2: Energía del ancho de banda del $\alpha\text{-SiC}$ calculado con el modelo de Tauc. Las líneas discontinuas son referencia del ancho de banda de los tres principales politipos de SiC. La leyenda indica los diferentes flujos de hidrógeno empleados durante el proceso de deposición (gráfico extraído de [2]).

El carburo de silicio amorfo hidrogenado ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) cuando es depositado con la técnica de deposición por vapor químico mejorado con plasma (PECVD) resulta atractivo por presentar fotoluminiscencia (PL) (Figura 2.3)[20], si es depositado a temperaturas bajas (menores a $300\text{ }^\circ\text{C}$) no requiere de tratamientos térmicos para producir PL [21].

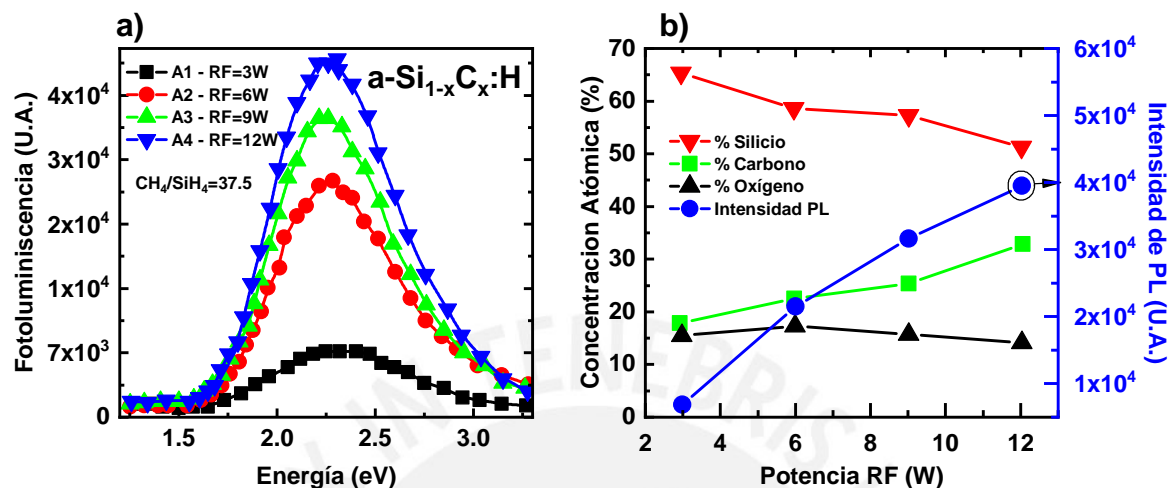


Figura 2.3: (a) Espectro de $a\text{-SiC:H}$ depositado por PECVD variando la potencia RF. (b) Comportamiento de PL variando las concentraciones de Silicio, Carbono e Hidrógeno (extraído de [21]).

El hecho de poder variar el ancho de banda del $a\text{-SiC}$ en ciertos rangos en los cuales el material es transparente a la luz visible y la característica de presentar luminiscencia (entre otras características, las más relevantes) hacen del carburo silicio un buen candidato a material matriz para ser dopado con tierras raras [4, 7, 10].

2.2. Luminiscencia de Tierras Raras

Se denominan TRs a 17 elementos metálicos de la tabla periódica: los 15 elementos del grupo de los lantánidos, escandio (Sc) e itrio (Y); estos dos últimos son considerados TRs debido a la similitud entre sus propiedades físicas y químicas con las de los lantánidos [22]; algunas de sus aplicaciones tecnológicas son los dispositivos y pantallas luminiscentes. En particular los iones trivalentes de los lantánidos (Ln^{3+}), a excepción de lantano (La) y lutecio (Lu), presentan propiedades luminiscentes, debido a que poseen orbitales atómicos $4f$ incompletos que son internos a los orbitales $5s^2$ y $5p^6$ así que los electrones que se localizan en los orbitales $4f$ no participan de enlaces y solo se ven afectados por el entorno de los iones. Las líneas de emisión $f-f$ de los (Ln^{3+}) cubren todo el espectro, desde el ultravioleta (gadolinio, Gd^{3+}) pasando por el rango visible (praseodimio, Pr^{3+} ; samario, Sm^{3+} ; europio, Eu^{3+} ; terbio, Tb^{3+} ; disprosio, Dy^{3+} ; tulio, Tm^{3+}) hasta el infrarrojo cercano (Pr^{3+} ; neodimio, Nd^{3+} ; holmio, Ho^{3+} ; erbio, Er^{3+} ; iterbio, Yb^{3+}) y presentan configuración electrónica próxima a la del gas noble xenón (Xe), en la Tabla 2.1 se presenta la lista de los lantánidos y sus estados energéticos más importantes [23].

Tabla 2.1: Elementos lantánidos, configuración electrónica de átomo neutro (Ln) e ion trivalente (Ln³⁺). Estados energéticos base (B), emisor principal (P) y final (F) para las transiciones f - f más importantes en los iones trivalentes.

Elemento	Símbolo	Número atómico	Configuración electrónica		Estados energéticos		
			Ln	Ln ³⁺	B	P	F
Lantano	La	57	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]	¹ S ₀	-	-
Cerio	Ce	58	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹	² F _{5/2}	5d	² F _{5/2}
Praseodimio	Pr	59	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²	³ H ₄	¹ D ₂	³ F ₄ , ¹ G ₄ , ³ H ₄ , ³ H ₅ ³ P ₀ ³ H _J (J = 4 - 6) ³ P ₀ ³ F _J (J = 2 - 4)
Neodimio	Nd	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³	⁴ I _{9/2}	⁴ F _{3/2}	⁴ I _J (J = 9/2 - 13/2)
Prometio	Pm	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴	⁵ I ₄	-	-
Samario	Sm	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵	⁴ H _{5/2}	⁴ G _{5/2}	⁶ H _J (J = 5/2 - 13/2) ⁴ G _{5/2} ⁶ F _J (J = 1/2 - 9/2) ⁴ G _{5/2} ⁶ H _{13/2}
Europio	Eu	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶	⁷ F ₀	⁵ D ₀	⁷ F _J (J = 0 - 6)
Gadolinio	Gd	64	[Xe]4f ⁸ 6s ²	[Xe]4f ⁷	⁸ S _{7/2}	⁶ P _{7/2}	⁸ S _{7/2}
Terbio	Tb	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸	⁷ F ₀	⁵ D ₄	⁷ F _J (J = 6 - 0)
Disproσιο	Dy	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹	⁶ H _{15/2}	⁴ F _{9/2}	⁶ H _J (J = 15/2 - 9/2) ⁴ I _{15/2} ⁶ H _J (J = 15/2 - 9/2)
Holmio	Ho	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	⁵ I ₈	⁵ S ₂	⁵ I _J (J = 7, 8) ⁵ F ₅ ⁵ I _J (J = 7, 8)
Erbio	Er	68	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	⁴ S _{3/2}	⁴ I _J (J = 15/2, 13/2) ⁴ F _{9/2} ⁴ I _{15/2} ⁴ F _{9/2} ⁴ I _{15/2} ⁴ F _{9/2} ⁴ I _{15/2}
Tulio	Tm	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²	³ H ₆	¹ D ₂	³ F ₄ , ³ H ₄ , ³ F ₃ , ³ F ₂ ¹ G ₄ ³ H ₆ , ³ F ₄ , ³ H ₅ ³ H ₄ ³ H ₆
Iterbio	Yb	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³	² F _{7/2}	² F _{5/2}	² F _{7/2}
Lutecio	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	¹ S ₀	-	-

Para comprender las propiedades luminiscentes de los iones de tierras raras, es necesario conocer sus niveles de energía correspondientes a la configuración $4f^n$ y a la configuración $4f^{n-1}5d$.

2.2.1. Transiciones electrónicas

Las transiciones f - f son consideradas prohibidas debido a que no hay cambio en la paridad¹. Lo cual se debe a las *reglas de selección de paridad de Laporte* que implica que los estados con la misma paridad no pueden conectarse mediante transiciones dipolares eléctricas. Cuando los iones trivalentes de las TRs están contenidos en un sólido se encuentran rodeados por el campo cristalino generado por los átomos que conforman la matriz; las interacciones con este campo pueden cambiar la paridad en los estados $4f$, relajando las reglas de selección y permitiendo parcialmente las transiciones, ésto ocurre cuando los iones de TRs ocupan sitios cristalinos donde las componentes del campo cristalino son desiguales (sitios no-centrosimétricos).

¹La paridad de un estado está dada por $(-1)^l$, donde l es el número cuántico orbital.

Las transiciones electrónicas correspondientes a los niveles de energía de configuración $4f^{n-1}5d$ son entendidas como la interacción entre un electrón en el orbital $5d$ con la capa $4f^{n-1}$, estas transiciones son permitidas por paridad y su energía depende en gran medida del campo cristalino debido a que los orbitales $5d$ son externos e interactúan con los orbitales de los átomos de la matriz. Las transiciones $f-d$ son comunes en iones divalentes de TRs y solamente en Ce^{3+} , Pr^{3+} y Tb^{3+} .

Teniendo en cuenta que los estados electrónicos son denotados por $^{2S+1}L_J$, donde L es el número cuántico momento angular orbital de los electrones $4f$ y puede tomar valores de $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, \dots$, o ser representados por las letras S, P, D, F, G, H, I, K, L, M, N ... respectivamente. S es el momento angular de espín y J momento angular total J . En la Tabla 2.1 se muestran principales líneas de emisión $f-f$ observadas en los espectros de luminiscencia Ln^{3+} , junto con la configuración electrónica de los átomos de los lantánidos [24, 25].

La energía de las líneas espectrales, ya sea de emisión o absorción, son independientes del material matriz, pero la intensidad de dichas emisiones sí depende fuertemente de dicha matriz [10, 11].

Terbio

El terbio fue descubierto en 1843 por Carl Mosander. Este material en particular es utilizado en lámparas fluorescentes como un emisor verde [6]. La emisión del ion trivalente de terbio (Tb^{3+}) se debe a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, las cuales son principalmente verdes. Además, es común encontrar una contribución considerable a la emisión de niveles más altos, $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$, emisión esencialmente azul (Figura 2.4) [26].

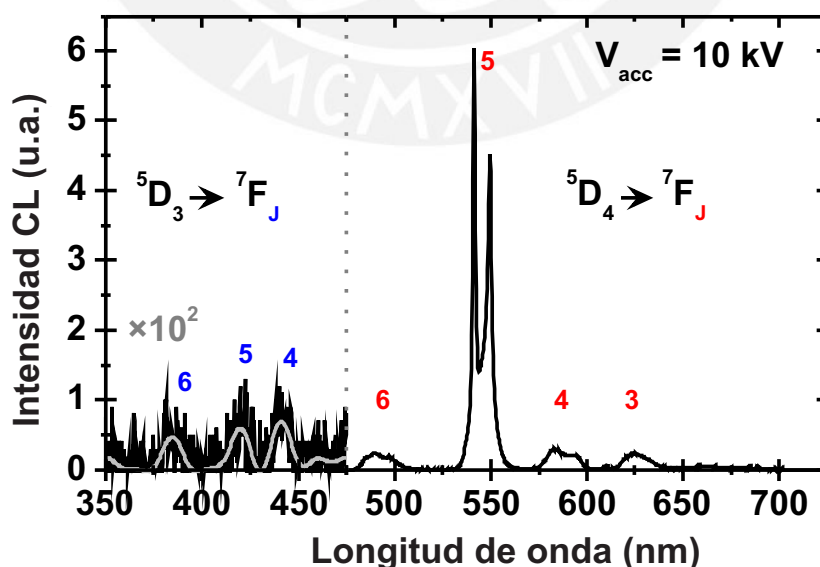


Figura 2.4: Espectro de emisión de Tb^{3+} en una matriz de $a-SiC:H$ [10].

2.2.2. Emisión de un centro luminiscente

En una red cristalina, los centros luminiscentes no se encuentran estáticos, sino que pueden ser parte de todos los modos vibracionales posibles de la red. Entonces, se debe tener en cuenta que en la absorción o emisión óptica de un solo ion o un grupo de iones en un sólido, las transiciones ópticas deben ser explicados con un modelo localizado en lugar del modelo de bandas. Para explicar este caso es comúnmente usado el *modelo de coordenadas configuracionales* el cual explica las propiedades ópticas de un centro localizado a partir de curvas de energía potencial, cada una de las cuales representa la energía total de la molécula en su estado fundamental o excitado como una función de las coordenadas de configuración (ver Figura 2.5). Aquí, la energía total es la suma de la energía de los electrones y la energía de los iones.

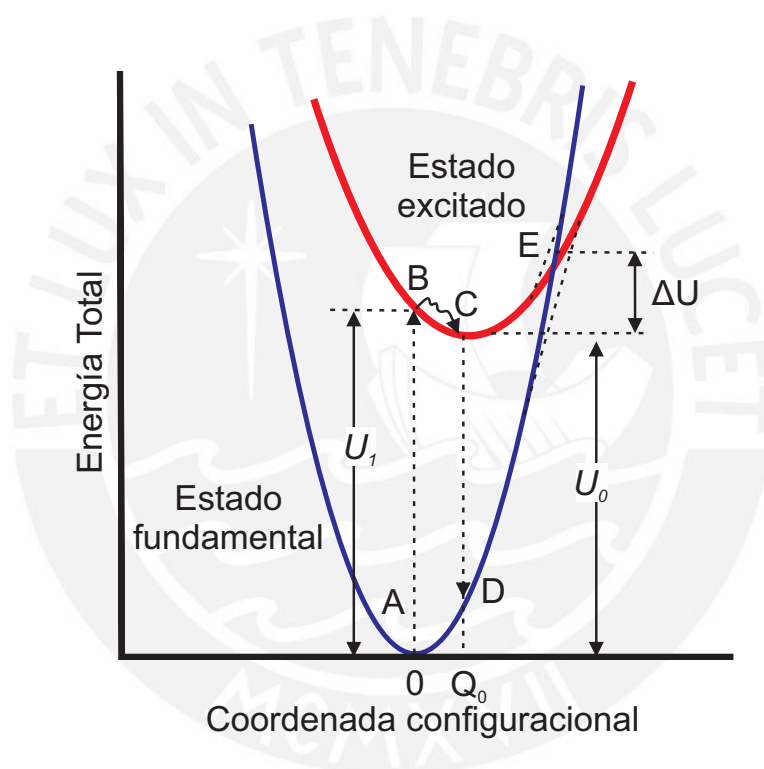


Figura 2.5: Representación esquemática del modelo de coordenadas configuracionales [27].

En la Figura 2.5 a 0 K, el proceso de absorción óptica ocurre desde la posición de equilibrio del estado fundamental $A \rightarrow B$. El electrón en el estado B se relaja hacia la posición de equilibrio C emitiendo un fonón antes de la emisión de un fotón. En el estado C el electrón puede regresar al estado fundamental mediante una *transición radiativa*: en el proceso $C \rightarrow D$ seguido del proceso de relajación $D \rightarrow A$, o también mediante una *transición no radiativa*: si el electrón gana energía térmica ΔU proveniente de vibraciones en la red puede cruzar el punto E de intersección de las curvas de energía potencial [27].

2.2.3. Mecanismos de transferencia de energía

Un ion excitado puede transferir toda o parte de su energía a otro ion cercano. Para desarrollar dispositivos luminiscentes eficientes, es necesario conocer los efectos de la transferencia de energía entre iones.

Los procesos de transferencia de energía pueden ocurrir de manera radiativa o no radiativa. En el proceso radiativo, el ion excitado (sensibilizador, S) emite un fotón y otro ion absorbe (activador, A) ese fotón antes de que abandone la matriz del huésped. Por otro lado, en los procesos de transferencia de energía no radiativa se pueden considerar tres casos: resonante, asistida por fonones y relajación cruzada [24]).

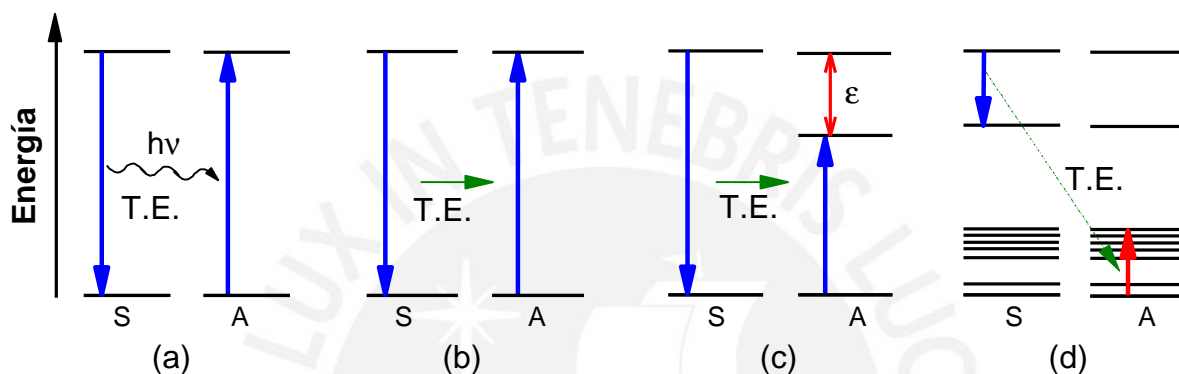


Figura 2.6: Mecanismos de transferencia de energía: (a) proceso radiativo, procesos no radiativos (b) resonante, (c) asistida por fonones (ϵ desajuste de energía) y por (d) relajación cruzada.

Los mecanismos de transferencia de energía mencionados anteriormente abren una gran cantidad de posibles canales para la migración de energía. Una característica particular de la transferencia de energía entre los iones de tierras raras es el efecto de extinción de la de emisión de luz debido al incremento de la concentración.

2.2.4. Activación de iones de tierras raras

Los iones de tierras raras (TR) presentan líneas de emisión definidas en ciertas longitudes de onda que no dependen fuertemente del material matriz. Sin embargo, la intensidad de emisión depende de la estructura de la matriz y de otros factores como la cantidad de iones dopantes y la temperatura de tratamiento térmico. La intensidad de emisión en función de la concentración de tierra rara puede ser descrita por la relación :

$$I(n_{Tb}) = \frac{An_{Tb}}{1 + BP_{int}(n_{Tb})} \quad (2.1)$$

Donde A y B son constantes que dependen de la cantidad de iones de TR ópticamente activos y de la pérdida de energía por transiciones no radiativas respectivamente, $P_{int}(n_{Tb})$ es la probabilidad de interacción entre iones de TR. (Para más detalle sobre la ecuación 2.1 se sugiere al lector revisar la referencia [19]).

Es conocido que no todos los iones de TRs incrustados en una matriz contribuyen a la emisión de luz. Sin embargo, los iones se pueden activar después de ser sometidos a tratamientos térmicos, debido a que la temperatura favorece a la reorganización de la estructura local alrededor de los iones TRs, lo que promueve la activación de iones de TRs mejorando así la emisión de luz. La temperatura crítica de recocido para la cual se alcanza la intensidad de emisión más alta esta comprendida en el rango de 400 °C a 800 °C en matrices de GaN, AlN, SiN y SiC dopados con Tb [19], esto se puede observar claramente en la Figura 2.7(a).

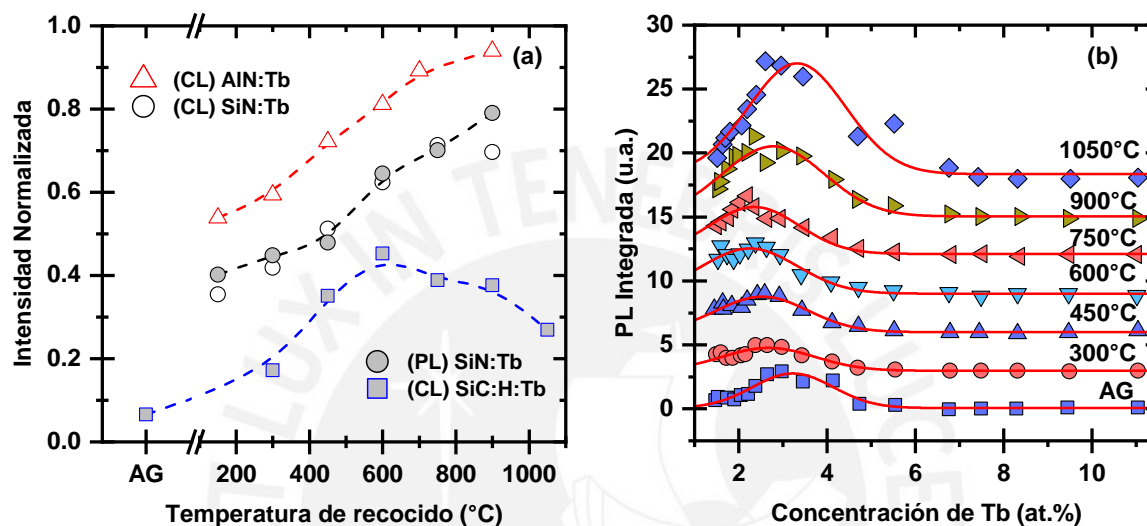


Figura 2.7: (a) Intensidad de emisión Cl y PL integrada versus la temperatura de recocido para películas delgadas de AlN, SiN y SiC:H dopadas con Tb, (b) Curvas de intensidad de emisión PL versus concentración de Tb en una matriz de α -SiC:H, las líneas rojas corresponden al ajuste realizado con la ecuación 2.1 (gráficos extraídos de [10]).

Por otro lado, como se aprecia en la Figura 2.7(b) y de acuerdo a la ecuación 2.1 la intensidad de emisión depende de la concentración del dopante en la matriz. La intensidad de la luminiscencia disminuye si la concentración del activador excede un valor crítico. Este efecto es debido a que con el aumento de la concentración de dopante, los centros activos están lo suficientemente cerca para aumentar la probabilidad de interacción entre ellos, transfiriendo la energía de excitación de uno ion a otro. Por lo que la energía es transferida a centros de recombinación no radiativa como impurezas, defectos, enlaces libres.

En la Tabla 2.2 se muestra la energía de activación de luminiscencia de Tb reportadas.

Tabla 2.2: Energía de activación para la luminiscencia del Tb calculada a partir de la ecuación 2.1 para diferentes tipos de excitación: fotoluminiscencia (PL), catodoluminiscencia (CL).

Tierra rara	Matriz	Emisión	Energía de activación (eV)	Ref.
Tb ³⁺	SiN	PL	0.18	[28]
Tb ³⁺	SiN	CL	0.33	[28]
Tb ³⁺	AlN	PL	0.59	[28]
Tb ³⁺	AlN	CL	0.91	[28]
Tb ³⁺	a-SiC	PL	0.10	[10]



2.3. Difusión en sólidos

En muchos de los procesos de tratamientos de materiales ocurren reacciones que conllevan a la reorganización espontánea de átomos a posiciones atómicas más estables dentro de un determinado sólido. Este movimiento atómico puede ser descrito por las leyes que gobiernan los mecanismos de difusión. La difusión en sólidos, es un proceso que consiste en el transporte de masa de un lugar a otro dentro de un sistema por movimiento aleatorio de átomos o moléculas [29, 30].

2.3.1. Primera ley de Fick - Ecuación de flujo

La teoría matemática sobre la difusión se basa en la hipótesis que la tasa de transferencia de una sustancia que difunden a través de una unidad de área de una sección es proporcional al gradiente de concentración normal a la sección. Si consideramos el flujo de las partículas difusoras (que pueden ser átomos, moléculas o iones) en una dimensión (dirección x , por ejemplo), la hipótesis queda expresada:

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.2)$$

Donde J_x es el **flujo de difusión**, la constante de proporcionalidad D se denomina **coeficiente de difusión** y C es la **concentración**. El signo negativo indica que la dirección de la difusión es contraria al gradiente de concentración: va de mayor a menor concentración. La ecuación 2.2 es conocida como la primera ley de Fick. En este caso el flujo no cambia con el tiempo por eso se denomina **difusión de estado estacionario**.

