



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA EN
INGENIERÍA Y TECNOLOGÍAS AVANZADAS

U P I I T A

Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

Tesis

Estudio de Emisión de Luz y Difracción
de Rayos X de Nanocristales de Carburo de Silicio

Que para obtener el Título de:

***Maestro en Ciencias
en Tecnología Avanzada***

Con Especialidad en:

***“Ingeniería Electromagnética y Tecnologías
Fotónicas”***

Presenta:

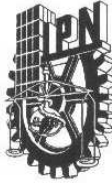
Ing. Jorge Arturo Yescas Hernández

Directora:

Dra. Tetyana V. Torchynska



México DF, Mayo de 2009



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

SIP-13

*ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS
Y DESIGNACIÓN DE DIRECTOR DE TESIS*

México, D.F. a 27 de Noviembre del 2008

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de UPIITA en su sesión Extraordinaria No. celebrada el día 23 del mes de Septiembre conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

<u>Yescas</u>	<u>Hernández</u>	<u>Jorge Aturo</u>
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre (s)

Con registro:

A	0	7	0	7	2	5
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de: Maestro en Ciencias

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:
Estudio de Emisión de Luz y Difracción de Rayos X de Nanocristales de Carburo de Silicio

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:
Realizar la caracterización por técnicas no destructivas (Difracción de Rayos X y Fotoluminiscencia), de Carburo de Silicio Poroso preparado por anodizado electroquímico, a diferentes densidades de Corriente (8,16, 24, 48mA/cm²), con un tiempo constante (10min).

2.- Se designa como Director de Tesis al C. Profesor:
Dra. Tetyana V. Torchynska

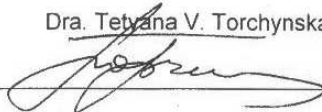
3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:
UPIITA, ESFM.

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

El Director de Tesis

Dra. Tetyana V. Torchynska



El Aspirante

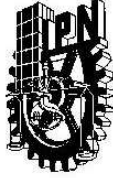
Jorge Arturo Yescas Hernández



El Presidente del Colegio
M. en C. Gastón Hugo Salazar
Silva



I. P. N.
UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA
EN INGENIERÍAS Y TECNOLOGÍAS AVANZADAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México D.F siendo las 12:00 horas del día 17 del mes de diciembre del 2008 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de la UPIITA para examinar la tesis de titulada:

Estudio de Emisión de Luz y Difracción de Rayos X de Nanocristales de Carburo de Silicio.

Presentada por el alumno:

Yescas

Hernández

Jorge

Arturo

Apellido paterno

materno

nombre(s)

Con registro:

A	0	7	0	7	2	5
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de: Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

Dra. Jetyana Torchynska

Dr. Primo Alberto Calva, Ch.
PRESIDENTE DE JURADO

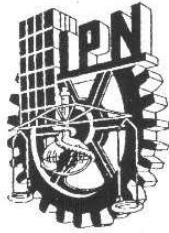
Dra. Janna Douda
SECRETARIO DEL JURADO

Dr. Jesús Palacios Gómez
1ER. VOCAL

Dr. Víctor Cabrera Arenas
2º VOCAL

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

M. en C. Gaspar El Salazar Silva
UNIDAD POSGRADO INTERUNIVERSITARIA
EN INGENIERÍA Y TEC. AVANZADAS
DIRECCION



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 08 del mes Enero del año 2009, el (la) que suscribe Jorge Arturo Yescas Hernández alumno (a) del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro A070725, adscrito a la Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dra. Tetyana V. Torchynska y cede los derechos del trabajo intitulado Estudio de emisión de luz y difracción de rayos X de nanocristales de Carburo de Silicio, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección jayescash@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Jorge A. Yescas Hernández

Nombre y firma

Dedicatoria

A mis padres:

Por su apoyo incondicional y paciencia, sobre todo su paciencia.

A mis herman@s:

Por su apoyo incondicional y por haberme brindado la oportunidad de estudiar más de lo común.

A Iris:

Por su apoyo, cariño y comprensión.

Agradecimientos

Agradezco al pueblo de México, por sostener mi educación a través de sus contribuciones.

A la UPIITA del IPN, por la educación incondicional que me brindó.

A la Dra. Tetyana Torchynska, por su apoyo y paciencia en la dirección de esta tesis.

A todo el personal de la SEPI UPIITA, por contribuir directa o indirectamente con la culminación de ésta tesis.