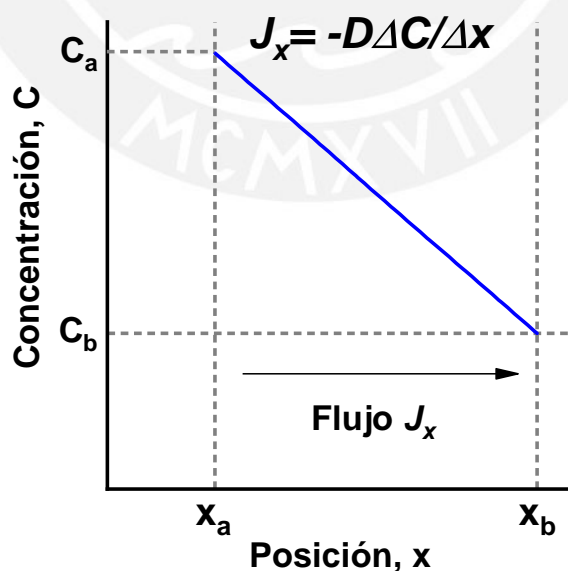


Figura 2.8: Ilustración de la primera ley de Fick (adaptado de [32]).

2.3.2. Segunda ley de Fick - Ecuación de difusión

Si el flujo de difusión no permanece constante, es decir, el flujo de difusión o gradiente de concentración en un punto específico en el interior de un sólido, varía a lo largo del tiempo, ya no es conveniente usar la ecuación 2.2. En estas condiciones se denomina **difusión de estado no estacionario**, y es conveniente usar la ecuación diferencial:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.3)$$

Esta ecuación es la expresión matemática de la segunda ley de Fick. Si el coeficiente de difusión (D) es independiente de la composición y por tanto de la posición (se debe demostrar para cualquier caso específico). La ecuación 2.3 se simplifica a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

Unidades: El coeficiente de difusión (D) tiene unidades de área por unidad de tiempo [cm^2s^{-1}].

2.3.3. Solución de la ecuación de difusión

Solución de película delgada

Típicamente, en la mayoría de problemas de difusión unidimensional se encuentra la siguiente condición inicial:

$$C(x, 0) = M\delta(x) \quad (2.5)$$

El material difusor es depositado en plano $x = 0$ y se somete a recocido térmico de tiempo $t > 0$ para que se propague. M representa el número de partículas difusoras por unidad de área y $\delta(x)$ es la función delta de Dirac.

•**Geometría de Sándwich:** Si el material difusor es depositado entre dos materiales localizados en $0 < x < \infty$ y $-\infty < x < 0$, la solución de la ecuación 2.4 es:

$$C(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2.6)$$

•**Geometría de película delgada:** Si el material difusor es depositado sobre la superficie de un material y se difunde, la solución es:

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2.7)$$

Ambas soluciones corresponden a *funciones Gaussianas* y difieren por un factor de 2. Dónde, $\sqrt{2Dt}$ representa la *longitud de difusión* [32, 33].

2.3.4. Dependencia de la difusión con la temperatura

Relación de Arrhenius

La difusión en materiales sólidos depende de variables termodinámicas como temperatura, presión y composición; la temperatura, en particular, ejerce gran influencia en la velocidad de difusión de átomos o moléculas. La dependencia de los coeficientes de difusión con la temperatura obedece a la *ley de Arrhenius*:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

donde D_0 es el factor pre-exponencial, Q es la energía de activación de difusión (puede ser interpretada como la energía requerida por los átomos para lograr el movimiento difusivo), T es la temperatura absoluta y k_B es la constante de Boltzman.

$$k_B = 1,3806488 \times 10^{23} \text{ JK}^{-1} = 8,6173324 \times 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$$

Aplicando logaritmo neperiano a la ecuación 2.8, resulta:

$$\ln D(T) = \ln D_0 - \frac{Q}{k_B} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.9)$$

Teniendo en cuenta que D_0 , Q y k_B son constantes esta expresión toma la forma de una función lineal.

$$y = b + mx$$

En una simple analogía con la ecuación 2.9 $\ln D(T)$ y $1/T$ representan a y y x , respectivamente. Si se representa gráficamente $-Q/k_B T$ es la pendiente de la recta y $\ln D_0$ la ordenada del origen (ver Figura 2.9). De este modo se puede determinar experimentalmente los valores de Q y D_0 .

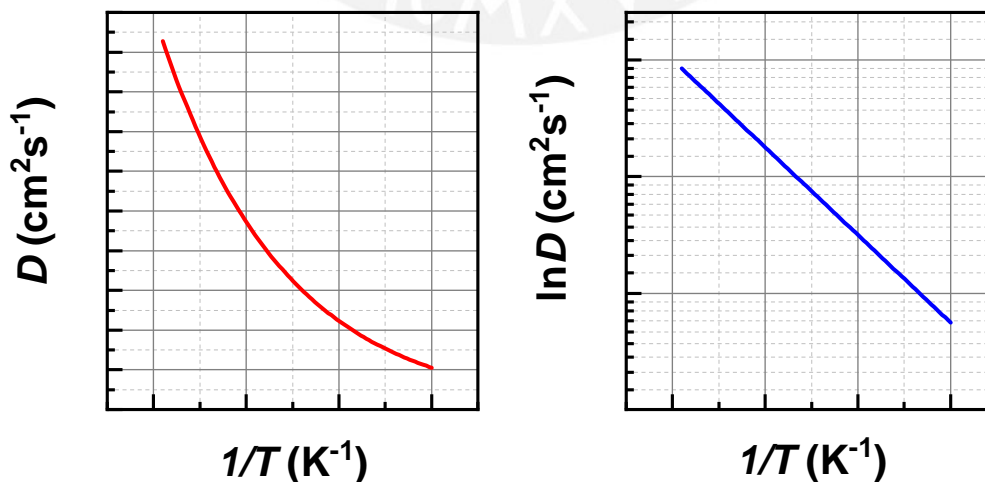


Figura 2.9: Construcción del gráfico de Arrhenius

2.3.5. Mecanismos de difusión

Existen dos principales mecanismos por los cuales los átomos de impureza se difunden en una red cristalina.

•Difusión sustitucional o por vacancias

Los átomos pueden abandonar sus sitios en la red si tiene suficiente energía de activación procedente de vibraciones térmicas y si existen vacancias en la red hacia donde los átomos puedan desplazarse. Entre mas compacta sea la estructura del material, mayor será la dificultad del movimiento de los átomos, por lo tanto la energía de activación necesaria es más elevada.

•Difusión intersticial

En una red cristalina existen pequeños espacios entre los átomos denominados sitios intersticiales. Los átomos pequeños (hidrógeno, carbono, nitrógeno y oxígeno, por ejemplo) van desde una posición intersticial a otra vecina desocupada sin necesidad que existan vacancias. Este mecanismo requiere menor energía de activación que el mecanismo por vacancias, por lo que el proceso de difusión ocurre más rápido que la difusión por vacancias.

La Figura 2.10 muestra los mecanismos de difusión mencionados y se puede observar la diferencia de energía de activación necesaria para la difusión en cada caso.

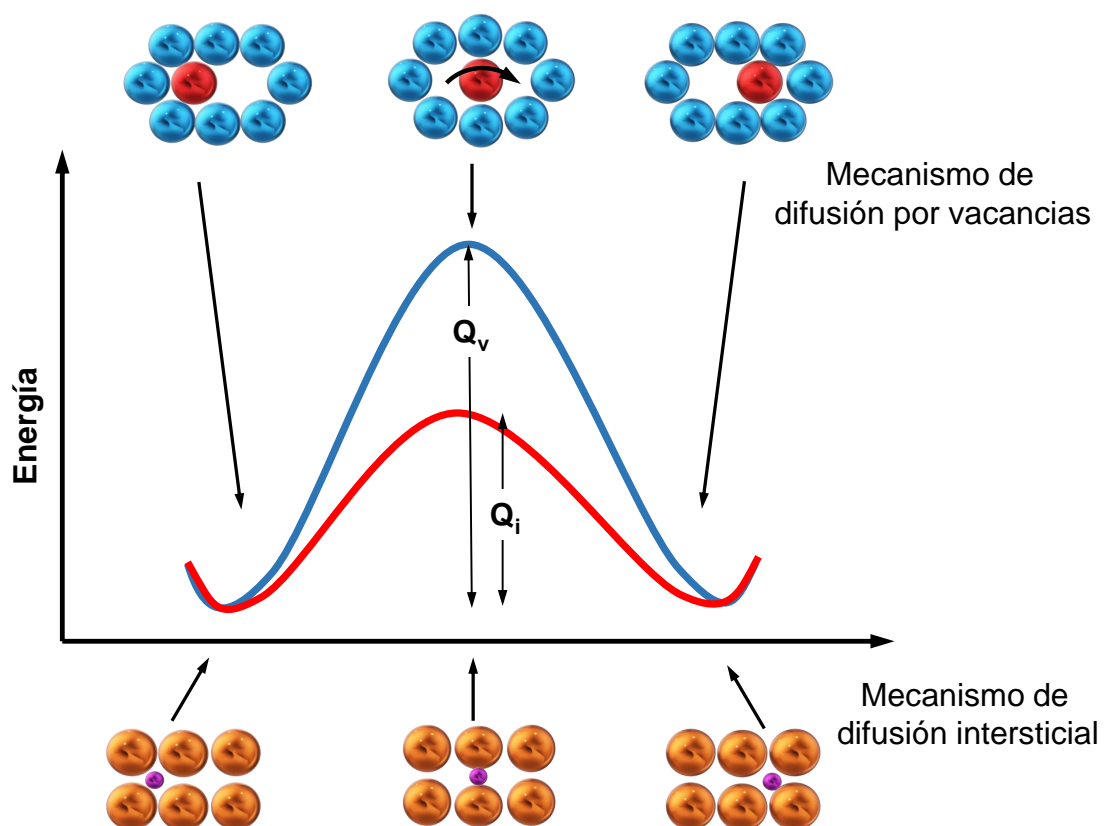


Figura 2.10: Energía de activación asociada a los mecanismos de difusión [34].

2.4. Difusión de tierras raras en silicio

Con los tratamientos térmicos se pueden reducir los defectos electrónicos en la matriz huésped además de mejorar el entorno atómico circundante de la TR, por ejemplo, mediante la coordinación con los átomos de oxígeno [35], o por la reorganización de la estructura local alrededor de los iones TR, todos estos procesos de reorganización atómica se hayan ligados a los mecanismos de difusión.

No existe una base de datos sobre difusión de TRs en carburo de silicio (SiC). Sin embargo, para establecer el rango en el cual es probable que se encuentren los valores de difusividad, se presenta en la Figura 2.11 y en la Tabla 2.3 una recopilación sobre diversos estudios de difusividad de TRs en materiales basados en silicio (Si, SiO₂, SiC).

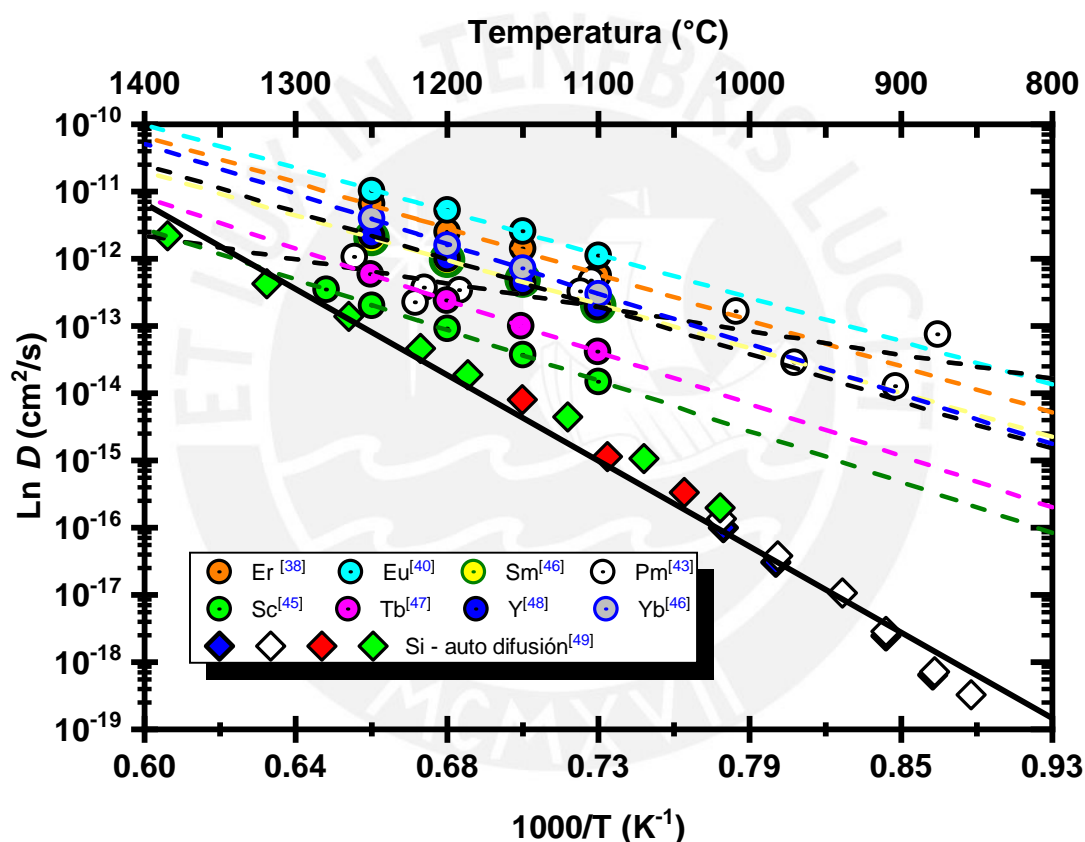


Figura 2.11: Coeficientes de difusión de tierras raras en silicio. También, se muestra para comparación los coeficientes de auto difusión de silicio.

Tabla 2.3: Coeficientes de difusión de tierras raras en materiales basados en silicio

Sistema de materiales	Coefficiente de difusión $D(T)$ cm^2s^{-1}	Prefactor D_0 (cm^2s^{-1})	Energía de activación Q	Método de determinación	Temperaturas (K)	refs.
Er-SiO ₂	$1,43 \times 10^{-16}$; $2,56 \times 10^{-16}$;			Perfil de	1273; 1293;	
	$5,69 \times 10^{-16}$; $9,53 \times 10^{-16}$;	$1,76 \times 10^{-16}$	5,3 eV	concentraciones	1313; 1333;	[36]
	$2,27 \times 10^{-15}$; $4,19 \times 10^{-15}$.			SIMS	1353; 1373.	
Er-Si	$1,3 \times 10^{-12}$	–	–	Perfil de concentraciones	1473.	[37]
	$5,7 \times 10^{-14}$; $1,55 \times 10^{-13}$; $2,8 \times 10^{-13}$; $6,5 \times 10^{-13}$	–	4,9 eV	Técnica de radioisótopos	1373; 1423 1473; 1523.	[38]
Eu-Si	$1,37 \times 10^{-13}$; $3,3 \times 10^{-13}$; $6,0 \times 10^{-13}$	5×10^{-3}	3,0 eV	Medidas de resistividad	1423; 1473; 1523.	[39]
	$1,11 \times 10^{-12}$; $2,56 \times 10^{-12}$; $5,29 \times 10^{-12}$; $1,03 \times 10^{-11}$	2×10^{-2}	2,8 eV	Técnica de radioisótopos	1373; 1423; 1473; 1523	[40]
Eu-SiC	$6,8 \times 10^{-18}$; $3,4 \times 10^{-16}$; $1,4 \times 10^{-16}$; $2,6 \times 10^{-15}$	12×10^{-10}	5,5 eV	Perfil de concentración, SIMS	1373; 1423; 1473; 1523.	[41]
	$\sim 3 \times 10^{-13}$		–	Técnica de radioisótopos	1473.	[42]
Pm-Si	$8,0 \times 10^{-14}$; $1,27 \times 10^{-14}$;				1143; 1173;	
	$2,88 \times 10^{-14}$; $1,75 \times 10^{-13}$;			Técnica de	1243; 1273;	
	$5,05 \times 10^{-13}$; $3,50 \times 10^{-13}$	$5,7 \times 10^{-9}$	1,2 eV	de radioisótopos	1373; 1383; 1463; 1473; 1493; 1543.	[43]
	$3,56 \times 10^{-13}$; $3,90 \times 10^{-13}$; $2,27 \times 10^{-13}$; $1,1 \times 10^{-12}$					
	$1,0 \times 10^{-13}$; $2,65 \times 10^{-13}$; $4,88 \times 10^{-13}$; $9,60 \times 10^{-13}$	5×10^{-3}	3,3 eV	Técnica de radioisótopos	1373; 1423; 1473; 1523.	[44]

Tabla 2.4: Continuación de la Tabla 2.3

Sistema de materiales	Coefficiente de difusión $D(T)$ cm^2s^{-1}	Prefactor D_0 (cm^2s^{-1})	Energía de activación Q	Método de determinación	Temperaturas (K)	refs.
Pr-Si	$3,6 \times 10^{-14}$; $9,5 \times 10^{-14}$;	2×10^{-3}	3,2 eV	Técnica de radioisótopos	1373; 1423;	[45]
	$2,0 \times 10^{-13}$; $5,30 \times 10^{-13}$;					
Sc-Si	$1,5 \times 10^{-14}$; $3,7 \times 10^{-14}$;	8×10^{-3}	3,2 eV	Técnica de radioisótopos	1373; 1423;	[45]
	$9,1 \times 10^{-14}$; $2,0 \times 10^{-13}$;					
Sm-Si	$2,0 \times 10^{-13}$; $4,9 \times 10^{-13}$;	4×10^{-3}	2,8 eV	Técnica de radioisótopos	1373; 1423;	[46]
	$9,6 \times 10^{-13}$; $2,0 \times 10^{-12}$					
	$\sim 1,0 \times 10^{-12}$	–	–	Técnica de radioisótopos	1473.	[42]
Tb-Si	$4,13 \times 10^{-14}$; $1,0 \times 10^{-13}$;	5×10^{-2}	3,3 eV	Técnica de radioisótopos	1373; 1423;	[47]
	$2,42 \times 10^{-13}$; $5,87 \times 10^{-13}$					
Y-Si	$1,94 \times 10^{-13}$; $4,40 \times 10^{-13}$;	–	2,9 eV	Técnica de radioisótopos	1373; 1423;	[48]
	$9,90 \times 10^{-13}$; $2,19 \times 10^{-14}$					
Yb-Si	$3,1 \times 10^{-13}$; $7,2 \times 10^{-13}$;	3×10^{-2}	3,0 eV	Técnica de radioisótopos	1373; 1423;	[46]
	$1,6 \times 10^{-13}$; $4,0 \times 10^{-12}$					

Capítulo 3

Técnicas de deposición y caracterización

En este capítulo, se hace una revisión de la técnica de deposición empleada para producir las muestras analizadas en este trabajo, pulverización catódica de radio frecuencia. Una vez producidas las muestras se caracterizaron por reflectividad de rayos X, para determinar parámetros de espesor, densidad y rugosidad de capas; espectroscopia de energía de rayos X dispersados, para determinar la composición elemental de las muestras y por último espectroscopia de cátodo luminiscencia con el fin de obtener el espectro de emisión teniendo como fuente de excitación un haz de electrones.

3.1. Técnicas de deposición

La ciencia y tecnología de películas delgadas juega un rol importante en el desarrollo de dispositivos basados en recubrimientos de estado sólido, permitiendo el análisis y mejoramiento de las propiedades de diversos materiales (porosidad, morfología, rugosidad de superficie, conductividad eléctrica, entre otras) a escala nano y/o micro, minimizando el gasto que conlleva las técnicas convencionales de producción de dispositivos comerciales (celdas solares, herramientas de construcción, dispositivos electrónicos, etc.).

Típicamente, la fabricación de una película delgada se lleva a cabo depositando el material requerido átomo por átomo, sobre un material elegido como sustrato; esto puede dar como resultado una estructura monocristalina, policristalina o amorfa dependiendo de las condiciones de deposición [51].

Las técnicas de deposición de vapor son los procesos preferidos para la fabricación de películas delgadas, estas técnicas se pueden clasificar según la naturaleza del proceso: deposición por vapor físico (PVD) y deposición por vapor químico (CVD). Los procesos físicos se pueden dividir en 2 categorías: térmicos y atérmicos, que los diferencia la forma de sublimar o evaporar el material 'target' ya sea por transferencia de energía térmica o golpeando el material con gas ionizado [52].

3.1.1. Pulverización catódica de radiofrecuencia

Dentro de las técnicas PVD, la pulverización catódica (Figura 3.1) es muy utilizada para producir recubrimientos de una amplia gama de materiales. Básicamente, este proceso es llevado a cabo en una cámara de alto vacío (presión: $10^{-3} - 10^{-7}$ mbar) para evitar la absorción de átomos o moléculas residuales que puedan contaminar la muestra; para la generación de plasma se utiliza argón (Ar).

El target es posicionado en el cátodo, conectado a una fuente de radio frecuencia a 13,56 MHz, los iones de argón golpean el target logrando que algunos átomos adquieran suficiente energía ($1 - 4$ eV) como para escapar de la superficie [52]; estos átomos, se transportan hacia el sustrato, donde se adhieren para formar la película delgada. Debajo del target se ubican imanes que crean un campo magnético que aumenta la probabilidad de ionización cerca al target, debido a que los iones de argón son atraídos por el campo magnético, aumentando así la tasa de deposición.

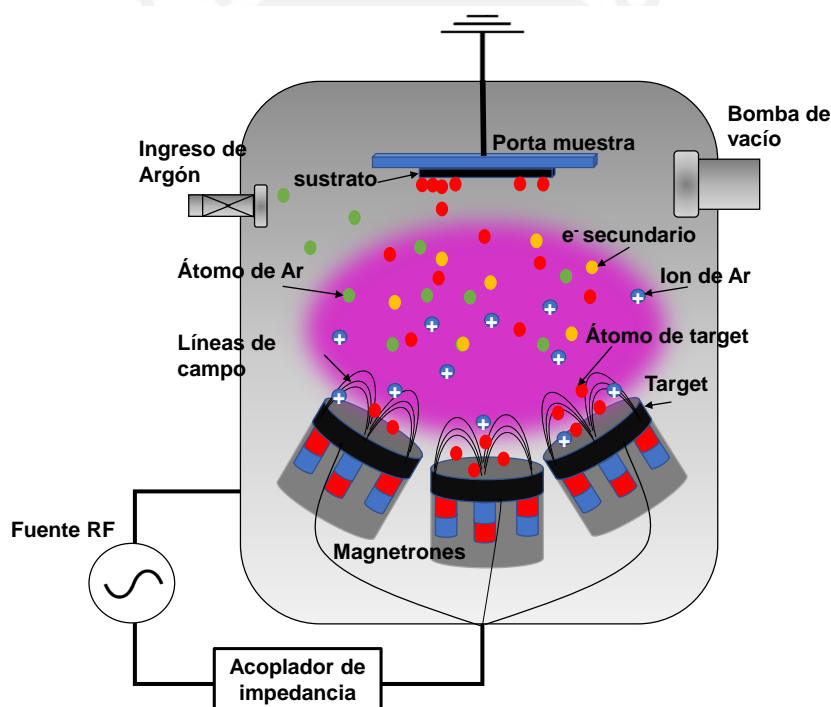


Figura 3.1: Representación esquemática de la técnica de pulverización catódica de radio frecuencia con magnetrones.

Varios parámetros en el proceso de deposición como la temperatura del sustrato, la tasa de deposición y la presión del gas, influyen en la formación de la película, con lo cual diferentes tipos de crecimiento pueden ocurrir: Crecimiento en islas (Volmer Weber), crecimiento capa por capa (Frank–van der Merwe) y crecimiento mixto (Stranski–Krastanov) (Figura 3.2) [51, 52, 53].

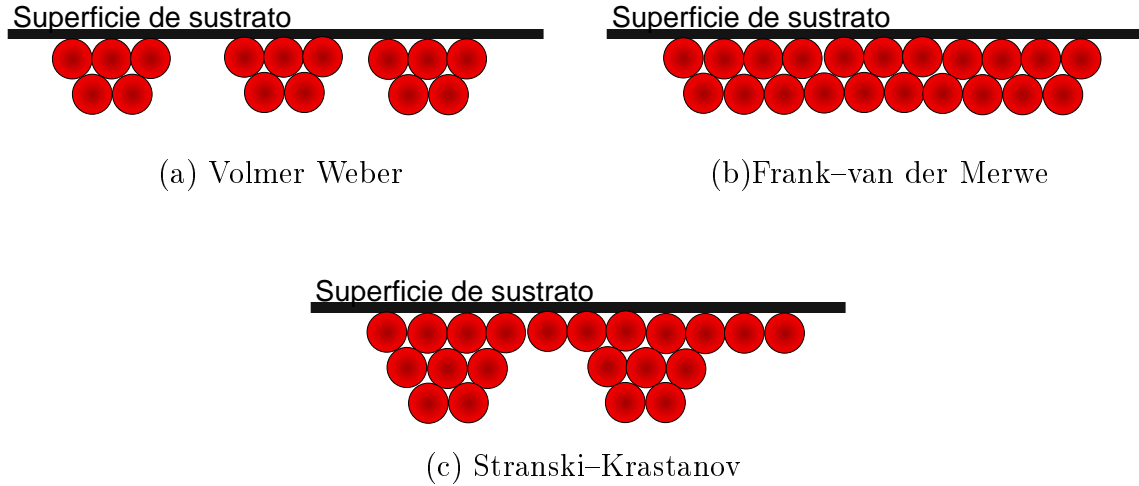


Figura 3.2: *Diferentes tipos de crecimiento de película delgada en un proceso PVD.*

3.2. Técnicas de Caracterización

Las propiedades de las películas delgadas dependen en gran medida de las condiciones en cómo fueron fabricadas. La composición, las propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas responden a estímulos físicos determinados y se pueden conocer por relación a parámetros físicos de la película como el espesor, rugosidad, densidad, conductividad eléctrica, coeficiente de absorción, índice de refracción entre otros. Es así, que se pueden emplear diversas técnicas de caracterización para conocer dichos parámetros con el fin de optimizar las propiedades de una película delgada. A continuación, se describen las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo detallando los principios físicos que gobiernan las técnicas y los parámetros que se pueden obtener con ellas.

3.2.1. Reflectometría de rayos X (XRR)

Una tarea común en la investigación de películas delgadas es determinar el espesor de la capa depositada; existen varias técnicas disponibles para medir el espesor de una película delgada, dependiendo siempre del índice de refracción de la película y del tipo de sustrato que se ha empleado. La técnica de reflectometría de rayos X es un método por el cual se puede medir el espesor, la densidad y la rugosidad de películas delgadas y películas multicapa de cualquier tipo de material, ya sea cristalino o amorfo, semiconductor, conductor, superconductor, magnético, polimérico, etc.; a escala nanométrica, en un rango de espesor de capa entre 1 nm hasta 250 nm [54, 55]. Para longitudes de onda de rayos X, la mayoría de los materiales presentan índice de refracción (n) ligeramente menor que uno.

$$n = 1 - \delta - i\beta$$

$$\delta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \rho_e \quad , \quad \beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu$$

Donde:

r_e : radio clásico del electrón ($r_e = 2,82 \times 10^{-6}$ nm).

ρ_e : densidad de electrones del material (nm^{-3}).

λ : longitud de onda de los rayos - X .

μ : coeficiente de atenuación .

El término δ está relacionado con la dispersión del medio y β con la absorción. Típicamente los valores de δ están en el rango de $10^{-5} - 10^{-6}$ y β es diez veces menor, consecuentemente los rayos X son reflejados en su totalidad para ángulos de incidencia rasante [56, 57].

De acuerdo con la ley de Snell, y teniendo en cuenta que para los rayos X los ángulos del haz se miden con respecto a la superficie, se tiene:

$$\cos \theta = n \cos \theta_t$$

Siendo n el índice de refracción de la película, θ y θ_t son los ángulos de haz incidente y transmitido respectivamente. Como los ángulos son muy pequeños, las funciones coseno pueden ser aproximadas a la serie de Taylor: $\cos x \approx 1 - \frac{x^2}{2}$. Además, si no tomamos en cuenta la absorción ($\beta \approx 0$) el ángulo del haz transmitido queda representado por:

$$\theta_t = \sqrt{\theta^2 - 2\delta}$$

Si consideramos reflexión total ($\theta_t = 0$), el ángulo crítico (θ_C) queda definido de la siguiente manera:

$$\theta_C = \sqrt{2\delta} \propto \sqrt{\frac{Z}{A}\rho}$$

Z: número atómico A: masa atómica

Usualmente θ_C toma valores entre $0,1^\circ$ y $0,5^\circ$. Por la definición de δ , con el ángulo crítico se puede obtener información sobre la densidad electrónica (ρ_e) y la densidad (ρ) del material. En el esquema presentado en la Figura 3.3, se observa que la diferencia de fase entre dos haces está dada por la relación:

$$\Delta = (AB + BC) \cdot n - AD$$

Con mayor detalle, la diferencia de fase se puede representar como:

$$\Delta = 2e \cdot \sin \theta_t \quad o \quad \Delta \approx 2e \cdot \theta_t = 2e \cdot \sqrt{\theta^2 - \theta_C^2}$$

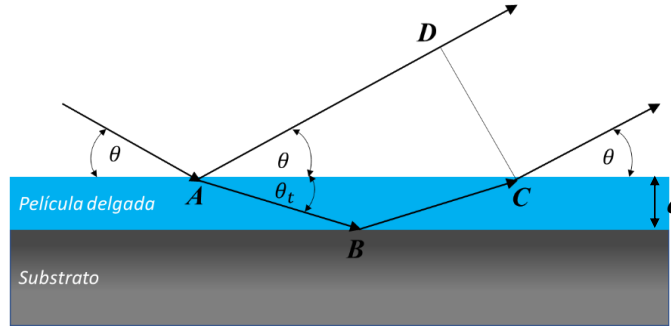


Figura 3.3: Representación esquemática de los haces reflejados y refractados para la derivación de la diferencia de fase Δ (modificado de [57]).

Teniendo en cuenta que un máximo de interferencia es observado cuando la diferencia de fase es un múltiplo entero de la longitud de onda ($\Delta = m\lambda$). Asignando m a cada máximo; el espesor (e) de una sola capa se puede evaluar directamente por las posiciones angulares de los máximos (θ_m) mediante la siguiente ecuación (que se cumple en el régimen de ángulos pequeños) [58].

$$e = \frac{\lambda}{2(\theta_m^2 - \theta_C^2)}$$

La rugosidad (σ) de la superficie se puede describir como una función gaussiana de las alturas h de los picos y valles alrededor de un nivel promedio h_0 (Figura 3.4). La intensidad de los haces reflejados cae más rápido en una superficie rugosa que en una superficie lisa modificando los coeficientes de reflexión [58, 59].

$$R(q_z) = R_F(q_z) \cdot \exp\left(-\frac{\sigma^2 q_z^2}{2}\right)$$

Donde $R_F = (4\pi r_e \rho_s)^2 / q_z^4$ es la reflectividad de Fresnel del sustrato, ρ_s es la densidad electrónica del sustrato, r_e radio del electrón, $q_z = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ el momento de transferencia.

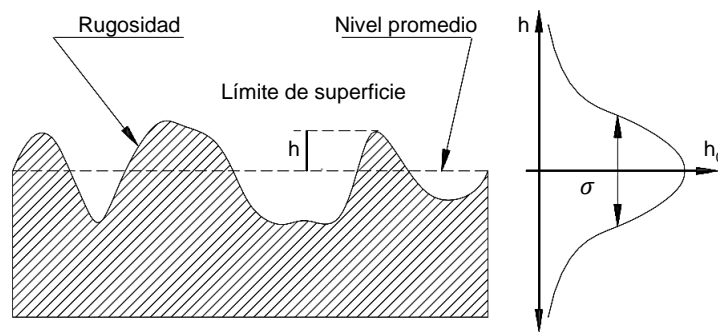


Figura 3.4: Rugosidad de superficie según Nevot. Se describe utilizando la función gaussiana y su parámetro σ [60].

Un sistema de múltiples capas se puede describir de manera similar como para una simple capa, en este caso la intensidad del haz se reduce debido a dos efectos, reflexión en interfaces y absorción en las capas individuales. Típicamente, se utiliza el método de matriz de transferencia para aproximar la reflectividad en un sistema de múltiples capas [61], para aplicar el procedimiento de una sola capa, se necesita conocer la intensidad del haz reflejado proveniente de cada capa.

Para el análisis de diagramas de reflectometría de rayos X hay que tener en cuenta los efectos que producen la densidad, espesor y rugosidad sobre la reflectividad del haz de rayos X. La Figura 3.5 (a) muestra las curvas de reflectometría de tres capas de 20 nm de espesor depositadas sobre sustratos de silicio; el ángulo crítico y la amplitud de las oscilaciones de la reflexión total provee información de la densidad de la película. También, en la Figura 3.5 (b) es notable el efecto del espesor, las oscilaciones (llamadas también franjas de Kiessing) aumentan en cantidad y disminuyen su amplitud en cuanto más espesor tenga la película. Por otro lado, en la Figura 3.5 (c) indica que la intensidad de rayos-X reflejados decrece rápidamente cuando mayor es la rugosidad superficial en la película, para ángulos mayores se observa decrecimiento de las oscilaciones, este efecto también es producido por la rugosidad en la interfaz de capas delgadas [62].

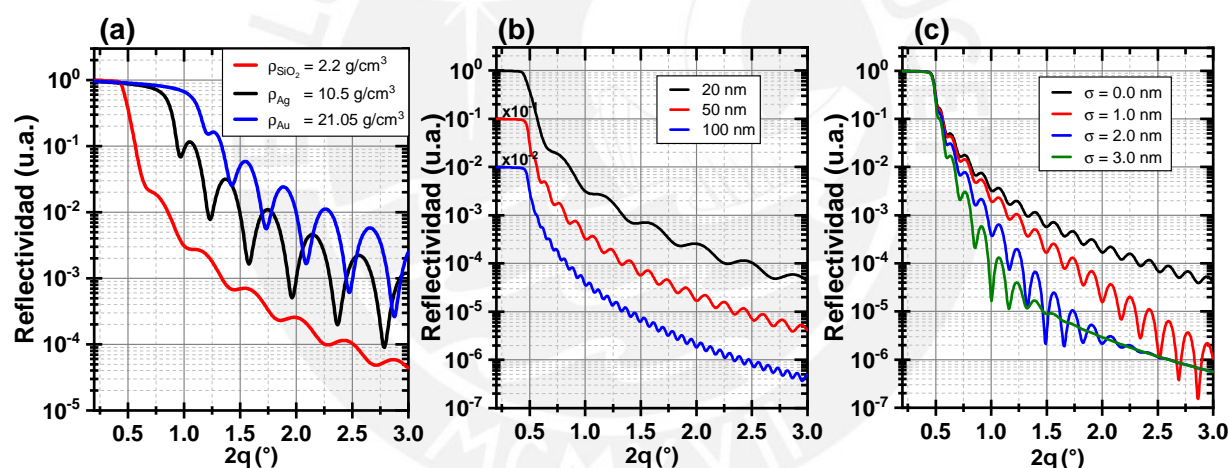


Figura 3.5: Diagramas realizados a partir de datos simulados con LEPTOS 7.0 (a) Curvas de reflectometría de SiO₂, Ag y Au (20 nm de espesor) sobre sustrato de Si. (b) Curvas de reflectometría de SiO₂ de diferentes espesores sobre sustrato de Si. (c) Curvas de reflectometría de SiO₂ de 50 nm de espesor sobre sustrato de Si para diferentes valores de rugosidad superficial [59].

3.2.2. Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS, EDX o EDXS) es una técnica muy utilizada para el análisis de la composición elemental de una muestra, que aparece como una función integrada de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Típicamente, en un SEM (la Figura 3.6 (a) muestra el esquema básico de un SEM) se utilizan electrones como sonda para la visualización de imágenes de alta resolución. Estos electrones son producidos por emisión termoiónica en un filamento de tungsteno (W) y se aceleran hacia el ánodo, pasando luego por unos lentes condensadores que enfocan el haz sobre la superficie de la muestra y las bobinas deflectoras hacen un barrido del haz sobre la superficie de la muestra punto por punto. La energía de aceleración de los electrones puede variar desde 100 eV a 30 keV [51]. La interacción del haz de electrones con la muestra produce varios efectos sobre un volumen de interacción (Figura 3.6 (b)) que resultan en un rango de señales que pueden ser detectadas independientemente, señales como: electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, catodoluminiscencia y la mayor parte de energía del haz de electrones terminará calentando la muestra.

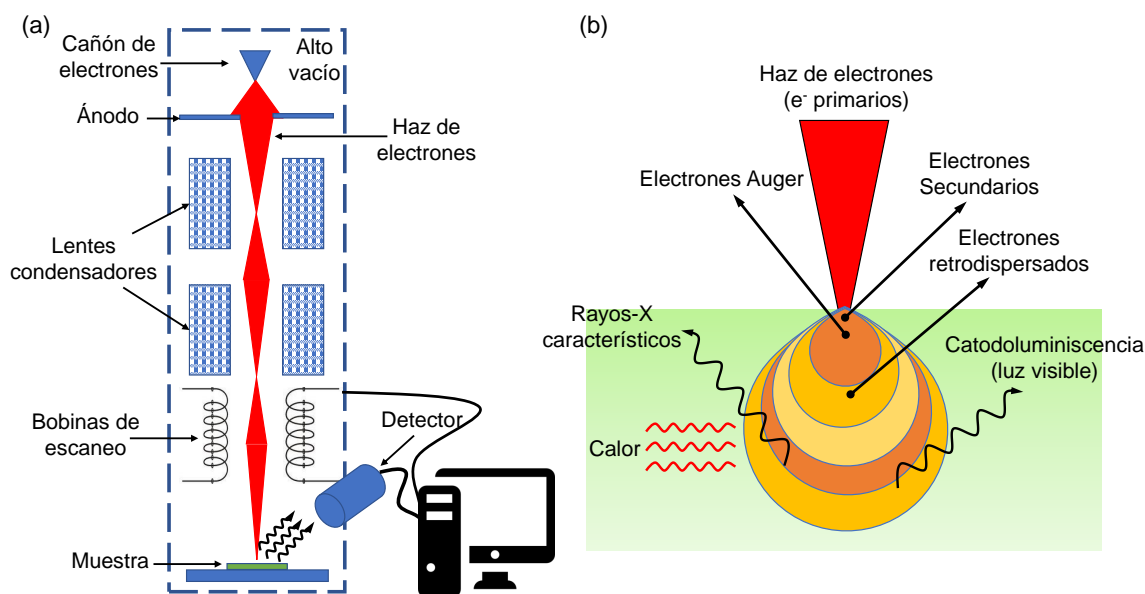


Figura 3.6: (a) Esquema básico de un típico microscopio electrónico de barrido (extraído y modificado de [51]). (b) Ilustración de los principales resultados de la interacción de un haz de electrones con una muestra.

Los electrones primarios pueden interactuar con la muestra, sometiéndose a dos tipos de dispersión: elástica e inelástica. La dispersión inelástica es la responsable de la producción de electrones secundarios, esto ocurre cuando un electrón primario colisiona con un electrón externo de los átomos de la muestra, expulsándolo con cierta energía (energías inferiores de 50 eV). Si un electrón primario interactúa con el campo eléctrico del núcleo de un átomo de la muestra, la trayectoria del electrón cambia manteniendo

constante su energía cinética y su velocidad, este proceso de dispersión elástica genera electrones retrodispersados; el electrón primario, también, puede ser dispersado inelásticamente por el núcleo del átomo de la muestra, perdiendo energía y emitir un espectro continuo de rayos X, radiación de frenado.

Los electrones primarios de energía E_0 también pueden interactuar directamente con los electrones de capas internas y de la banda de valencia o conducción de los átomos de la muestra, y perder energía E , que es transferida al electrón excitado. Cuando un electrón es expulsado de una capa atómica interna dejando una ‘vacancia’, el resultado es un ion en un estado excitado; después de un cierto tiempo el sistema se relaja y llena la vacancia con un electrón de una capa externa. Adicionalmente, ocurren procesos secundarios, la emisión de electrones Auger o rayos X característicos, que proporcionan información adicional sobre la composición química de la muestra investigada [63], estos procesos se observan en la Figura 3.7.

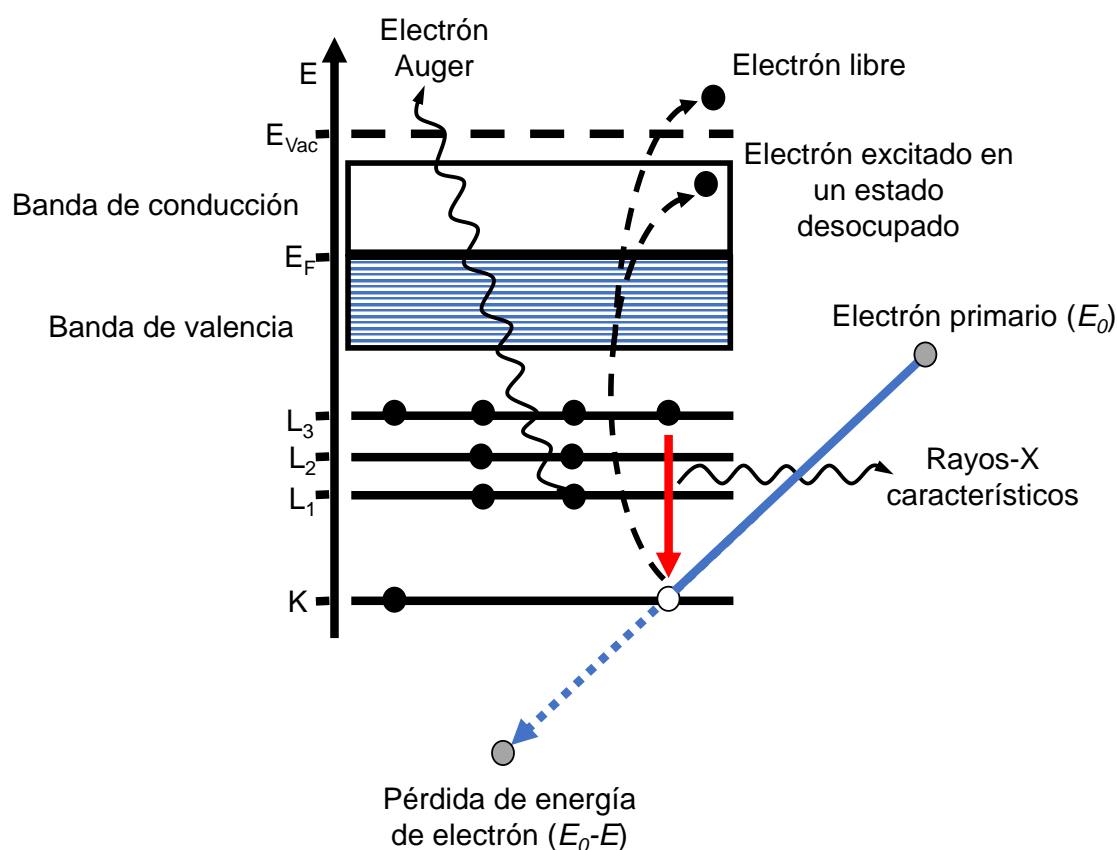


Figura 3.7: *Proceso de interacción de un electrón incidente de alta energía y un electrón de un átomo [63].*

Cada elemento químico presenta una serie de líneas de radiación característica en el espectro, que se asocia a las transiciones electrónicas que producen rayos X. Las líneas generalmente se nombran de acuerdo con la capa atómica en la que se produce la vacancia inicial y la capa atómica de la que cae un electrón para llenar esa vacancia. Por

ejemplo, si una vacancia es generada en la capa K , y el electrón que llena esa vacancia proviene de la capa adyacente L , un rayo $X K\alpha$ es emitido, y si proviene de la capa M se emite radiación $K\beta$ como se ve en la Figura 3.8. La nomenclatura se vuelve más compleja cuando la vacancia inicial se produce en capas de mayor energía [63, 64].

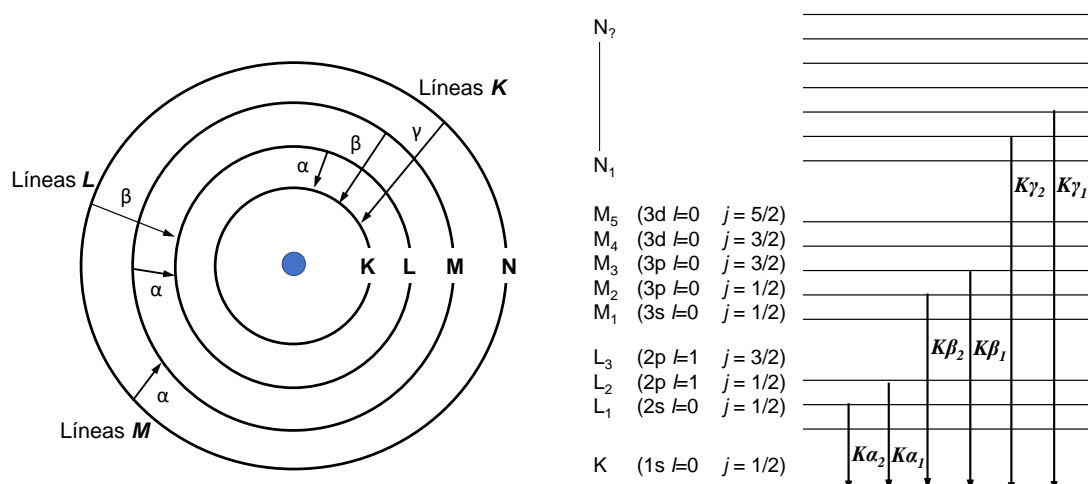


Figura 3.8: Tipos de líneas observados en los espectros de rayos X después de la ionización de un átomo. Cada capa comprende varios niveles de energía; así, las transiciones son más numerosas.