A la Dra. Gabriela Gomez Gasga y Dr. Jesus Palacios Gómez de la sección de Difracción de Rayos X del departamento de Ciencia de Materiales de la ESFM , por su apoyo en la realización de la presente tesis

Proyectos donde se participó

2007

Proyecto SIP (20071013) "Dependencia de las propiedades ópticas de puntos cuánticos de InAs sobre la temperatura de crecimiento en los pozos cuánticos de InAs/InGaAs".
Dir. Dra. Tetyana V. Torchynska.

2007-2010

Proyecto CONACYT -N58358 "Investigación de las propiedades ópticas en estructuras con nanocristales y puntos cuánticos de semiconductores del grupo V y III-V para dispositivos de nueva generación".
Dir. Dra. Tetyana V. Torchynska.

2008

Proyecto SIP (20080177) "Propiedades ópticas y estructurales de los nanocristales de SiC".
Dir. Dra. Tetyana V. Torchynska.

Ponencias en Congresos

X-Ray Diffraction and EPR Study of Porous 6H-SiC
International Conference on Nanoscience + Technology 2008 (ICN+T), Colorado, USA.

Photoluminescence and X-Ray diffraction study of SiC nanocrystals
International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2008. Veracruz, Mexico

Exciton Related Photoluminescence stimulation in SiC nanocrystallites
Beam Injection Assessment of Microstructure in Semiconductors 2008 (BIAMS), Toledo, Spain.

Contenido

Contenido	VIII
Índice de figuras	XV
Índice de tablas	XVII
Nomenclatura	XVIII
Glosario	XX
Resumen y Abstract	XXI
INTRODUCCIÓN	XXII
1. Antecedentes	1
1.1. Politipos del SiC	1
1.2. Impurezas en el SiC	4
1.3. Concentración de portadores	5
1.4. Carburo de silicio poroso (PSiC)	8
1.5. Elaboración de carburo de silicio poroso (PSiC)	8
1.6. Anodizado electroquímico de SiC en bulto	9
2. Justificación y Objetivos	13
2.1. Justificación	13
2.2. Objetivos	14
2.2.1. Objetivo general	14
2.2.2. Objetivos particulares	14

3. Muestras y métodos de caracterización	16
3.1. Preparación de muestras	17
3.2. Técnica de difracción de rayos X	17
3.2.1. Determinación de la estructura cristalina	20
3.2.2. Determinación del tamaño de los nanocristales	20
3.3. Fotoluminiscencia del PSiC a bajas temperaturas	22
3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	23
4. Análisis de los espectros de fotoluminiscencia (FL) de PSiC	25
4.1. Espectros de FL de PSiC	26
4.2. Espectros de FL de PSiC en dependencia de los parámetros de preparación	27
4.3. Ajuste numérico de espectros de FL	27
4.4. Dependencia de la intensidad de FL con la temperatura	32
4.5. Cálculo de la Energía de Activación del proceso de apagamiento térmico de la FL	39
4.6. Análisis de picos de FL por el método de Varshni.	43
4.7. Análisis del apagamiento térmico de la intensidad de FL	50
4.8. Conclusiones	51
5. Análisis por Difracción de Rayos X (DRX) de PSiC	53
5.1. Análisis de resultados de XRD, completo	53
5.2. Análisis de resultados de XRD por zonas.	57
5.2.1. La muestra N_1 anodizada a $8mA/cm^2$	57
5.2.2. La muestra N_3 anodizada a $24 mA/cm^2$	60
5.2.3. La muestra N_4 anodizada a $48 mA/cm^2$	63
5.3. Comparación de resultados de XRD para muestras con diferente porosidad	66
5.4. Análisis de XRD, de polvos preparados a base de PSiC	72
5.5. Resultados del análisis comparativo de la muestra en polvo y muestras porosas (N_1, N_3 y N_4)	77

5.6. Análisis de DRX, debido a $K\alpha_2$	80
5.7. Conclusiones	84
6. Dependencia de la Fotoluminiscencia con respecto del Espesor de Capa Porosa y Tamaño de Nanocristales	85
6.1. Dependencia de la FL con el espesor de la capa porosa	85
6.2. Dependencia de la FL con el tamaño de nanocristales	88
6.3. Cálculo de la fuerza de oscilación para emisión de excitones en nanocristales, en caso del acoplamiento de excitón-polaritón.	91
6.4. Cálculo del tiempo de vida de los excitones en nanocristales.	94
6.5. Calculo de la Intensidad de FL de los excitones libres en nanocristales de diferente tamaño y comparación con resultados experimentales	95
6.6. Conclusiones	99
7. CONCLUSIONES GENERALES	100
7.1. Conclusiones	100
7.2. Recomendaciones para trabajo futuro.	102
Referencias	103