Una vez obtenido el espectro de rayos X, lo siguiente es el análisis cuantitativo de estos para conocer la concentración elemental de los materiales presentes en la muestra. Para la cuantificación de la señal característica de un elemento dentro del volumen de interacción se debe realizar la sustracción de la radiación de fondo y el conteo de las intensidades netas de los picos de rayos X característicos. Después de la sustracción del fondo, los picos de rayos X se ajustan generalmente a picos gaussianos y sus intensidades se determinan por integración. Entonces, se puede suponer que la concentración (C_{sp}) de un elemento presente en la muestra desconocida está relacionada con la concentración (C_{std}) del mismo elemento en una muestra estándar, por la relación:

$$\frac{C_{sp}}{C_{std}} = K \frac{I_{sp}}{I_{std}}$$

Donde I_{sp} y I_{std} son las intensidades de los picos de rayos X característicos de la muestra que se está analizando y de una muestra estándar, respectivamente. El factor K , guarda la contribución de tres factores corrección que deben ser considerados, estos son el factor de corrección del número atómico (Z), el factor de corrección de la absorción de rayos X (A) y el factor de corrección de la fluorescencia de rayos X (F). Típicamente, K es conocido como factor de corrección ZAF ($K = Z \times A \times F$) [63, 65].

3.2.3. Catodoluminiscencia (CL)

La emisión de luz puede ser estimulada por irradiación con luz ultravioleta (fotoluminiscencia, PL) o por bombardeo de la superficie de un material con electrones (catodoluminiscencia, CL). Cuando un material es bombardeado con un haz de electrones acelerados con un rango de energía de 100 eV a 30 keV genera electrones libres y huecos, promoviendo electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción. Cuando los electrones excitados regresan a la banda de valencia para recombinarse con los huecos pueden emitir fotones por procesos de recombinación radiativa; en este proceso, los electrones también pueden quedar atrapados temporalmente (en la escala de microsegundos) por trampas intrínsecas (defectos estructurales) o extrínsecas (impurezas, dopantes). Si la energía de recombinación se transfiere a un centro luminiscente, se produce la emisión de fotones. Todos estos procesos se pueden observar en la Figura 3.9 [65, 66].

Típicamente, los experimentos de catodoluminiscencia se llevan a cabo en un microscopio electrónico de barrido (SEM), donde la corriente del haz y el voltaje de aceleración es fácil de cambiar; la intensidad de CL es proporcional al voltaje de aceleración. Durante la interacción del haz de electrones con la muestra, la señal CL es colectada por un espejo parabólico y forma un haz de luz paralelo, este haz de luz es llevado hacia un monocromador para finalmente llegar a un dispositivo de carga acoplada (CCD), luego la señal es procesada en el computador para obtener el espectro.

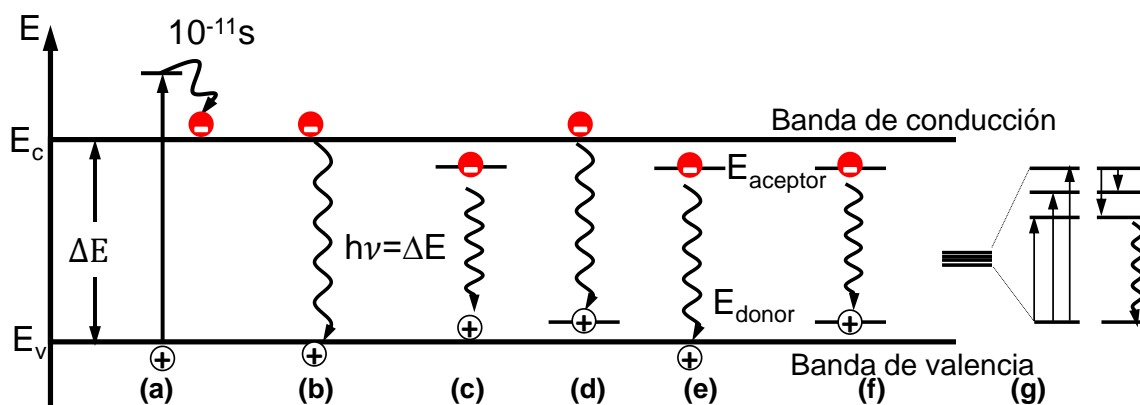


Figura 3.9: Tipos de respuesta CL debidos a procesos de recombinación en un aislante o semiconductor. (a) Excitación y termalización. (b) recombinación por transición de banda a banda, CL intrínseca; (c-f) recombinación a través de estados localizados en la banda prohibida, CL extrínseca; (g) excitación y recombinación dentro de los niveles de energía de una impureza [66, 67].

Capítulo 4

Detalles Experimentales

En este capítulo se presentan a detalle los parámetros de deposición empleados en la preparación de las muestras, así como la descripción de los tratamientos térmicos; también se presentan las configuraciones de los equipos utilizados en la caracterización de las muestras.

4.1. Deposición y tratamientos térmicos

Para la producción de las muestras, el primer paso es el proceso de oxidación térmica de los sustratos de Si (100). Esto es realizado en un horno tubular a temperatura de 1213 K durante 180 min en atmósfera de aire. Con lo cual se obtienen capas de óxido de silicio de ~ 20 nm de espesor (medido por reflectometría) cuyo fin es evitar la difusión de Tb hacia el sustrato; los sustratos tienen dimensiones de $150\text{ mm} \times 150\text{ mm} \times 1\text{ mm}$.

Bajo la técnica de pulverización catódica de radio frecuencia con magnetrones, se depositan capas individuales SiC y Tb (targets de 99.99 % de pureza) sobre los sustratos de silicio oxidados térmicamente, para obtener una estructura como la que se muestra en la Figura 4.1.



Figura 4.1: Estructura bicapa de SiC y Tb depositadas sobre sustrato de silicio oxidado térmicamente.

Los sustratos de Si fueron fijados a 7 cm de los targets en un portasustrato refrigerado por agua a 283 K. La presión base en la cámara de vacío fue menor a $4,0 \times 10^{-6}$ mbar, empleando 27 sccm de flujo constante de argón para producir plasma a una presión de trabajo de $1,0 \times 10^{-2}$ mbar. A esta presión se realiza un proceso de 15 min previo de la deposición, en el cual se remueven capas de impurezas, como capas de óxido nativo que se puedan formar sobre la superficie de los targets. La potencia aplicada al target de Tb fue 50 W durante 30 min después de ese tiempo se apagó el respectivo generador de frecuencias, y se inició la deposición de SiC a una potencia de 140 W por 300 min agregando hidrógeno al proceso a un flujo igual a 3 sccm (para saturar los enlaces libres), manteniendo la presión de trabajo. Los parámetros de deposición empleados fueron determinados a partir de experimentos previos. Estos parámetros se encuentran resumidos en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Parámetros de deposición

Target	Flujo de Ar (sccm)	Flujo de H ₂ (sccm)	Presión (mbar)	Potencia (W)	Tiempo (min)
Tb	27	-	$1,0 \times 10^{-2}$	50	30
SiC	27	3	$1,0 \times 10^{-2}$	140	300

Se analizan dos muestras M1 y M2 producidas en el mismo proceso. En cuanto a los tratamientos térmicos, se realizaron en un horno tubular. La muestra M1 fue sometida a temperatura de 1273 K en tiempos de 5, 15 y 20 min, mientras la muestra M2 es sometida a tratamientos isócronos de 15 min a temperaturas de 973 K, 1073 K y 1173 K; todos en atmósfera de argón a presión de 4×10^{-1} mbar, a fin de evitar difusión de contaminantes en las muestras (oxígeno por ejemplo). Después de cada tratamiento térmico las muestras enfriaron hasta temperatura de ambiente para realizar las caracterizaciones respectivas.

4.2. Reflectometría de rayos X

El equipo empleado para las medidas de reflectividad de rayos X es un difractómetro D8 DISCOVER de la empresa *Bruker*. El difractómetro es operado en la configuración θ/θ (Figura 4.4), el haz de rayos X es producido en una fuente de cobre (radiación Cu-K α , $\lambda=1,5406$ Å) con voltaje de aceleración 40 kV y corriente de filamento 40 mA. En el recorrido del haz se utilizan algunos elementos como: un espejo de Göebel, que paraleliza y colima el haz evitando la divergencia, y una rejilla principal (0,1 mm) para colimar el haz incidente, un cuchillo colimador (opcional), rejilla secundaria para colimar el haz reflejado hasta llegar al detector.

Para la adquisición de datos, se configura el difractómetro con ángulos de incidencia en el rango de $0,2^\circ$ - $3,0^\circ$. El tiempo de adquisición se fija en 2 segundos por paso

de $0,005^\circ$ con el detector a 0° . Una vez realizada las medidas, los dato obtenidos son procesados con el programa LEPTOS 7.0 a fin de estimar el ajuste y los valores de los parámetros: densidad, espesor de capas, rugosidad superficial e interfacial.

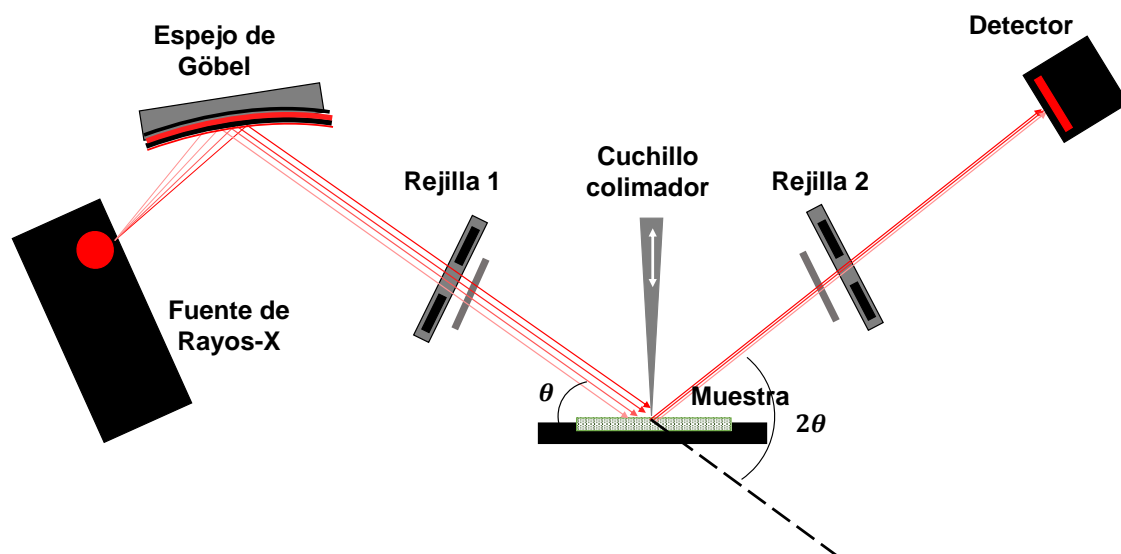


Figura 4.2: Configuración estándar del difractómetro para medidas de reflectometría de rayos-X en películas delgadas.

4.3. Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

Para las medidas de EDS se utiliza el microscopio electrónico de barrido Quanta 650. Los espectros de EDS fueron tomados variando el voltaje de aceleración del haz de electrones de 3,5 kV a 12 kV lo que genera un aumento progresivo del volumen de interacción y por lo tanto la composición elemental de Si y Tb varía con el voltaje de aceleración. La distancia de trabajo (WD) de 10 mm, tamaño de apertura (spot) 7 (para tener una referencia del diámetro de la sonda de electrones ver Tabla 4.2), tamaño de área de investigación es de $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ y el tiempo de cuantificación es de 100 s. Otro parámetro importante es la corriente de la sonda, con la cual interactúan los electrones que llegan a la superficie de la película (Tabla 4.3). Para asegurar que los experimentos se realicen en el mismo punto, se localiza el punto de análisis en el promedio de coordenadas de las 4 esquinas de la muestra, aprovechando que el microscopio permite localizar por coordenadas un punto sobre la muestra.

Obtenidos los espectros de EDS, se procede a la sustracción de fondo utilizando el programa *TEAMTMEDS* y la concentración elemental es determinada por el método de cuantificación *ZAF*, con ésto se construyen curvas de concentración atómica versus voltaje de aceleración.

Tabla 4.2: Tabla de valores del diámetro de la sonda de electrones para cada spot y voltaje de aceleración (datos otorgados por el proveedor - *Thermo Fisher Scientific*).

V_{acc} (kV)	Spot 1 (nm)	Spot 2 (nm)	Spot 3 (nm)	Spot 4 (nm)	Spot 5 (nm)	Spot 6 (nm)	Spot 7 (nm)
0.5	133.5	152.3	211.3	361	687.8	1357.9	2707
1	74.8	101.7	171.3	324.5	639.6	1274.4	2546.5
2	42.4	64.6	166.9	227.2	451.1	900.6	1800.4
4	24.1	39.4	73.8	145	288.7	576.7	1153.1
10	14.7	27	52.6	104.6	209	417.8	835.4
20	11.3	21.7	42.8	85.3	170.6	341.1	682.1
30	9.8	19	37.6	75.1	150	300	600

Tabla 4.3: Tabla de valores de la corriente de la sonda de electrones para cada spot y voltaje de aceleración (datos otorgados por el proveedor - *Thermo Fisher Scientific*).

V_{acc} (kV)	Spot 1 (pA)	Spot 2 (pA)	Spot 3 (pA)	Spot 4 (pA)	Spot 5 (pA)	Spot 6 (pA)	Spot 7 (pA)
0.5	2.2	9	35	141	563	2253	9011
1	3.9	16	62	250	998	3994	15974
2	3.9	16	62	250	998	3994	15974
4	3.2	13	51	205	819	3277	13107
10	4.2	17	67	269	1075	4301	17203
20	5.6	22	90	358	1434	5734	22938
30	6.5	26	104	416	1664	6656	26624

Para determinar el volumen de interacción se utiliza CASINO¹ v 2.51 [68], un programa diseñado para simular trayectorias de electrones usando el método de simulación de Monte Carlo para representar las condiciones utilizadas en el análisis de muestras en un microscopio electrónico de barrido (SEM). La Figura 4.4 muestra la simulación para un haz de 200 electrones a un voltaje de aceleración de 5 kV, ángulo de detección 35 °, en una estructura con las características de las muestras analizadas donde los contornos de colores representan los perfiles de pérdida de energía de los electrones primarios e indican que porcentaje de energía del haz se deposita fuera del contorno. Básicamente, el contorno de energía del 5 % es utilizado para definir el volumen de interacción del haz de electrones, donde el 95 % de la energía es absorbida dentro del contorno [69]; con base en esto se define el radio del volumen de interacción (R_i), con el cual se construyen curvas de concentración atómica versus radio del volumen de interacción.

¹Acrónimo derivado de las palabras en inglés: *monte Carlo Simulation of electron trajectory in solids*.

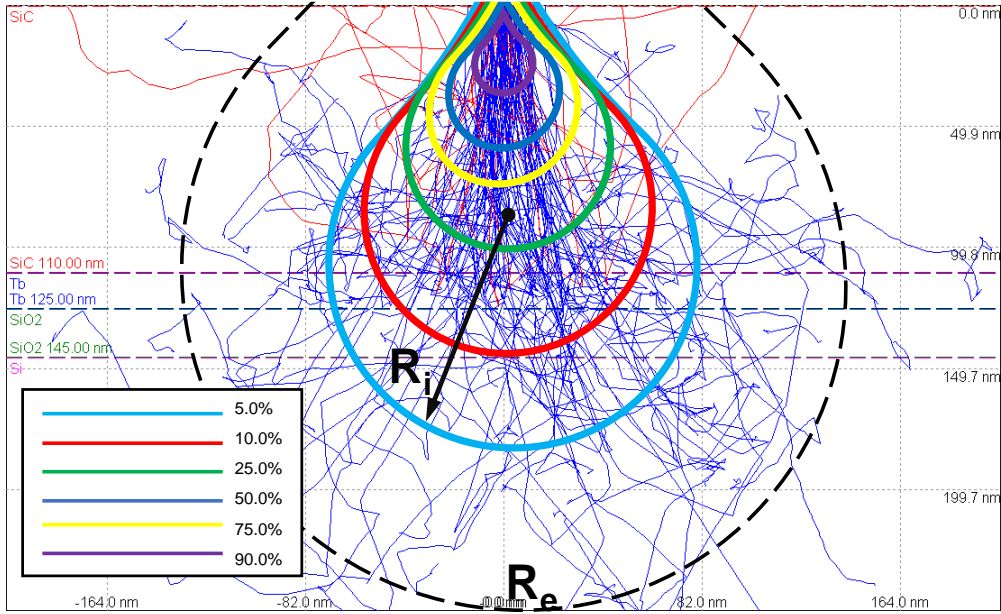


Figura 4.3: Simulación en CASINO del volumen de interacción de un haz de electrones de 5 kV en la muestra. Las líneas azules representan la trayectoria de los electrones primarios, mientras que las líneas rojas indican la trayectoria de los electrones retrodispersados. Los contornos de colores representan los perfiles de pérdida de energía del haz de electrones primarios, en tanto que la línea discontinua indica el rango de acción de los electrones (R_e) y R_i representa el radio del volumen de interacción .

4.4. Catodoluminiscencia

Para el estudio de catodoluminiscencia, los espectros fueron adquiridos con la extensión *H-CLUE-p* de HORIBA, adjunto al microscopio electrónico de barrido Quanta 650, manejado por el software *Labspec 6* y configurado para registrar los espectros de emisión en el rango de 400 nm a 700 nm, la distancia de trabajo (WD) es fijada en 14,3 mm, el tamaño de apertura (spot) 7, tamaño de área de investigación de $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. El voltaje de aceleración fue variado desde 3 kV hasta 15 kV, para observar el cambio en la intensidad de emisión con el voltaje (en la Tabla 4.4 se presenta el radio de interacción calculado con CASINO, para diferentes voltajes de aceleración).

Tabla 4.4: Radio del volumen de interacción R_i calculado con CASINO, para diferentes voltajes de aceleración.

Vacc (kV)	3.5	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10	11
R_i (nm)	97	120	150	221	274	349	394	494	607

La intensidad de emisión de la tierra rara se calculó tomando el área bajo la curva de su espectro característico (A1 en la Figura 4.4) después de haber sustraído la contribución de la matriz (A2 en la Figura 4.4).

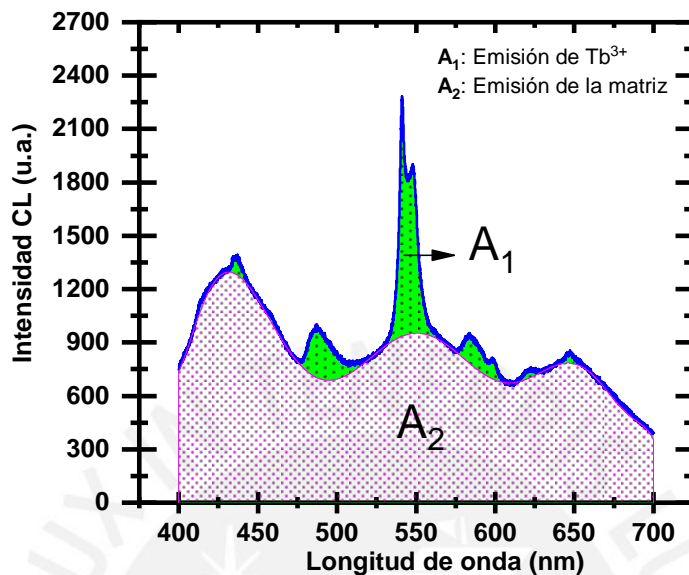


Figura 4.4: Espectro de emisión de luminiscencia de la muestra M1, medido por catodoluminiscencia con voltaje de aceleración $V_{acc} = 8kV$, en el rango de 400 nm a 700 nm. En este espectro se señalan las emisiones correspondientes a la matriz (A2) y al terbio (A1).

Capítulo 5

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los grupos de muestras M1 y M2, la interpretación y discusión de los datos obtenidos. Se muestra el cálculo del coeficiente de difusión a partir de los datos de EDS. Además, se obtiene la energía de activación para la difusión y la luminiscencia.

5.1. Análisis morfológico

Mediante la técnica de reflectometría de rayos X se obtienen los valores de espesor (e), densidad (ρ) y rugosidad (σ) de cada una de las capas de la estructura producida (ver Figura 4.1). Para la muestra sin tratamiento térmico, la curva experimental de reflectometría es comparada con una curva simulada (simulación de capas abruptas) obteniendo un ajuste óptimo como se puede observar en la Figura 5.1 y los parámetros de ajuste son presentados en la Tabla 5.1.

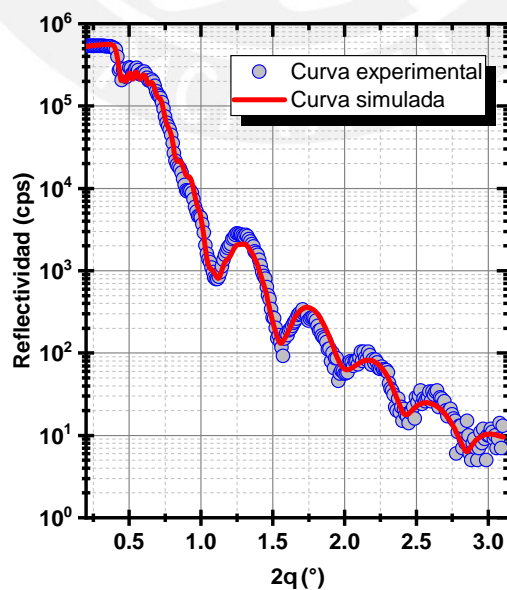


Figura 5.1: Comparación de las curvas experimental y simulada de reflectometría de rayos X para la muestra antes de ser sometida a tratamientos térmicos ($\chi^2=0.0097918$).

Tabla 5.1: Parámetros de ajuste: Espesor (e), densidad (ρ) y rugosidad (σ) de la muestra M1 sin tratamientos térmicos.

Capa	Espesor (nm)		Rugosidad (nm)		Densidad (g/cm^3)		
	e	$\pm e$	σ	$\pm\sigma$	ρ	$\pm\rho$	Ref.
a-SiC	106.6	0.4	3.0	0.2	2.04	0.02	2.20 [4]
Tb	15.9	0.2	2.1	0.1	8.59	0.07	8.30 [6]
SiO _x	20.2	0.4	3.2	0.2	1.60	0.26	2.20 [70]
Si (sustrato)	–	–	1.4	0.1	2.33	–	–

En la Figura 5.2 se muestra el comportamiento del espesor, densidad y rugosidad de cada una de las capas, donde son visibles los cambios después de cada tratamiento térmico a 1273 K. El espesor de la capa de a-SiC tiende a decrecer mientras que la densidad tiende a aumentar con el tiempo de exposición al tratamiento térmico, esto indicaría que se produce una densificación relacionada con la relajación estructural [71], en tanto la rugosidad superficial no presenta mayores cambios.

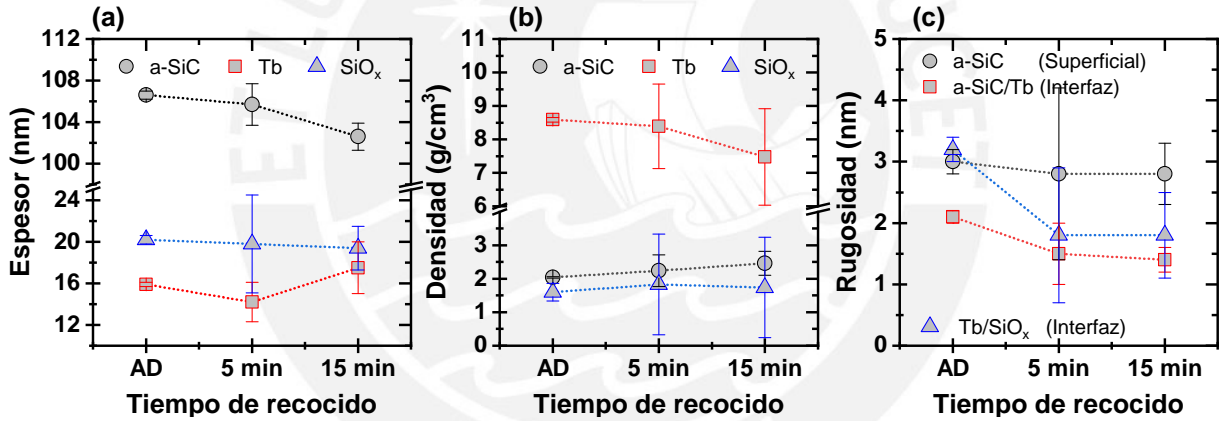


Figura 5.2: Evolución de (a) espesor, (b) densidad y (c) rugosidad de las capas con los tratamientos térmicos a 1273 K en la muestra M1 (para ver los valores de estos parámetros ir al Apéndice A).

En cuanto a la rugosidad de la interfaz a-SiC/Tb, se obtuvo 2,1 nm, esto puede sugerir que se ha generado una región de dopaje a-SiC:Tb durante el proceso de deposición; esto también puede ocurrir en la interfaz Tb/SiO_x. Después de los tratamientos térmicos, es probable que los materiales están de alguna manera mezclados sin formar nuevas fases. Entonces, tenemos difusión de Tb hacia SiC y hacia el SiO_x. El Tb (radio atómico = 1.77Å) es más grande que el Si (radio atómico = 1.32Å) y/o C (radio atómico = 0.914Å) entonces la red que se forma incluyendo Tb tendría que ser más densa, lo mismo parece ocurrir con el SiO_x. Por eso la capa de Tb baja en densidad ya que está ingresando Si, O y C hacia la capa de Tb.

Después de los tratamientos térmicos, para la curva simulada de XRR se consideró la transición entre capas para realizar las curvas de ajuste en el programa LEPTOS;

resultando que la calidad de los ajustes de reflectometría no es tan buena como el que se obtuvo para las muestras sin tratamiento térmico (ver Figura 5.3 y comparar χ^2 de la Figura 5.1), esto también hace suponer que habría difusión de Tb y que en las regiones entre las capas se mezclan los elementos, y estas regiones adquieren constantes ópticas para los rayos X (por ejemplo factores de dispersión atómicos) que difieren de las capas de SiC, Tb o SiO_x puras [72, 73], ocasionando que la rugosidad en las interfaces a-SiC/Tb y SiO_x/Tb disminuya.

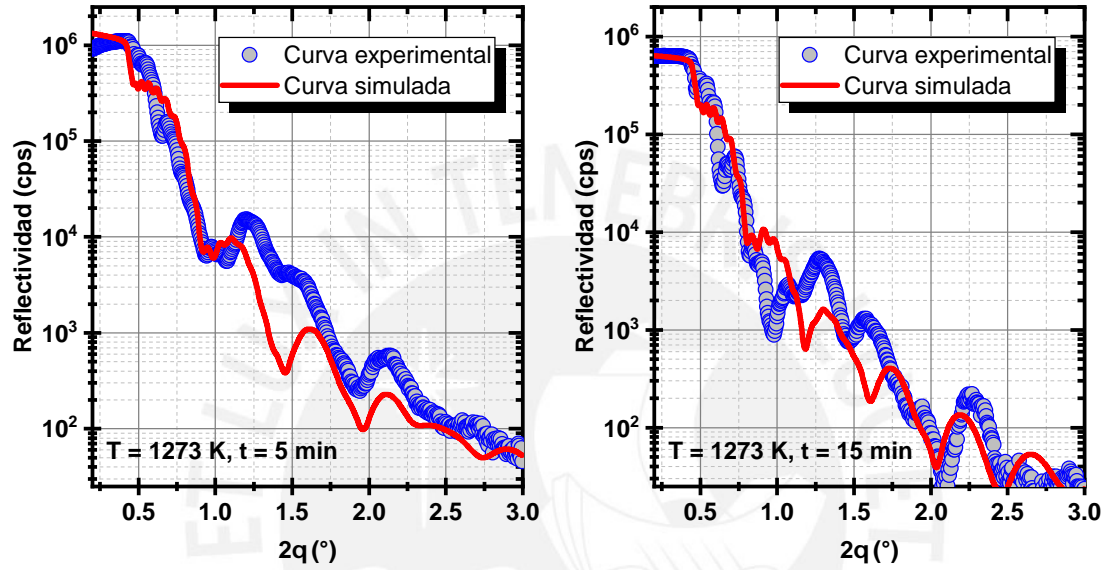


Figura 5.3: Curvas de reflectividad correspondientes a la muestra M1 después de cada tratamiento térmico, con $\chi^2 = 0,28607$ y $\chi^2 = 0,10799$ respectivamente. Las temperaturas y el tiempo señalado corresponden a las condiciones del tratamiento térmico.

Los valores de espesor, densidad y rugosidad correspondientes a la muestra M2 sin tratamiento térmico y la curva de ajuste se presenta en la Tabla 5.2 y Figura 5.4. Resalta la diferencia entre los espesores de las capas de la muestra M1 y M2, esta diferencia es debido a que durante el proceso de deposición la muestra M2 estaba más cerca al target de Tb y distanciada del target de SiC (caso contrario para la muestra M1).

Tabla 5.2: Parámetros de ajuste: Espesor (e), densidad (ρ) y rugosidad (σ) de la muestra M2 sin tratamientos térmicos.

Capa	Espesor (nm)		Rugosidad (nm)		Densidad (g/cm^3)	
	e	$\pm e$	σ	$\pm\sigma$	ρ	$\pm\rho$
a-SiC	56.0	0.6	2.1	0.2	2.02	0.01
Tb	40	0.4	2.1	0.2	5.6	0.1
SiO _x	16.8	2.0	1.4	0.7	1.65	0.26
Si (sustrato)	–	–	1.4	0.1	2.33	–

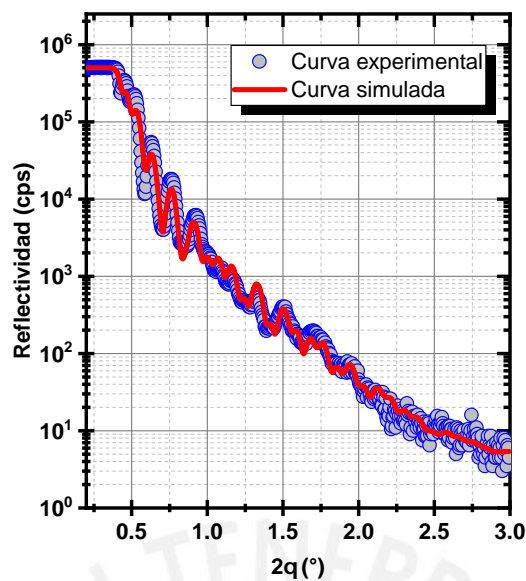


Figura 5.4: Curvas de reflectividad correspondientes a la muestra M2 sin tratamiento térmico ($\chi^2 = 0,020471$).

Para el ajuste de las curvas de XRR en la muestra M2 después de los tratamientos térmicos 5.5), el algoritmo de Bruker no da más calidad de ajuste y el desarrollo de un modelo adecuado no es parte de este trabajo. Sin embargo, se puede considerar que los efectos de temperatura en las regiones entre capas son similares que en la muestra M1.

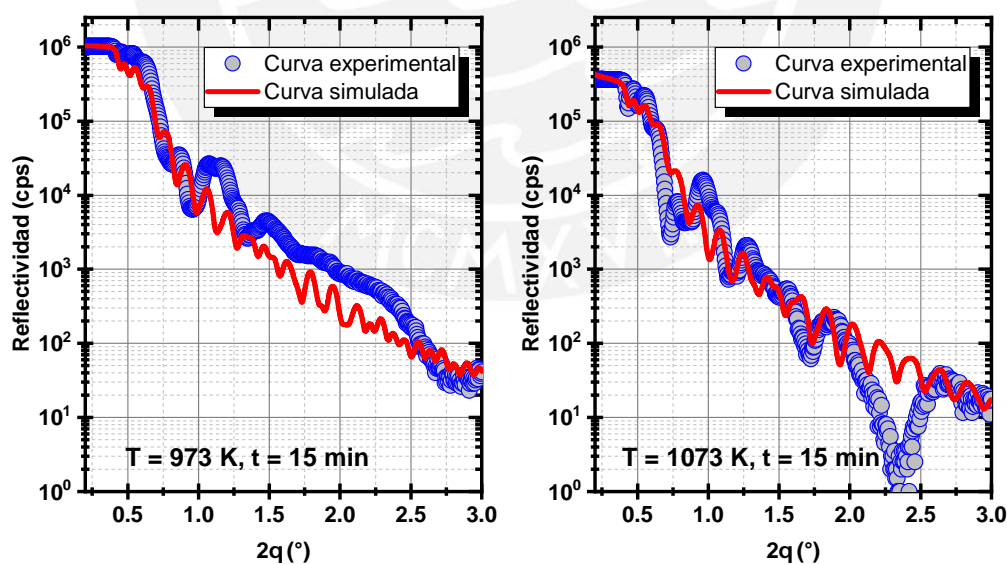


Figura 5.5: Curvas de reflectividad correspondientes a la muestra M2 después de cada tratamiento térmico, con $\chi^2 = 0,31291$ y $\chi^2 = 0,23134$ respectivamente. Las temperaturas y el tiempo señalado corresponden a las condiciones del tratamiento térmico.

5.2. Análisis de la composición elemental

En la Figura 5.6 se presenta un espectro de EDS correspondiente a la muestra M1 (sin tratamiento térmico), en donde se pueden apreciar algunos picos correspondientes a las energías características de los elementos presentes en la muestra: carbono ($C_{K\alpha} = 0,277$), oxígeno ($O_{K\alpha} = 0,525$), terbio ($Tb_{M\alpha} = 1,240$) y silicio ($Si_{K\alpha} = 1,740$) [74].

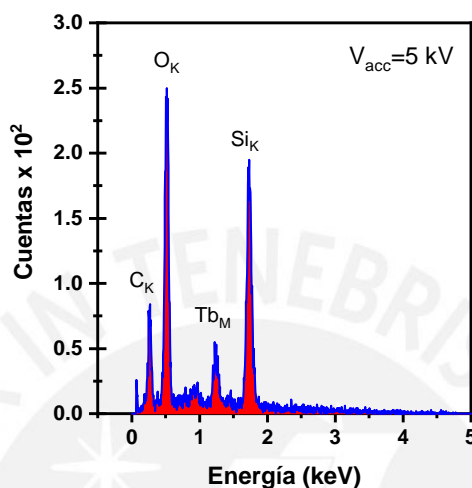


Figura 5.6: Espectro de EDS, tomado con 5 kV de voltaje de aceleración donde se muestran las principales líneas de rayos X característicos de los materiales presentes en la muestra.

La composición elemental en las muestras M1 y M2 fue tomada variando el voltaje de aceleración de electrones en el SEM, hay que recordar que variando el voltaje de aceleración también cambia el volumen de interacción. Entonces, en la Figura 5.7 se observa la variación de la composición elemental con el radio del volumen de interacción.

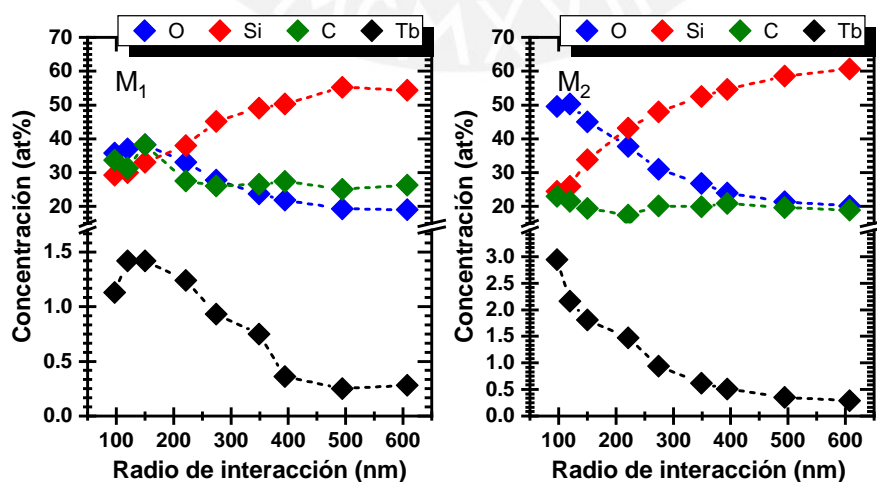


Figura 5.7: Variación de la composición elemental con el aumento del radio del volumen de interacción en las muestras M1 y M2 sin tratamiento térmico.

Para la muestra M1 se observa que las cantidades de O, Si y C son similares en los tres primeros puntos, correspondientes a 3,5 kV hasta 5 kV, debido a que con esos voltajes aún no se ha penetrado la muestra en su gran mayoría, por lo tanto la mayor cantidad de las cuentas de silicio provienen de la capa de SiC, después de ese voltaje la cantidad de silicio aumenta progresivamente y la cantidad de los otros elementos tiende a disminuir, debido a que conforme se aumenta el voltaje de aceleración también aumenta el volumen de interacción encerrando mayor cantidad de silicio. En cuanto a la muestra M2, la cantidad de oxígeno es mayor que en la muestra M1. Esto es debido a que durante el proceso de producción, la muestra M2 fue posicionada en una zona propensa a la contaminación por oxígeno. En el Apéndice B se pueden encontrar los valores de las concentraciones de las muestras.

5.3. Análisis de la difusión

El cálculo de la concentración elemental con la técnica de EDS, se realiza a partir de los rayos X característicos que provienen de un volumen de interacción, el cual varía con el voltaje de aceleración de los electrones. Como referencia se toma el radio del volumen de interacción (R_i) para estimar de qué profundidad puede llegar la señal de Tb (más detalles en la sección 4.3). Comparando los resultados, se ha encontrado que la concentración de Tb cambia con la temperatura para un determinado voltaje de aceleración, esto sería evidencia para afirmar que ocurre difusión de Tb hacia las capas de a-SiC y SiO_x, teniendo en cuenta que el SiC sublima a ~ 3100 K y que el punto de fusión del óxido de silicio SiO₂ es a 1986 K la difusión es mucho más rápida hacia el SiO_x; además, la capa de óxido crecida térmicamente puede presentar características como defectos que faciliten la difusión.

En la Figura 5.8 se presenta la variación de la concentración de Tb con el radio del volumen de interacción para diferentes temperaturas de recocido térmico. El ajuste de los datos a una función gaussiana se realiza con base en la teoría descrita en la sección 2.3, utilizando la solución de la ecuación de difusión para una estructura tipo *sándwich*.

$$C_{Tb}(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt}\right) + C_0 \quad (5.1)$$

Considerando $t = 900$ segundos como el tiempo de recocido y $C_0 = 0,33$ (concentración mínima promedio), en la Tabla 5.3 se presentan los parámetros de ajuste obtenidos de la ecuación 5.1 y también los valores del coeficiente de difusividad de Tb en Si y de Eu en SiC con fines comparativos.

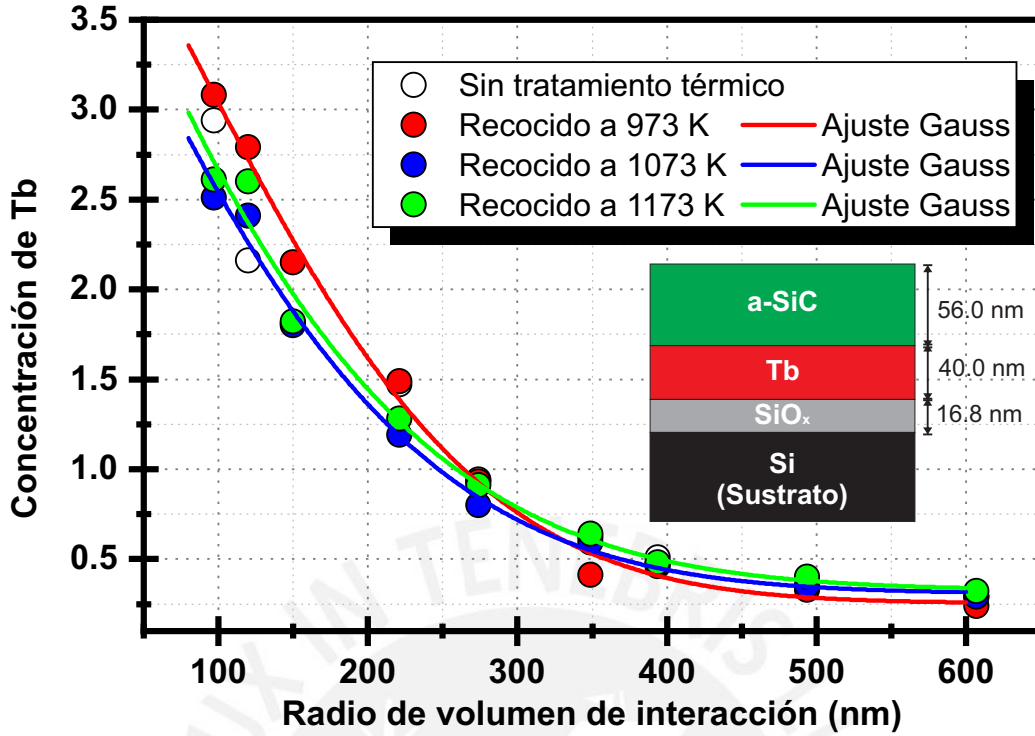


Figura 5.8: Curvas de concentración de Tb versus radio de volumen de interacción en la muestra M2, las líneas sólidas representan el ajuste a una función gaussiana.

Tabla 5.3: Coeficientes de difusión de Tb a diferentes temperaturas de recocido obtenidas con el ajuste a la función gaussiana.

Sistema	Temperatura (K)	D (cm^2s^{-1})	Ref.
Tb-SiO _x	973	$(1,97 \pm 1,27) \times 10^{-13}$	este trabajo
	1073	$(2,89 \pm 1,93) \times 10^{-13}$	
	1173	$(3,66 \pm 1,54) \times 10^{-13}$	
	1273	$(3,68 \pm 1,10) \times 10^{-13}$	
Eu-SiC	1373; 1423;	$6,8 \times 10^{-18}$; $3,4 \times 10^{-16}$;	[41]
	1473; 1573.	$1,4 \times 10^{-16}$; $2,6 \times 10^{-15}$	
Tb-Si	1 373; 1423;	$4,13 \times 10^{-14}$; $1,0 \times 10^{-13}$;	[47]
	1473; 1523.	$2,42 \times 10^{-13}$; $5,87 \times 10^{-13}$	

El valor de la difusividad a 1273 K fue calculado a partir de la curva de concentración de la muestra M1. Con el fin de comparar el resultado obtenido, se realizó un segundo ajuste de las curvas, está vez utilizando la solución de la ecuación de Fick para la difusión de estado no estacionario en una dimensión.

$$C_{Tb}(x) = M \operatorname{erfc} \left(\frac{x - x_0}{\sqrt{4Dt}} \right) + C_0 \quad (5.2)$$

Los parámetros mostrados en la Tabla 5.4 son obtenidos mediante el ajuste realizado con la ecuación 5.2.

Tabla 5.4: Coeficientes de difusión de Tb a diferentes temperaturas de recocido obtenidas con los ajustes de una función gaussiana y con la función error complementaria.

Temperatura (K)	D (cm^2s^{-1})	D (cm^2s^{-1})
	Gauss	Erfc
973	$(1,97 \pm 1,27) \times 10^{-13}$	$(1,46 \pm 1,03) \times 10^{-13}$
1073	$(2,89 \pm 1,93) \times 10^{-13}$	$(2,51 \pm 1,00) \times 10^{-13}$
1173	$(3,66 \pm 1,54) \times 10^{-13}$	$(3,20 \pm 1,53) \times 10^{-13}$
1273	$(3,68 \pm 1,10) \times 10^{-13}$	$(3,20 \pm 1,40) \times 10^{-13}$

Los valores obtenidos para el coeficiente de difusividad mediante los dos ajustes son similares y están comprendidos en el rango de $10^{-13} - 10^{-12} cm^2s^{-1}$. Ambos son mostrados en un gráfico de Arrhenius (Figura 5.9), con el propósito de ser comparados con valores reportados, se incluye en el gráfico los coeficientes de difusividad del Tb en Si y de Eu en SiC. Los valores obtenidos por el ajuste gaussiano responden a la relación de Arrhenius, los parámetros de difusión (D_0 y Q) encontrados son mostrados en la Tabla 5.5.

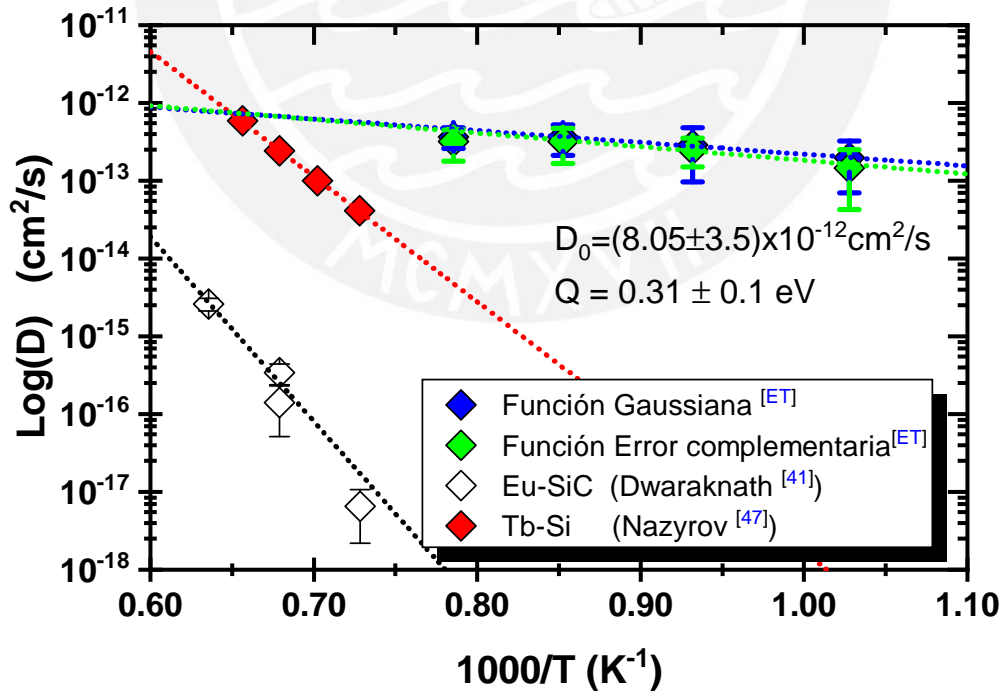


Figura 5.9: Gráfico de Arrhenius, se muestran los valores de los coeficientes de difusión obtenidos en este trabajo y se compara con los coeficientes de difusión de Tb en Si, y Eu en SiC.

Tabla 5.5: Parámetros Q y D_0 para la difusión a de Tb en SiO_x .

Sistema	D_0 (cm^2s^{-1})	Q (eV)	Ref.
Tb- SiO_x	8.5×10^{-12}	0.3	este trabajo
Eu-SiC	12×10^{-10}	5.5	[41]
Tb-Si	5×10^{-2}	3.3	[47]

En cuanto, el valor obtenido para la energía de activación es menor que los reportados en las referencias para la difusión de tierras raras en silicio. Los parámetros de difusión encontrados (D_0 y Q) pueden estar sujetos a fuentes de error. La principal fuente de error es haber considerado el radio del volumen de interacción para el cálculo. Se debe tener en cuenta que no todos los rayos X característicos generados en un volumen de interacción llegan a ser detectados, un porcentaje de ellos es absorbido en el interior del material.

Para reducir efectos de profundidad, es mejor considerar la profundidad en la cual se tiene la máxima intensidad de rayos X característicos emitidos. Esto se puede lograr utilizando el programa CASINO. Con el programa es posible simular la intensidad de rayos X con respecto a la profundidad de la muestra analizada. Como ejemplo en la Figura 5.10 se muestra la intensidad de rayos X emitidos por cada elemento presente en la muestra (sin considerar los absorbidos). La distribución de los rayos X emitidos corresponde a una distribución gaussiana. Entonces, realizando una deconvolución se toma como referencia el punto de mayor intensidad.

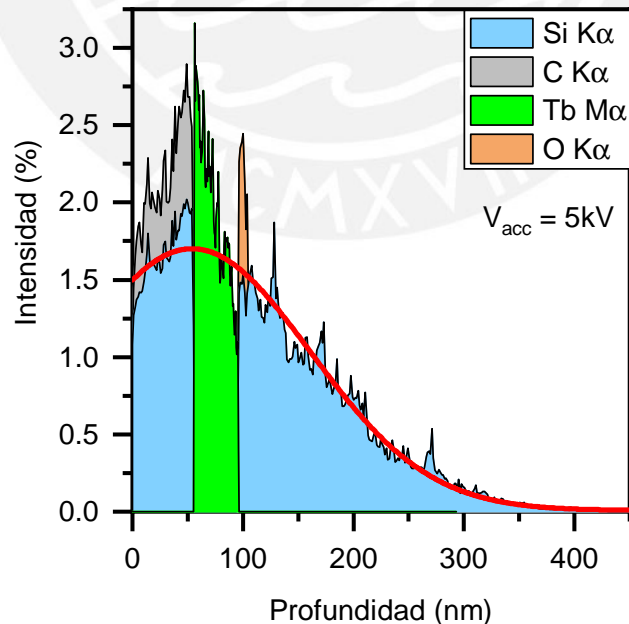


Figura 5.10: Distribución de los rayos X característicos emitidos por los elementos presentes en la muestra. La línea roja representa la deconvolución de la intensidad (simulación con 5 kV de voltaje de aceleración).

El procedimiento descrito para la Figura 5.10 es igualmente realizado para los voltajes desde 3 kV hasta 11 kV y a partir de esto se realizan nuevos perfiles de concentración versus profundidad, los cuales son mostrados en la Figura 5.11. El ajuste es realizado con la ecuación 5.2

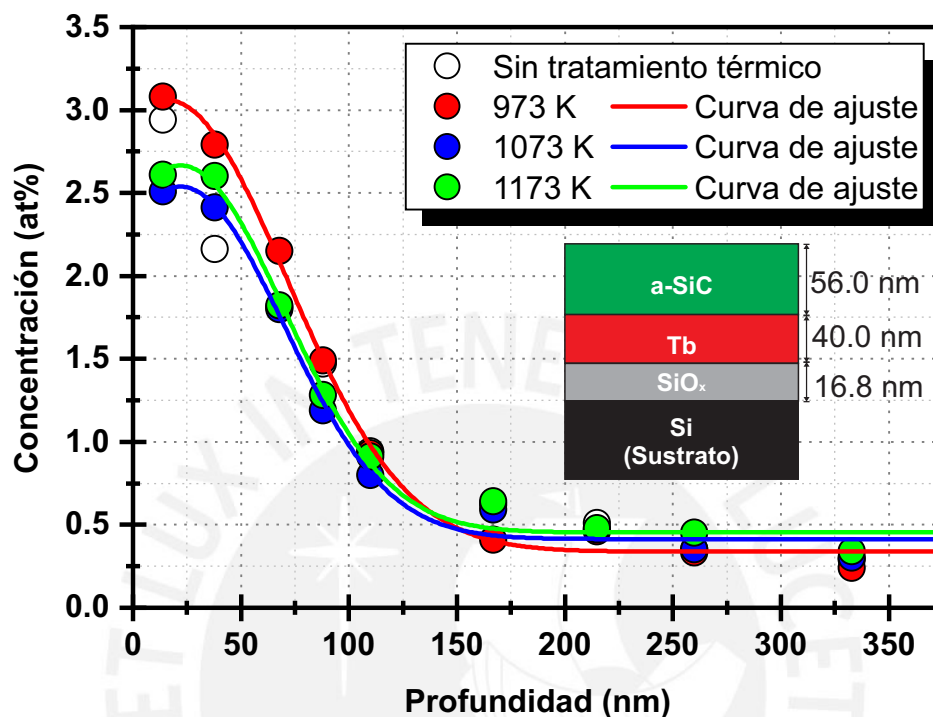


Figura 5.11: Perfil de concentraciones de terbio versus profundidad.

El mejor ajuste obtenido para los coeficientes de difusión de Tb encontrados con el segundo método, son mostrados en la Tabla 5.6. La desviación es producto de la dispersión de los datos sobre el ajuste.

Tabla 5.6: Coeficientes de difusión de Tb para diferentes temperaturas de recocido.

Sistema	Temperatura (K)	D ($cm^2 s^{-1}$)	Ref.
Tb-SiO _x	973	$(8,55 \pm 1,12) \times 10^{-12}$	este trabajo
	1073	$(3,10 \pm 1,10) \times 10^{-11}$	
	1173	$(3,08 \pm 0,87) \times 10^{-11}$	
	1273	$(1,52 \pm 0,25) \times 10^{-10}$	
Eu-SiC	1373; 1423;	$6,8 \times 10^{-18}$; $3,4 \times 10^{-16}$;	[41]
	1473; 1523.	$1,4 \times 10^{-16}$; $2,6 \times 10^{-15}$	
Tb-Si	1 373; 1423;	$4,13 \times 10^{-14}$; $1,0 \times 10^{-13}$;	[47]
	1473; 1523.	$2,42 \times 10^{-13}$; $5,87 \times 10^{-13}$	

Comparando el radio atómico de los elementos presentes en la estructura analizada: Tb (radio atómico = 1.77Å), Si (radio atómico = 1.32Å), C (radio atómico = 0.914Å) y O (radio atómico = 0.65Å); es dable pensar que la difusión hacia el SiC es más lenta que hacia el SiO_x. Teniendo en cuenta que la temperatura de sublimación del SiC es 3100 K y el punto de fusión del óxido de silicio SiO₂ es 1986 K, además que el tiempo de recocido es 900 segundos, la difusión es mucho más rápida hacia el SiO_x. Punto adicional a eso, la capa de óxido crecido térmicamente puede tener defectos estructurales que facilitan la difusión. Por lo tanto, se considera que los coeficientes de difusión encontrados corresponden a la difusión del Tb en SiO_x.

La Figura 5.12 muestra los coeficientes de difusión de la Tabla 5.6 con los ajustes de Arrhenius, utilizados para extraer los parámetros de difusión (D_0 y Q). La dispersión en los datos sobre el ajuste genera el error en el prefactor D_0 y la energía de activación Q .

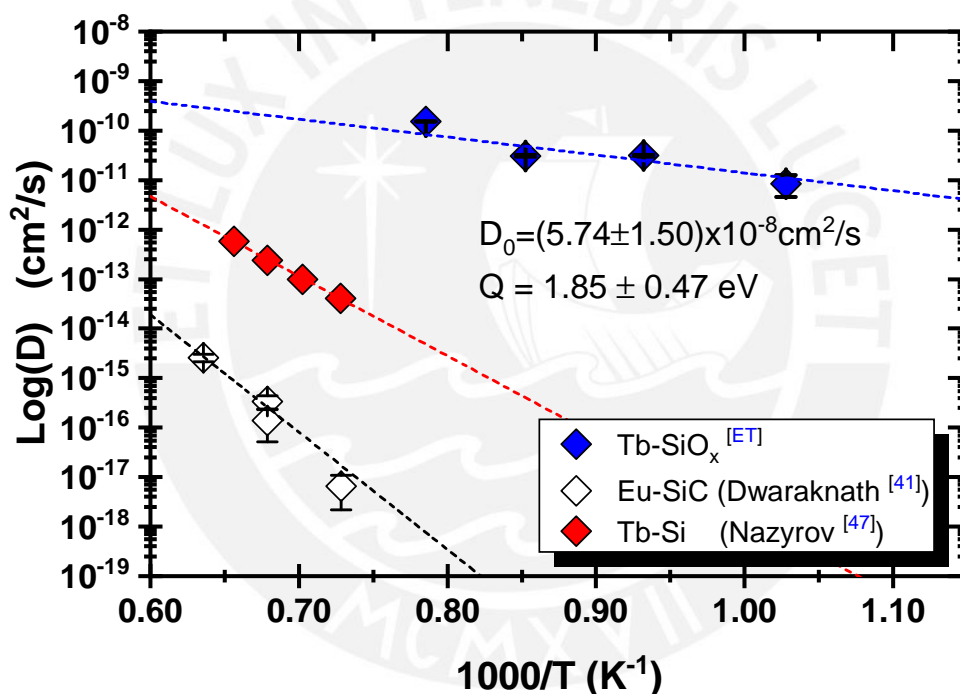


Figura 5.12: Gráfico de Arrhenius para la difusión de Tb en SiO_x, Tb en Si, y Eu en SiC.

En la Tabla 5.7 se presentan los valores encontrados para Q y D_0 . En comparación con los valores de las referencias, los valores encontrados con la segunda método se aproximan más a describir el comportamiento difusivo del Tb.

Tabla 5.7: Energía de activación (Q) y pre-factor (D_0) para la difusión a de Tb en SiO_x.

Sistema	D_0 (cm ² s ⁻¹)	Q (eV)	Ref.
Tb-SiO _x	5.74×10^{-8}	1.85	este trabajo
Eu-SiC	12×10^{-10}	5.5	[41]
Tb-Si	5×10^{-2}	3.3	[47]

5.4. Análisis de luminiscencia

En el estudio de la luminiscencia de las muestras, se analiza el efecto del tratamiento térmico en la intensidad de emisión. En la Figura 5.7 se observa el espectro CL característico del Tb^{3+} , de la muestra M1 sin tratamientos térmicos. Con voltaje de aceleración 8 kV se observan bandas que se originan a partir de transiciones radiativas: ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ (415 nm), ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$ (435 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (485 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (545 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (585 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (620 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$ (650 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$ (665 nm) y por último ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$ (685 nm). Esas transiciones también son observadas en iones de Tb^{3+} incrustados en matrices de óxido de silicio, oxynitruro de silicio, carburo de silicio y nitruro de aluminio [12, 75, 76].

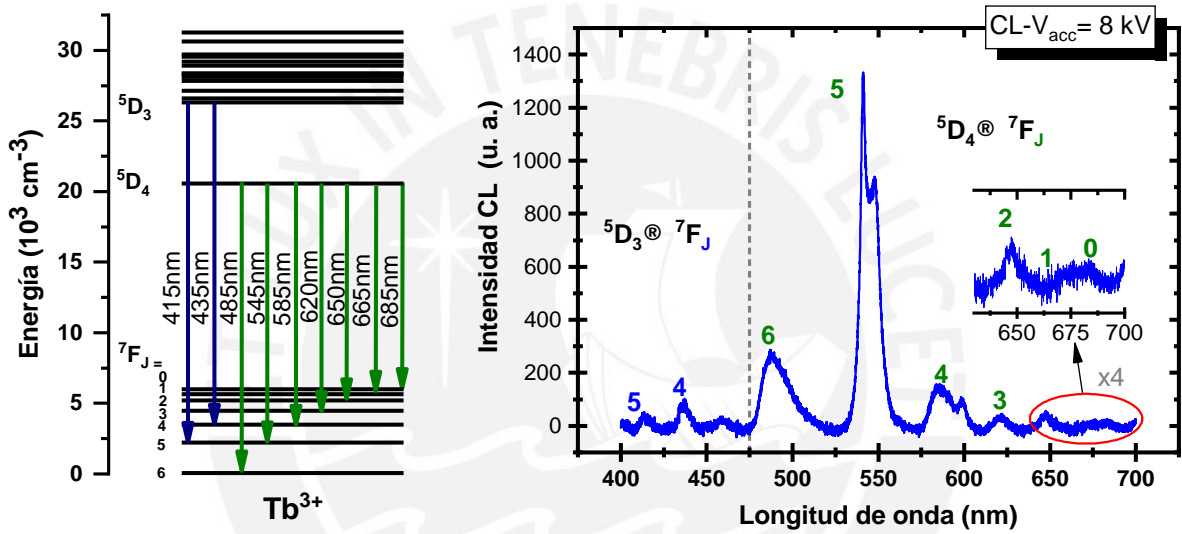


Figura 5.13: Espectro de emisión característico correspondiente al Tb^{3+} en la muestra M1 sin tratamiento térmico, medido por catodoluminiscencia con voltaje de aceleración $V_{acc} = 8kV$, en el rango de 400 nm a 700 nm.

Para que se produzca luminiscencia de los iones de TRs, estos deben estar incrustados en una matriz. En la estructura investigada, existe la probabilidad de generar dos regiones de dopaje en las interfaces a-SiC/Tb y Tb/SiO_x. Sin embargo, la señal luminiscente detectada proviene de la interfaz a-SiC/Tb; debido a que la energía emisión del Tb está alrededor de 2,27 eV y el a-SiC es transparente para esas energías por su ancho de banda. Por otra parte, el Tb es un material metálico y por lo tanto no es transparente en el rango de interés [77, 78]; de tal manera que la luminiscencia producida en la interfaz Tb/SiO_x no puede ser detectada. La Figura 5.14 muestra la intensidad de emisión CL del Tb en función del voltaje de aceleración (en la muestra M1). Durante el experimento, el voltaje de aceleración se varió de 3 a 15 kV.

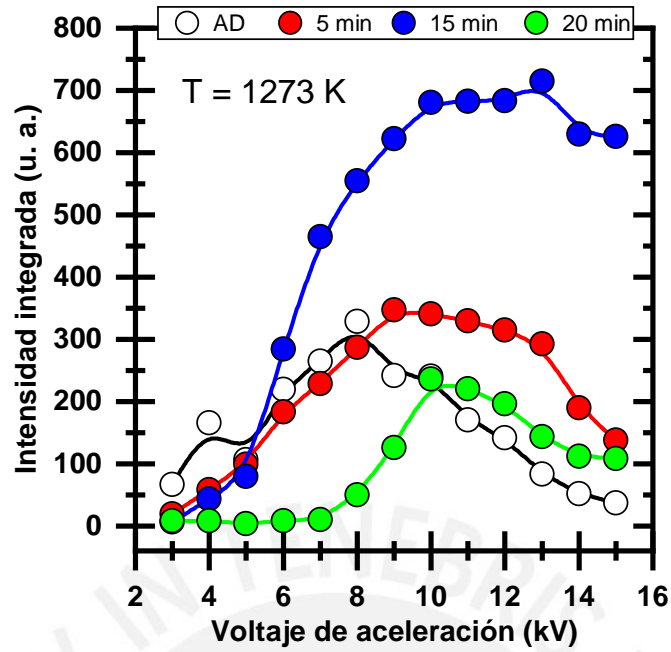


Figura 5.14: Dependencia del voltaje de aceleración sobre la intensidad CL de Tb^{3+} en la muestra M1. Las líneas sólidas son una guía para el observador. La leyenda indica el tiempo de recocido y AD para la muestra sin tratamiento térmico (T : temperatura de recocido térmico).

Después de los tratamientos térmicos los voltajes de aceleración para los cuales se halla la mayor intensidad cambian, para 5 minutos de recocido a 9 kV, para 15 minutos de recocido entre 10 y 12 kV y para 20 minutos de racocido 10 kV. Es probable que con el mayor tiempo de recocido térmico aumenta la cantidad de iones de Tb en la región de dopaje, por eso la energía de excitación necesaria es mayor. Además, después del tratamiento térmico a 1273 K durante 15 minutos la intensidad de emisión del Tb es mucho mejor que para los otros casos de recocido, y la apariencia que toma el espectro es similar a la que tienen los iones de Tb en matrices cristalinas [12, 79, 80], puede ser debido a que el a-SiC cristaliza a temperaturas entre 1123 y 1273 K [71, 81]. En la Figura 5.15 se muestran los espectros correspondientes a la muestra M1.

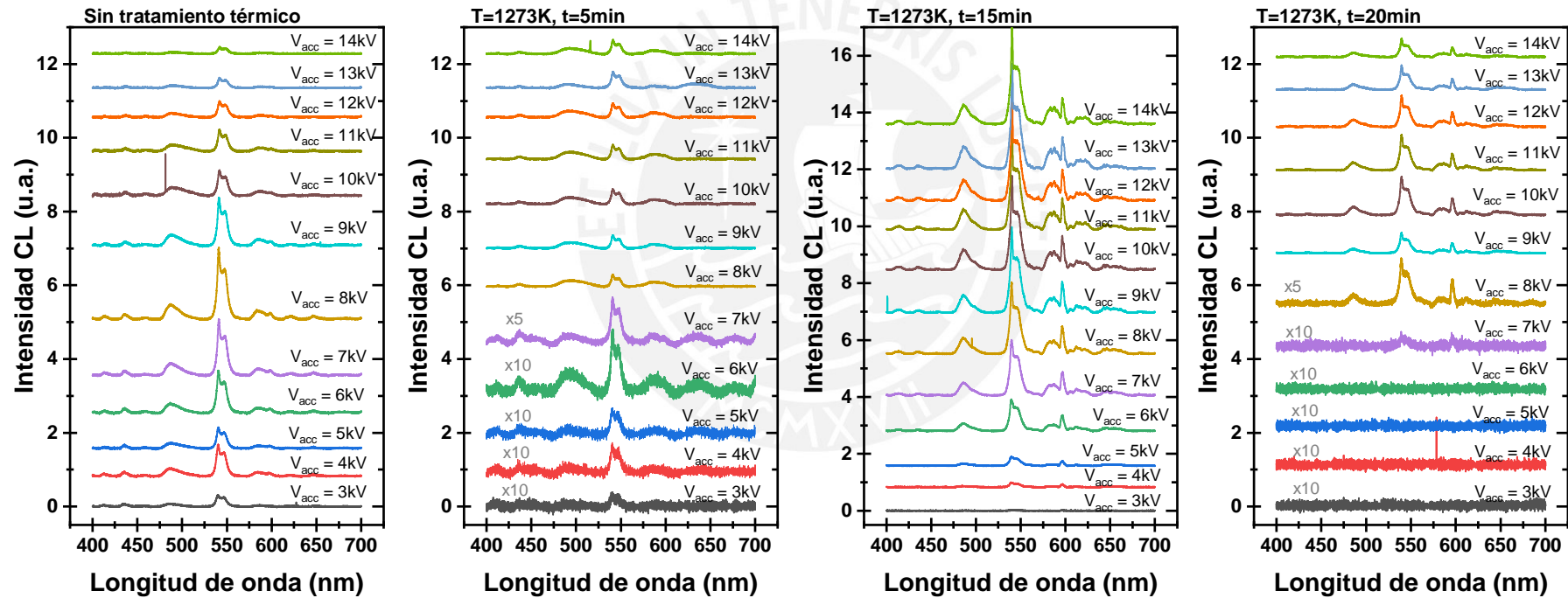


Figura 5.15: Espectros de emisión de la muestra M1 tomados antes y después de cada tratamiento térmico con diferentes voltajes de aceleración.

Como ya se ha mencionado, en la muestra M1 se encontró la mayor intensidad de emisión a 8 kV sin tratamiento térmico. Con el fin de observar los efectos del recocido, en la Figura 5.16 son presentados los espectros tomados a 8 kV, donde se observa aumento en la intensidad hasta el recocido de 15 minutos y cambio de apariencia del espectro, relacionado a la cristalización parcial de la matriz. Después del tratamiento térmico de 20 minutos la emisión del Tb decrece, es probable que este decrecimiento de emisión es debido a que aumentamos la concentración de Tb en la región de dopaje y con más tiempo de recocido se llega a la *concentración quenching*.

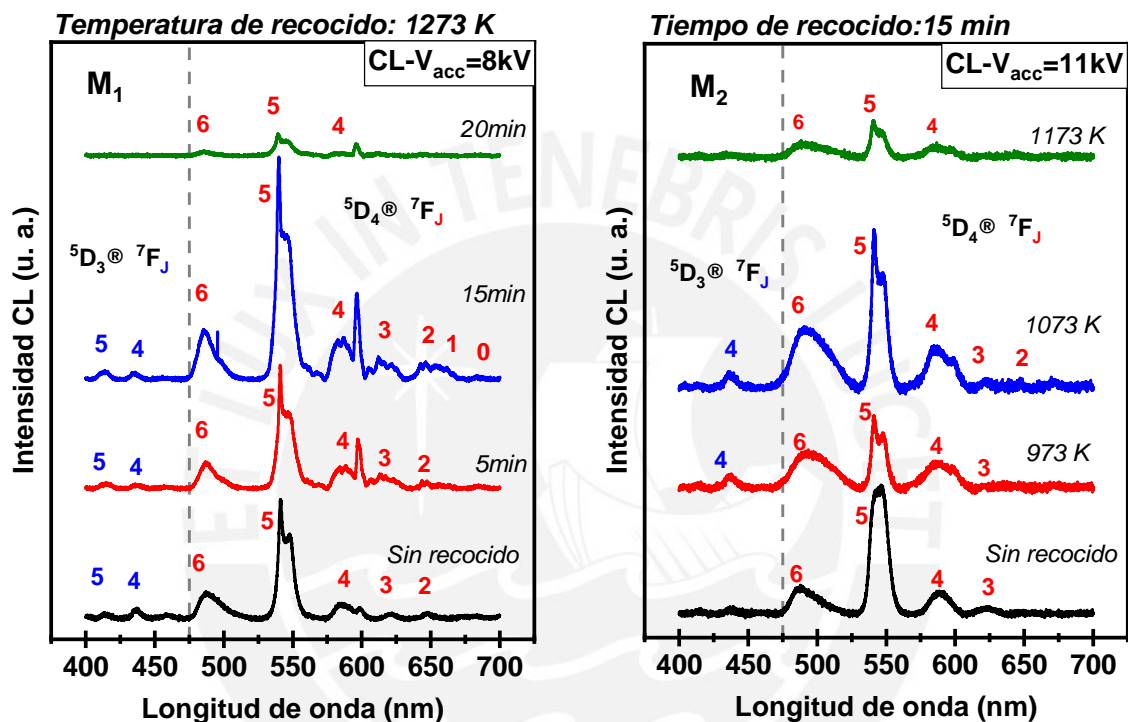


Figura 5.16: Espectros de emisión de Tb^{3+} tomados con voltaje de aceleración de 8 kV y 11 kV antes y después de cada tratamiento térmico en las muestras M1 y M2.

En cuanto a la muestra M2, la máxima intensidad de emisión es detectada cuando el voltaje de aceleración es 11 kV (sin tratamiento térmico). En la muestra M2 la capa de a-SiC es más delgada que en la muestra M1, lo que hace suponer que se necesita menor voltaje de aceleración para llegar a la región de dopaje. Sin embargo, los efectos que pueden ocurrir en la muestra después de depositada son aleatorios, y es más probable que en la muestra M2 se tiene menor cantidad de centros activos o que estos están más dispersos y es por eso que para lograr mayor intensidad de emisión es necesaria mayor energía de excitación.

Los espectros obtenidos con el voltaje de aceleración 11 kV son comparados en la Figura 5.16, en la cual se observa un aumento de la intensidad de emisión hasta 1073 K y posterior a esto, la intensidad decae. Con los tratamientos térmicos el entremezclado de elementos en la región de dopaje aumenta. Por lo tanto, la probabilidad de interacción entre iones de Tb aumenta, disminuyendo la intensidad de emisión.

Cálculo de la energía de activación para la luminiscencia

A altas temperaturas, la intensidad de CL del Tb^{3+} disminuye significativamente, como se muestra en la Figura 5.17. En los procesos de tratamiento térmico a $T > 1173$ K puede ocurrir un aumento significativo de la concentración de Tb en la región de dopaje. A una temperatura tan alta, la difusión de Tb se vuelve significativa. La distancia entre iones se reduce, aumentando la probabilidad de interacción entre ellos y disminuyendo la intensidad de emisión de luz.

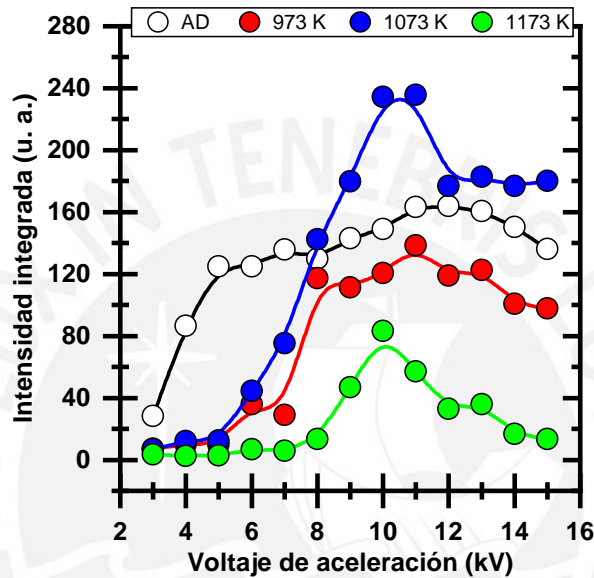


Figura 5.17: Dependencia del voltaje de aceleración sobre la intensidad CL de Tb^{3+} en la muestra M2. Las líneas sólidas son una guía para el observador. La leyenda indica la temperatura de recocido y AD la muestra sin tratamiento térmico (los tratamientos térmicos son realizados en tiempos de 15 minutos).

No todas las TRs presentes en la región de dopaje participan de la emisión de luz. Con la finalidad de entender los procesos de activación térmica de los iones de TR se presenta una aproximación teórica para encontrar la energía de activación térmica, debido a los procesos de recocido, teniendo en cuenta que la energía de excitación no es constante. En el Capítulo 2 se introdujo la ecuación 5.3.

$$I(n_{Tb}) = \frac{An_{Tb}}{1 + BP_{int}(n_{Tb})} \quad (5.3)$$

Donde A es un parámetro relacionado con la cantidad de iones de TRs ópticamente activos, B es un parámetro relacionado con la pérdida de energía debido a las transiciones no radiativas y $P_{int}(n_{Tb})$ la probabilidad de interacción entre los iones de TRs.

La ecuación 5.3 corresponde a la dependencia de la intensidad de emisión con la concentración de la TR (en este caso Tb) y en la Figura 5.18 se muestra su representación gráfica. En donde resaltan dos regiones, la primera región denotada por la línea roja conocida como región de activación, debido al incremento de la intensidad de emisión por el aumento de la concentración de iones de TRs activados. La segunda región, denotada por la línea azul es conocida como región de apagamiento por concentración (*concentration quenching*), en esta región la intensidad de emisión luminiscente decrece por el aumento de la concentración de iones de TRs, debido a que se reduce la distancia promedio entre los iones de TRs y aumenta la probabilidad de interacción entre las TRs. De tal manera que los iones de TRs transfieren la energía hacia defectos en la matriz.

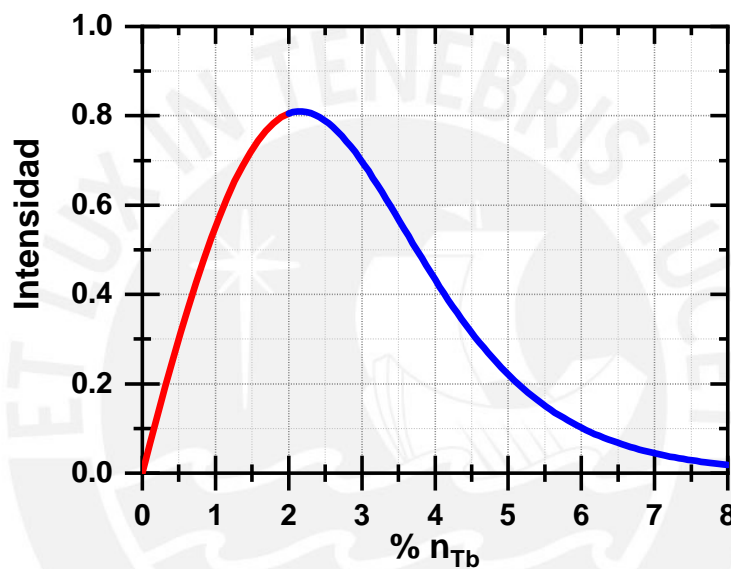


Figura 5.18: Representación gráfica de la ecuación 5.3.

De la Figura 5.18, en la primera región (bajas concentraciones $<2\%$) predomina el término An_{Tb} de la ecuación 5.3, mientras que en la segunda región predomina $1 + BP_{int}(n_{Tb})$. Si lo que se busca es determinar la energía de activación en las zonas de dopaje de las muestras analizadas en este trabajo, es factible analizar sólo la primera región, suponiendo que en estas zonas la concentración de Tb es baja.

Teniendo en cuenta que el término A está relacionado con el porcentaje de iones activados, y que la intensidad de emisión es proporcional a la tasa de excitación (k_{exc}) y la tasa de recombinación radiativa (k_{rad}), la expresión que gobierna la primera región puede ser expresada como:

$$I \propto k_{rad} \times k_{exc} \times A \times n_{Tb} \quad (5.4)$$

A partir de la ecuación 5.4, se realizaran la siguientes suposiciones. La tasa de recombinación radiativa (k_{rad}) es constante, esto se caracteriza por la probabilidad de transición de un estado excitado hacia un estado fundamental. Con el tratamiento térmico la cantidad de iones de Tb en la región de dopaje aumenta por la difusión, teniendo

concentraciones diferentes después de cada recocido, sin embargo, la concentración de Tb que contribuye de la emisión es una cantidad dependiente del voltaje de aceleración (V_{acc}). Además, la tasa de excitación es proporcional al voltaje de aceleración, $k_{exc} \propto V_{acc}$. Por lo tanto, la ecuación 5.4 puede quedar reducida a:

$$I = C \times V_{acc} \quad (5.5)$$

Donde C es una constante que contine información sobre el grado de activación de los iones de TRs.

A partir de las gráficas presentadas en la Figura 5.17 se realizará el cálculo de la energía de activación para la luminiscencia. Antes de esto, para reducir los efectos de profundidad, de la cual proviene la señal CL, la intensidad es dividida por la profundidad en la cual se genera el 50 % de la señal CL. El programa CASINO provee las gráficas de distribución de la intensidad CL versus profundidad (ver Apéndice D). Luego de haber realizado la división de la intensidad por la profundidad, se obtienen las graficas de la Figura 5.19 (a), de estas gráficas se eligen los puntos donde la intensidad tiende a aumentar. Se espera que un comportamiento lineal en la región de activación. Se realiza el ajuste lineal de los puntos (5.19 (b)) y se halla la pendiente, esto es coneciente con la ecuación 5.5.

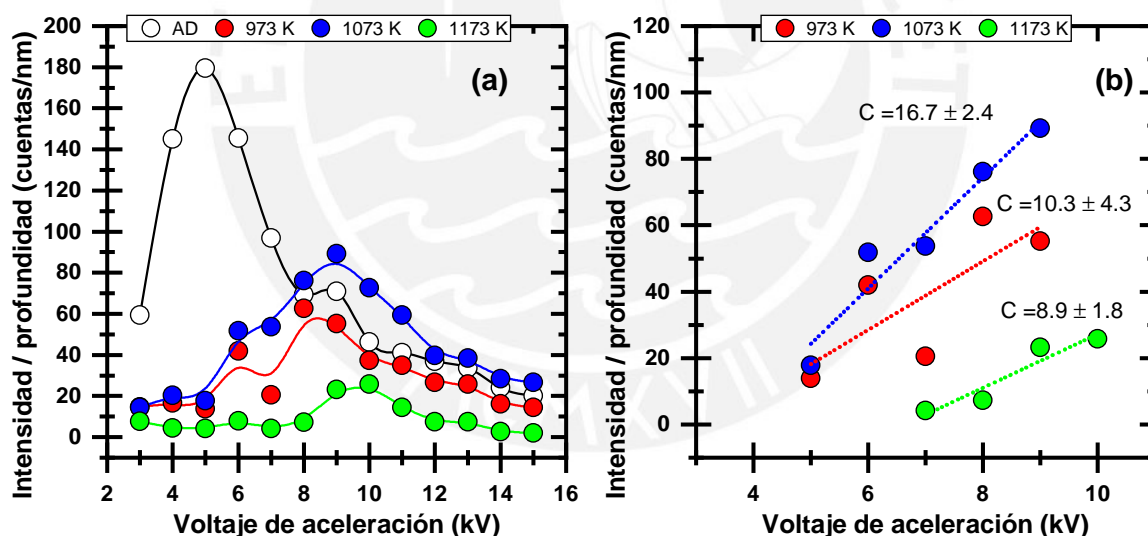


Figura 5.19: (a) Intensidad CL dividida por la profundidad. (b) Ajuste lineal en los puntos donde la intensidad de emisión tiende a aumentar.

A partir de los valores de las pendientes C y la temperatura de los tratamientos térmicos se puede realizar una gráfica Arrhenius, para determinar la energía de activación relacionada a la luminiscencia, tal como se muestra en la Figura 5.20. El cuarto punto incluido en la Figura 5.20, corresponde al tratamiento térmico de 15 minutos a 1273 K en la muestra M1. Entonces, a partir del ajuste lineal se obtiene el valor de $E_A = 0,20 \pm 0,05$ eV correspondiente a la energía de activación para la luminiscencia. En la Tabla 2.2, presentada en el capítulo 2, se ve claramente que la energía de activación

de iones de Tb^{3+} se ha reportado en el rango de 0,1 – 0,9 eV en diferentes matrices (SiN, AlN y SiC:H).

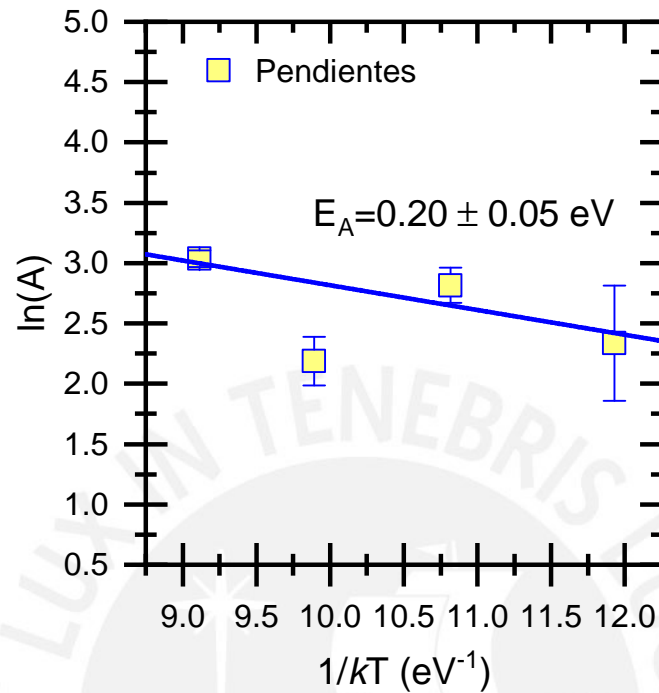


Figura 5.20: Gráfico de Arrhenius, para determinar la energía de activación para la luminiscencia. La línea azul representa el ajuste lineal.

En resumen, los centros ópticamente activos aumentan después de cada tratamiento térmico. El aumento del tiempo de recocido tiene el mismo impacto que el aumento de la temperatura de recocido, sobre el Tb ópticamente activo. Mientras más iones de Tb se acumulan en la región de dopaje la intensidad de emisión tiende a decaer.

Conclusiones

Se ha presentado el estudio del comportamiento difusivo de iones de Tb en una estructura bicapa de películas delgadas a-SiC/Tb sobre SiO_x , para relacionar este fenómeno con la emisión de luz de dichos iones cuando por efectos de temperatura se introducen en el a-SiC. Se analizaron dos grupos de muestras producidas bajo las mismas condiciones y tratadas térmicamente en un rango de temperatura de 973 K a 1273 K.

El análisis por reflectometría de rayos X da indicios de la difusión de terbio hacia las capas vecinas, esto es observado en el comportamiento de la densidad y espesor de la capa de terbio. Las medidas de EDS, muestran que la composición elemental cambia al variar el voltaje de aceleración, debido al aumento del volumen de interacción con el voltaje de aceleración. También, es evidente la difusión de los elementos que constituyen las capas, en base a estas medidas, ya que después de los tratamientos térmicos la composición elemental cambia a pesar de haber utilizado el mismo voltaje de aceleración.

Se ha comparado dos métodos para determinar los parámetros de difusión a partir del EDS y la simulación utilizando CASINO. En el primer método, los parámetros de difusión obtenidos $D_0 = (8,05 \pm 3,5) \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ y $Q = 0,31 \pm 0,1 \text{eV}$, no representaría en realidad la difusión de terbio en alguna de las capas, debido a que el cálculo de estos parámetros está sujeto a fuentes de error, como por ejemplo, haber utilizado el radio del volumen de interacción para el cálculo, ya que el radio aumenta considerablemente para cada voltaje de aceleración. Los parámetros de difusión $D_0 = (5,74 \pm 1,50) \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ y $Q = 1,85 \pm 0,47 \text{eV}$ obtenidos con el segundo método (considerando la simulación de los rayos X emitidos por la muestra), están en el rango representativo de la difusión de Tb hacia el óxido de silicio. Esta experiencia conduce a la conclusión que la técnica de EDS no es la más apropiada para determinar directamente los parámetros de difusión en películas nanométricas.

En cuanto al análisis de luminiscencia se observa la dependencia de la intensidad de emisión con la temperatura. Las muestras analizadas muestran mejoras en la emisión con un recocido térmico a 1273 K durante 15 minutos para la muestra M1 y después del tratamiento térmico a 1073 K durante 15 minutos en la muestra M2. El tiempo de recocido tiene el mismo efecto que el aumento de la temperatura de recocido, sobre los iones de Tb ópticamente activos.

La energía de activación ($E_A = 0,20 \text{eV}$) está en el rango de valores reportados. Sin embargo, la aproximación utilizada para el cálculo ($I = C \times V_{acc}$) tiene que ser estudiada más a detalle como un trabajo a futuro.

Trabajo a futuro

La experiencia obtenida en el desarrollo de este trabajo, conlleva a sugerir la estructura multicapa a-SiC/a-SiC:Tb/a-SiC para un mejor estudio de difusividad utilizando la función gaussiana como solución a la ecuación de difusión. Además, el espesor de capa debe ser mayor a los que se lograron en este trabajo (entre 150 – 350 nm es recomendable).

Para la elaboración de los perfiles de concentración, se pueden probar utilizar otras técnicas como: SIMS, XPS o GDOES y establecer equivalencias con EDS, a fin de encontrar aproximaciones que permitan reducir los efectos del volumen de interacción a una medida puntual.



Apéndice A

Detalles sobre ajustes de curvas de reflectividad

Tabla A.1: Parámetros de ajuste: Espesor (e), densidad (ρ) y rugosidad (σ) de la muestra M1 ($T = 1273$ K, $t = 5$ min, $\chi^2 = 0,28607$).

Capa	Espesor (nm)		Rugosidad (nm)		Densidad (g/cm^3)	
	e	$\pm e$	σ	$\pm\sigma$	ρ	$\pm\rho$
a-SiC	105.7	2.0	2.8	1.4	2.24	0.47
Tb	14.2	1.9	1.5	0.5	8.39	1.26
SiO _x	19.8	4.7	1.8	1.1	1.83	1.5
Si (sustrato)	–	–	3.2	0.6	2.31	1.1

Tabla A.2: Parámetros de ajuste: Espesor (e), densidad (ρ) y rugosidad (σ) de la muestra M1 ($T = 1273$ K, $t = 15$ min, $\chi^2 = 0,10799$).

Capa	Espesor (nm)		Rugosidad (nm)		Densidad (g/cm^3)	
	e	$\pm e$	σ	$\pm\sigma$	ρ	$\pm\rho$
a-SiC	102.6	1.3	2.8	0.5	2.46	0.36
Tb	17.5	2.5	1.4	0.2	7.48	1.44
SiO _x	19.4	2.1	1.8	0.7	1.74	1.5
Si (sustrato)	–	–	1.87	0.9	2.17	1.5

Tabla A.3: Parámetros de ajuste: Espesor (e), densidad (ρ) y rugosidad (σ) de la muestra M2 ($T = 973$ K, $t = 15$ min, $\chi^2 = 0,31291$).

Capa	Espesor (nm)		Rugosidad (nm)		Densidad (g/cm^3)	
	e	$\pm e$	σ	$\pm\sigma$	ρ	$\pm\rho$
a-SiC	55.6	0.7	1.3	0.7	2.09	0.04
Tb	43.9	38.6	1.6	0.5	7.13	0.35
SiO _x	21.6	5.9	1.6	1.7	1.44	5.56
Si (sustrato)	–	–	1.3	4.8	–	–

Tabla A.4: Parámetros de ajuste: Espesor (e), densidad (ρ) y rugosidad (σ) de la muestra M2 ($T = 1073$ K, $t = 15$ min, $\chi^2 = 0,23134$).

Capa	Espesor (nm)		Rugosidad (nm)		Densidad (g/cm^3)	
	e	$\pm e$	σ	$\pm\sigma$	ρ	$\pm\rho$
a-SiC	53.9	0.8	1.1	1.1	1.99	0.50
Tb	41.7	5.6	0.8	0.5	7.50	0.64
SiO _x	17.7	94.5	2.4	2.3	2.30	3.98
Si (sustrato)	–	–	0.7	3.5	–	–

Apéndice B

Valores de las concentraciones atómicas de O, Si, C y Tb en las muestras analizadas

Tabla B.1: Composición elemental de la muestra M1 (sin tratamiento térmico).

Voltaje de Aceleración (kV)	O %	Si %	C %	Tb %
3.5	35.83	29.27	33.77	1.13
4	37.09	30.06	31.43	1.42
5	38.22	33.12	38.22	1.42
6	33.13	38.03	27.61	1.24
7	27.84	45.2	26.03	0.93
8	23.7	49.03	26.52	0.75
9	21.9	50.35	27.39	0.36
10	19.36	55.28	25.11	0.25
11	19.07	54.37	26.28	0.28

Tabla B.2: Composición elemental de la muestra M1 (T= 1273 K, t = 5 min)

Voltaje de aceleración (kV)	O %	Si %	C %	Tb %
3.5	37.95	30.08	30.14	1.12
4	39.72	30.13	28.65	1.5
5	38.81	33.05	26.59	1.54
6	34.3	39.72	24.89	1.09
7	29.35	46.18	23.74	0.74
8	25.53	51.25	22.6	0.62
9	22.93	53.23	23.37	0.47
10	20.66	53.89	25.03	0.41
11	19	54.85	25.86	0.29

Tabla B.3: Composición elemental de la muestra M1 ($T= 1273$ K, $t = 15$ min)

Voltaje de aceleración (kV)	O %	Si %	C %	Tb %
3.5	38.51	30.43	30.02	1.4
4	40.68	28.99	29.12	1.2
5	39.25	33.05	26.37	1.33
6	34.74	39.02	25.25	0.98
7	29.74	44.4	25.19	0.66
8	26.04	49.08	24.35	0.53
9	23.28	52.9	23.43	0.4
10	21.17	55.13	23.37	0.33
11	19.59	57.24	22.91	0.25

Tabla B.4: Composición elemental de la muestra M1 ($T= 1273$ K, $t = 20$ min)

Voltaje de aceleración (kV)	O %	Si %	C %	Tb %
3.5	39.16	30.71	29.05	1.08
4	40.51	30.33	27.77	1.39
5	39.89	33.6	25.16	1.35
6	35.36	39.79	23.73	1.12
7	22.2	45.69	23.31	0.81
8	26.3	50.01	23.07	0.61
9	23.73	52.68	23.11	0.48
10	21.58	55.03	23.05	0.35
11	20.2	56.2	23.34	0.27

Tabla B.5: Composición elemental de la muestra M2 (sin tratamiento térmico).

Voltaje de Aceleración (kV)	O %	Si %	C %	Tb %
3.5	49.58	24.52	22.96	2.94
4	50.27	25.99	21.58	2.16
5	44.98	33.78	19.43	1.81
6	37.8	43.2	17.52	1.47
7	31.02	47.93	20.12	0.94
8	26.88	52.52	19.97	0.62
9	23.96	54.66	20.87	0.51
10	21.4	58.6	19.65	0.35
11	20.12	60.71	18.89	0.29

Tabla B.6: Composición elemental de la muestra M2 ($T = 973$ K, $t = 15$ min)

Voltaje de aceleración (kV)	O %	Si %	C %	Tb %
3.5	47.81	24.52	24.59	3.08
4	48.36	27.41	21.44	2.79
5	41.45	37.51	18.89	2.15
6	34.5	45.63	18.38	1.49
7	28.62	50.8	19.66	0.93
8	20.28	61.86	17.44	0.41
9	22.25	58.62	18.67	0.46
10	20.01	61.2	18.46	0.33
11	18.39	64.19	17.17	0.24

Tabla B.7: Composición elemental de la muestra M2 ($T = 1073$ K, $t = 15$ min)

Voltaje de aceleración (kV)	O %	Si %	C %	Tb %
3.5	49.88	25.69	21.92	2.51
4	48.39	26.8	22.41	2.41
5	42.3	37.27	18.63	1.8
6	35.04	44.63	19.14	1.19
7	29.33	51.1	18.77	0.8
8	25.56	55.69	18.16	0.59
9	22.73	59.41	17.38	0.47
10	20.6	61.37	17.68	0.35
11	19.09	63.09	17.53	0.29

Tabla B.8: Composición elemental de la muestra M2 ($T = 1173$ K, $t = 15$ min)

Voltaje de aceleración (kV)	O %	Si %	C %	Tb %
3.5	49.55	26.42	21.43	2.61
4	49.64	27.91	19.85	2.6
5	43.2	37	18.6	1.82
6	36.01	46.01	16.7	1.28
7	29.81	51.67	17.6	0.91
8	25.88	55.79	17.69	0.64
9	22.98	59.8	16.74	0.48
10	20.98	61.48	17.15	0.4
11	19.55	63.39	16.73	0.32

Apéndice C

Espectros de emisión de la muestra M2

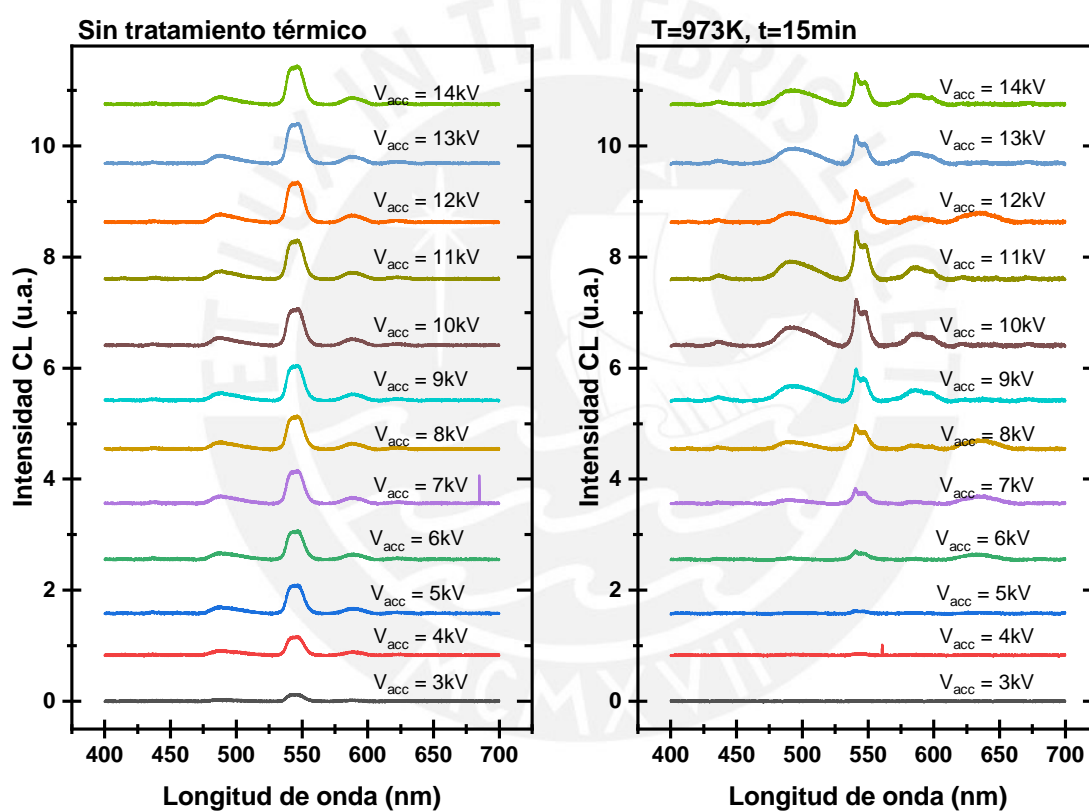


Figura C.1: *Espectros de emisión de la muestra M2 (T: temperatura de recocido, t: tiempo de recocido).*

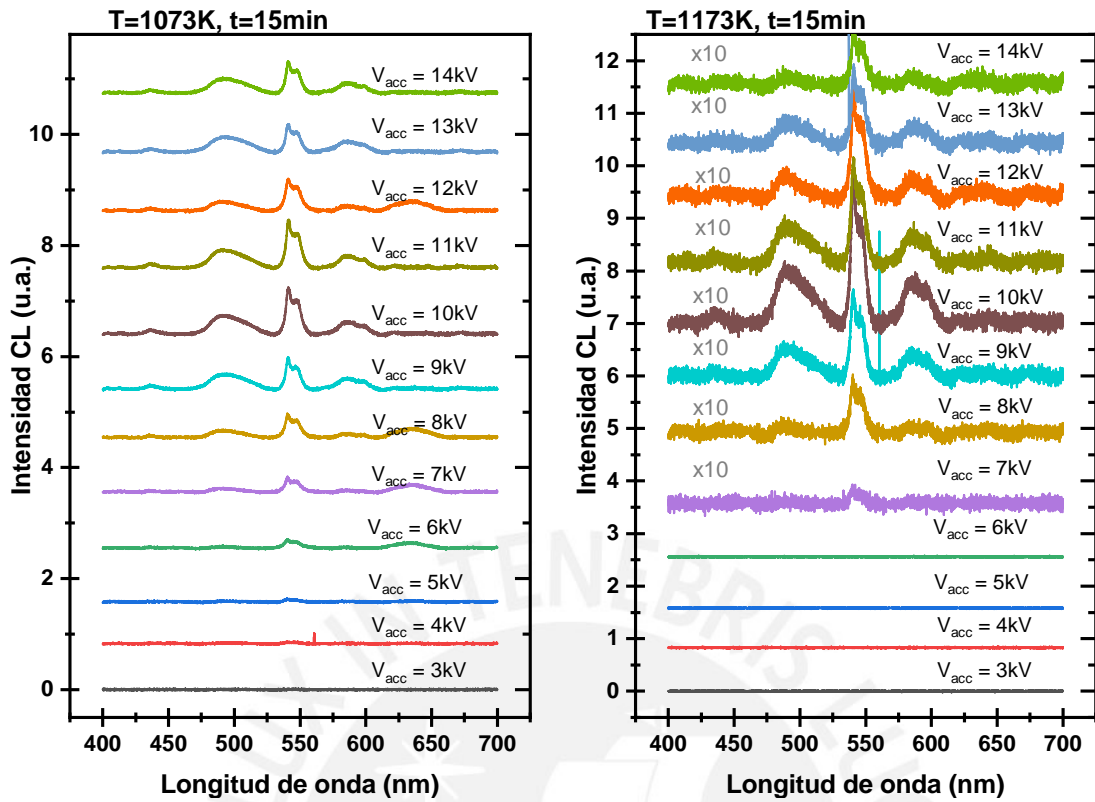


Figura C.2: Espectros de emisión de la muestra M2 (T : temperatura de recocido, t : tiempo de recocido).

Apéndice D

Profundidad de señal CL

A partir de las gráficas de Intensidad versus profundidad (obtenidas usando CA SINO), se procede a hallar las sumas de intensidades y se toma como referencia la profundidad en la cual se genera el 50 % de la señal CL, así como se muestra en la Figura D.1.

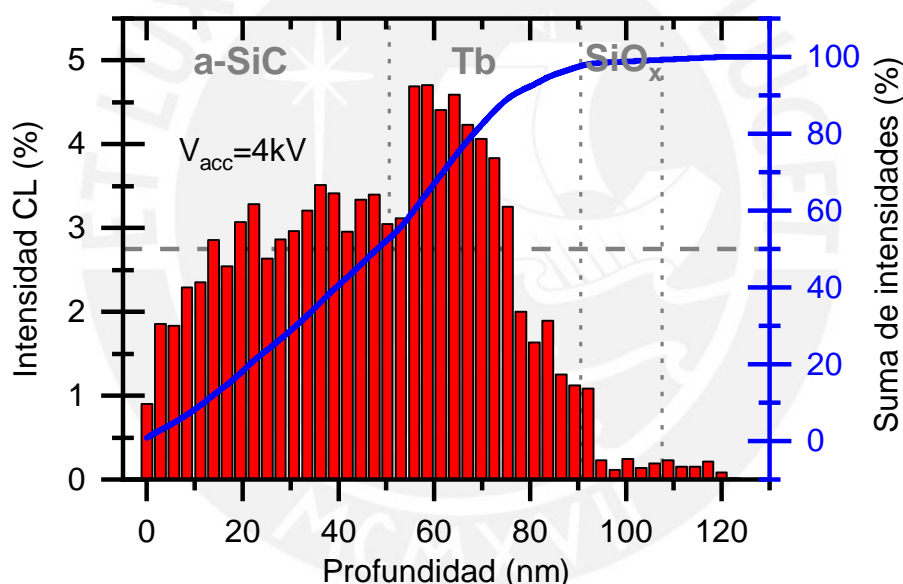


Figura D.1: *Intensidad CL en función de la profundidad.*

En la Tabla D.1 se muestran las profundidades obtenidas aplicando la metodología descrita, en la muestra M2.

Tabla D.1: Profundidad correspondiente al 50 % de la intensidad CL para cada voltaje de aceleración (V_{acc})

V_{acc} (kV)	3	4	5	6	7	8
Profundidad (nm)	47.428	59.61	69.65	85.86	140.28	187.18

V_{acc} (kV)	9	10	11	12	13	14	15
Profundidad (nm)	201.76	322.75	397.386	445.36	476.12	624.71	676.64

Bibliografía

- [1] Bullo, J., and Schmidt (1987). *Physics of Amorphous Silicon-Carbon Alloys*. Phys. Stat. Sol. (b) 143, 345.
- [2] Guerra, J. A., Angulo, J. R., Gomez, S., Llamaza, J., Montañez, L. M., Tejada, A., Weingärtner, R. (2016). *The Urbach focus and optical properties of amorphous hydrogenated SiC thin films*. Journal of Physics D: Applied Physics, 49(19), 195102.
- [3] Leandro R. Tessler and Ionel Solomon (1995). *Photoluminescence of tetrahedrally coordinated a-Si_{1-x}C_x:H*. Physical Review B Vol. 52, No. 15.
- [4] Gallis, S., Nikas, V., Huang, M., Eisenbraun, E., Kaloyeros, A. E. (2007). *Comparative study of the effects of thermal treatment on the optical properties of hydrogenated amorphous silicon-oxy carbide*. Journal of Applied Physics, 102(2).
- [5] David A. Atwood (2012). *THE RARE EARTH ELEMENTS: Fundamentals and Applications*. Lexington: Wiley.
- [6] Jha, A.R. (2014). *Rare Earth Materials Properties and Applications*. New York: CRC Press.
- [7] Lin, Z., Guo, Y., Song, J., Zhang, Y., Song, C., Wang, X., Huang, R. (2015). *Effect of thermal annealing on the blue luminescence of amorphous silicon oxy carbide films*. Journal of Non-Crystalline Solids, 428, 184–188.
- [8] Zanatta, A. R., Scoca, D., Alvarez, F. (2017). *A suitable (wide-range + linear) temperature sensor based on Tm³⁺ ions*. Scientific Reports, 7(1), 1-8.
- [9] K.P. O'Donnell and B. Hourahine. (2006). *Rare earth doped III-nitrides for optoelectronics*. Eur. Phys. J. Appl. Phys. 36, 91–103.
- [10] Guerra, J. A., De Zela, F., Tucto, K., Töfflinger J. A., Winnacker, A. and Weingärtner, R. (2016). *Effect of thermal annealing treatments on the optical activation of Tb³⁺-doped amorphous SiC:H thin films*, Journal of Physics D: Applied Physics, 49(37), 375104.
- [11] Zanatta, A. R. (2009). *Effect of thermal annealing treatments on the optical properties of rare-earth-doped AlN films*. Journal of Physics D: Applied Physics, 42(2).

- [12] Guerra, J. A., Benz, F., Zanatta, A. R., Strunk, H. P., Winnacker, A., Weingärtner, R. (2013). *Concentration quenching and thermal activation of the luminescence from terbium-doped a-SiC:H and c-AlN thin films*. Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics, 10(1), 68–71.
- [13] Benz, F., Strunk, H. P., Schaab, J., Künecke, U., Wellmann, P. (2013). *Tuning the emission colour by manipulating terbium-terbium interactions: Terbium doped aluminum nitride as an example system*. Journal of Applied Physics, 114(7).
- [14] Benz, F., Guerra, J. A., Weng, Y., Zanatta, A. R., Weingärtner, R., Strunk, H. P. (2013). *Concentration quenching of the green photoluminescence from terbium ions embedded in AlN and SiC matrices*. Journal of Luminescence, 137, 73–76.
- [15] Tsunenobu Kimoto, James A. Cooper. (2014). *Fundamentals of silicon carbide technology : growth, characterization, devices and applications*. Singapore: Wiley.
- [16] Muthu B.J. Wijesundara , Robert G. Azevedo. (2011). *Silicon Carbide Microsystems for Harsh Environments*. New York: Springer.
- [17] Sadow Stephen E., Anant Agarwal (Eds.). (2004). *Advances in Silicon Carbide Processing and Applications*. Boston, London: ARTECH HOUSE, INC.
- [18] W.J. Choyke, H. Matsunami, G. Pensl (Eds.). (2004). *Silicon carbide : recent major advances*. Verlag Berlin: Springer.
- [19] Guerra, J. A. (2017). *Optical characterization and thermal activation of Tb doped amorphous SiC, AlN and SiN thin films*.(Doctoral thesis). Pontificia Universidad Católica del Peru, Lima, Perú.
- [20] Hartel, A. M., Künle, M., Löper, P., Janz, S., Bett, A. W. (2010). *Amorphous Si_xC_{1-x} : H single layers before and after thermal annealing: Correlating optical and structural properties*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 94(11), 1942–1946.
- [21] Vivaldo, I., Moreno, M., Torres, A., Ambrosio, R., Rosales, P., Carlos, N., Benítez, A. (2017). *A comparative study of amorphous silicon carbide and silicon rich oxide for light emission applications*. Journal of Luminescence 190, 215-220.
- [22] Mehmood, Mubashir. (2018). *Rare Earth Elements- A Review*. Journal of Ecology Natural Resources. 2. 10.23880/JENR-16000128.
- [23] Vesna Đorđević, Bojana Milićević and Miroslav D. Dramićanin (July 26th 2017). *Rare Earth-Doped Anatase TiO₂ Nanoparticles, Titanium Dioxide*. Magdalena Janus, IntechOpen,
- [24] Kartik N. Shinde, S.J. Dhoble, H.C. Swart, Kyeongsoon Park.(2012).*Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*. Berlin: Springer.

- [25] Hänninen Pekka, Härmä Harri (Eds.) (2010). *Lanthanide Luminescence Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. Berlin: Springer.
- [26] G. Blasse, B. C. Grabmaier. (1994). *Luminescent Materials*. Springer-Verlag
- [27] William M. Yen, Shigeo Shionoya, Hajime Yamamoto(Eds.)(2007). *Phosphor Handbook*.(2nd Ed.), CRC Press.
- [28] J. Andres Guerra, Liz Montañez, Albrecht Winnacker, Francisco De Zela, and Roland Weingärtner. (2015). *Thermal activation and temperature dependent PL and CL of Tb doped amorphous AlN and SiN thin films*. Phys. Status Solidi C 12, No. 8, 1183–1186.
- [29] William D. Callister.(2001).*Fundamentals of Materials Science and Engineering*. (5th Ed.). New York: Wiley.
- [30] William F. Smith, Javad Hashemi.(2004).*Fundations of Materials Science and Engineering*. (4th Ed.). Mexico: The McGraw-Hill Companies, Inc.
- [31] J. Crank. (1975).*The mathematics of diffusion*.(2nd Ed.).Bristol, England: Oxford.
- [32] Helmut Mehrer. (2007).*Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Berlin: Springer.
- [33] Paul Shewmon. (2016).*Diffusion in Solids*.(2nd Ed.). New York: Springer.
- [34] Donald Askeland, Pradeep Fulay, Wendelin Wright.(2003).*The Science and Engineering of Materials*.(4th Ed.).California:Pacific Grove.
- [35] A. Janotta, M. Schmidt, R. Janssen, Stutzmann, and Ch. Buchal. (2003).*Photoluminescence of Er³⁺-implanted amorphous hydrogenated silicon suboxides*.Physics Review B 68, 165207.
- [36] Lu, Y.-W., Julsgaard, B., Petersen, M. C., Jensen, R. V. S., Pedersen, T. G., Pedersen, K., Larsen, A. N. (2010). *Erbium diffusion in silicon dioxide*. Applied Physics Letters, 97(14), 141903.
- [37] O.V. Alexandrov, N.A. Sobolev, and E.I. Shek.(1995).*Effect of excess intrinsic point defects on erbium diffusion in silicon*Semicond. Sci. Technol. 10, 948 .
- [38] D.E. Nazzyrov, G.S. Kulikov, and R.S. Malkovich. (1991).*Diffusion of erbium and thulium in silicon*Sov. Phys. Semicond. 25, 997
- [39] S. Zainabidinov, D.E. Nazzyrov, A.Z. Akbarov, A.A. Iminov, and T.M. Toshtemirov, (1998). *Diffusion of erbium in silicon*. Tech. Phys. Letters 24, 71–72.
- [40] Nazzyrov, D.É.(2003).*Diffusion of Europium in Silicon*Semiconductors, Vol. 37, No. 5, pp. 551–552.

- [41] Dwaraknath, S. S. and Was, G. S. (2016). *The diffusion of cesium, strontium, and europium in silicon carbide*. Journal of Nuclear Materials, 476, 155–167.
- [42] Nazyrov, D.E. (2007). *Gettering of Gold by Samarium and Gadolinium in Silicon*. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, Vol. 43, No. 3, pp. 218–221
- [43] I. Ferrin, G. Bemski, and W. Parker. (1970). *Diffusion of Promethium-147 in Silicon*. Phys. Lett. A Vol. 32, No. 2, pp. 65–66
- [44] D.E. Nazyrov, G.S. Kulikov, and R.S. Malkovich. (1997). *Diffusion of promethium in silicon*. Tech. Phys. Letters 23, 68.
- [45] Zainabidinov, S. Nazyrov, D.E. (2007) *Diffusion, solubility and electrical properties of Scandium and Praseodymium in Silicon*. Russ Phys J Vol. 50, No. 1, pp. 75–77.
- [46] Zainabidinov, S., Nazyrov, D. E., Bazarbaev, M. I. (2006) *Diffusion, Solubility, and Electrical Properties of Samarium and Ytterbium in Silicon*. SURFACE ENGINEERING AND APPLIED ELECTROCHEMISTRY C/C OF ELEKTRONNAIA OBRABOTKA MATERIALOV, 4, 66.
- [47] Nazyrov, D.E. (2006) *Diffusion of Terbium in Silicon*. Semiconductors Vol. 40, No. 6, pp. 630–631.
- [48] Nazyrov, D.Eh., Bazarbaev, M.I., Iminov, A.A. (2006) *Diffusion of yttrium in silicon*. Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov, 40(7), 788–789.
- [49] Bracht, H., Haller, E. E., Clark-Phelps, R. (1998). *Silicon self-diffusion in isotope heterostructures*. Physical Review Letters, 81(2), 393–396.
- [50] Itoh, K., Lee, T., Sakurai, T., Sansen, W. M. Schmitt-Landsiedel, D. (2006). *Advanced Microelectronics* 16.
- [51] Suresh Babu Krishna Moorthy. (2015). *Thin Film Structures in Energy Applications*. New York: Springer.
- [52] Hartmut Frey, Hamid R. Khan (Eds.). (2015), *Handbook of Thin Film Technology*. Berlin: Springer.
- [53] Kiyotaka Wasa, Isaku Kanno, Hidetoshi Kotera. (2012). *Handbook of Sputter Deposition Technology Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nanomaterials, and MEMS*. 2nd edition. Elsevier
- [54] Data Storage Institute, Agency for the science, Technology and Research. *Thin film characterization with x-ray reflectivity (XRR)*
<https://studylib.net/doc/18404886>

- [55] MITSUI CHEMICAL ANALYSIS CONSULTING SERVICE, INC. *Evaluation of the Thickness, Density and Roughness of Nano Thin Film - X-ray Reflectivity (XRR)*. <https://www.mcanac.co.jp/en/service/detail/1044.html/>
- [56] Daillant, J., Gibaud, A. (Eds.). (2009). *X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications, Lect. Notes Phys.* Berlin Heidelberg: Springer.
- [57] Birkholz, M. (2010). *Thin Film Analysis by X-ray Scattering*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [58] P. Colombi, D. K. Agnihotri, V. E. Asadchikov, et al. (2008). *Reproducibility in X-ray reflectometry: Results from the first world-wide round-robin experiment*. J. Appl. Crystallogr., vol. 41, no. 1, pp. 143–152.
- [59] M. Zimmerman and P. Lapuma, (2010). *X-ray Reflectometry*. Good Diffraction practice Webinar Series. Bruker.
- [60] O. Filies, O. Boling, K. Grewer, J. Lekki, M. Lekka, Z. Stachura, B. Cleff. (1999). *Surface roughness of thin layers—a comparison of XRR and SFM measurements*. Applied Surface Science 141, 357–365.
- [61] A. Gibaud, S. Hazra. (2000). *X-ray reflectivity and diffuse scattering*. Curr. Sci. 78, 1467.
- [62] Miho Yasaka. (2010). *X-ray thin film measurement techniques V*. The Rigaku Journal, 26, 2.
- [63] Gernot Friedbacher and Henning Bubert (Eds.).(2011). *Surface and thin film analysis. A compendium of principles, instrumentation and applications*. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH.
- [64] *Thermo Fisher Scientific, Energy Dispersive X-ray Microanalysis. An Introduction*.
- [65] J. I. Goldstein, D. E. Newbury P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, and E. Lifshin. (1981). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum: New York.
- [66] Roushdey Salh (2011). *Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review*. Crystalline Silicon, Sukumar Basu, IntechOpen.
- [67] <https://www.horiba.com>
- [68] <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/index.html>
- [69] Drouin D, Couture A, Joly D, Tastet X and Aimez V. (2007). *CASINO V2. 42—A Fast and Easy to use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users*. Scanning 29(3), 29–101, Wiley Periodicals.

- [70] Kohki Nagata, Atsushi Ogura, Ichiro Hirose, Tomoyuki Suwa, Akinobu Teramoto, Takeo Hattori, and Tadahiro Ohmura. (2015). *Structural analyses of thin SiO₂ films formed by thermal oxidation of atomically flat Si surface by using synchrotron radiation X-ray characterization*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 4 (8) N96-N98
- [71] Manabu Ishimaru, Akihiko Hirata, Muneyuki Naito, In-Tae Bae, Yanwen Zhang, and William J. Weber. (2008). *Direct observations of thermally induced structural changes in amorphous silicon carbide*. Journal of Applied Physics 104, 033503.
- [72] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis. (1993). *X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E = 50–30,000 eV, Z = 1–92*. At. Data Nucl. Data Tables 54, 181–342 (1993).
- [73] Benjawan Kijornrattanawanich, David L. Windt, John F. Seely, and Yurii A. Uspenskii. (2006). *SiC/Tb and Si/Tb multilayer coatings for extreme ultraviolet solar imaging*. APPLIED OPTICS Vol. 45, No. 8.
- [74] Bruker. *Periodic Table of Elements and X-ray Energies*.
<https://www.bruker.com/hxrf>
- [75] A. Podhorodecki, G. Zatoryb, J. Misiewicz, J. Wojcik, P. R. J. Wilson and P. Mascher (2012). *Green light emission from terbium doped silicon rich silicon oxide films obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition*. Nanotechnology 23 (2012) 475707.
- [76] J.M. Ramírez, J. Wojcik, Y. Berencén, A. Ruiz-Caridad, S. Estradé, F. Peiró, P. Mascher, B. Garrido (2015). *Amorphous sub-nanometre Tb-doped SiO_x/N_y/SiO₂ superlattices for optoelectronics*. Nanotechnology. 26 (2015) 85203
- [77] C. Jackson (1969). *Electronic Structure of Terbium Using the Relativistic Augmented-Plane-Wave Method*. Physical Review Vol 178. 3.
- [78] Papaconstantopoulos, D. (2014). *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids. From Z = 1 To Z = 112*. (2nd ed.) New York: Springer, p.447.
- [79] Thomas, K., Alexander, D., Sisira, S. et al. J Mater Sci: Mater Electron (2017) 28: 17702.
- [80] Dinu Alexander, Kukku Thomas, S. Sisira, Linju Ann Jacob, Subash Gopi, Ajeesh Kumar S, P.R. Biju, N.V. Unnikrishnan, Cyriac Joseph (2018). *Eu³⁺ activated terbium oxalate nanocrystals: A novel luminescent material with delayed concentration quenching and tunable multicolour emission*. Optical Materials 86 (2018) 366–375
- [81] L. Calcagno, P. Musumeci, F. Roccaforte, C. Bongiorno, G. Foti (2001). *Crystallisation mechanism of amorphous silicon carbide*. Applied Surface Science 184 (2001) 123–127.

- [82] J. Zheng, Y.H. Zuo, W. Wang, Y.L. Tao, C.L. Xue, B.W. Cheng, Q.M. Wang (2011).
Efficient 1,53 μm emission and energy transfer in Si/Er-Si-O multilayer structure.
Materials Research Bulletin 46 (2011) 262–265