Índice de figuras

1.1.	Secuencia de apilamiento de los politipos más comunes del SiC [12].	2
1.2.	Corte transversal (plano 1120) donde se muestran enlaces rotos, capas de silicio, capas de carbono, como se forma una bicapa Si-C y la secuencia de apilamiento del politipo 6H-SiC [14].	3
1.3.	Estructura de bandas del SiC [7].	5
1.4.	Concentración intrínseca de portadores del Silicio, Nitruro de Galio (2H) contra 6H-SiC [16].	7
1.5.	Vista en un plano de una micrografía TEM de una muestra de 6H-SiC anodizada. La anodización es llevada acabo a $V=1.4V$, $I=300\text{ mW}/\text{cm}^2$ en 2.5 % de una solución acuosa de HP [22]	10
1.6.	Imagen de SEM de PSiC: (a) vista plana de material grabados en oscuridad; (b) corte transversal, de material con grabado foto-asistido [1]	11
3.1.	Difracción de una onda electromagnética por una estructura cristalina	18
3.2.	Configuración para hacer el análisis de rayos X [34].	19
3.3.	Corrimiento del espectro del rojo (625-740 nm) al azul (450-500 nm) de muestras de SiC-6H anodizadas a diferentes densidades de corriente, (a) $60\text{ mA}/\text{cm}^2$, (b) $40\text{ mA}/\text{cm}^2$. La excitación fue de 325nm, (láser He-Cd) a temperatura ambiente. Note la diferencia de intensidad y del máximo de FL del material en bulto (c) [65]	22
3.4.	Micrografía Electrónica de Barrido del PSiC preparados a $8\text{ mA}/\text{cm}^2$ (a), $48\text{ mA}/\text{cm}^2$ (b)y duración de 10 min [38].	24
4.1.	Superposición de los espectros FL de las cuatro muestras, medidas a temperatura de 10 K. . .	25

4.2. Espectro de FL y ajuste numérico con seis bandas de la muestra N_1	28
4.3. Espectro de FL y ajuste numérico con seis bandas de la muestra N_2	29
4.4. Espectro de FL y ajuste numérico con seis bandas de la muestra N_3	30
4.5. Espectro de FL y ajuste numérico con seis bandas de la muestra N_4	30
4.6. Ajuste numérico con cinco bandas, del espectro de FL de la muestra N_4, a una temperatura de 10 K.	33
4.7. Ajuste numérico con cinco bandas, del espectro de FL de la muestra N_4, a una temperatura de 20 K.	34
4.8. Ajuste numérico con cinco bandas, del espectro de FL de la muestra N_4, a una temperatura de 30 K.	34
4.9. Ajuste numérico con cinco bandas, del espectro de FL de la muestra N_4, a una temperatura de 40 K.	35
4.10. Ajuste numérico con cinco bandas, del espectro de FL de la muestra N_4, a una temperatura de 50 K.	35
4.11. Ajuste numérico con cinco bandas, del espectro de FL de la muestra N_4, a una temperatura de 60 K.	36
4.12. Ajuste numérico con cinco bandas, del espectro de FL de la muestra N_4, a una temperatura de 70 K.	36
4.13. Ajuste numérico con cinco bandas, del espectro de FL de la muestra N_4, a una temperatura de 80 K.	37
4.14. Cálculo de la energía de activación para la intensidad integrada de FL de las bandas centradas en (2.29 y 2.57) eV relacionadas con defectos en dependencia a la temperatura.	40
4.15. Cálculo de la energía de activación para la intensidad integrada de FL de las bandas (2.82, 3.02 y 3.25) eV relacionadas con excitones en dependencia a la temperatura	41
4.16. Cálculo de la energía de activación para las bandas (2.89, 3.057 y 3.24) eV relacionadas con excitones en dependencia de la temperatura e intensidad	42

4.17. Dependencia de la posición del pico de las bandas "a" de FL relacionadas a defectos con la Temperatura	44
4.18. Dependencia de la posición del pico de las bandas "b" de FL relacionadas a defectos con la Temperatura	45
4.19. Ajuste del comportamiento de la posición de la banda de FL centrada en 2.82 eV correspondiente al politipo 6H-SiC	46
4.20. Ajuste del comportamiento de la posición de la banda de FL centrada en 3.02 eV correspondiente al politipo 6H-SiC	47
4.21. Ajuste del comportamiento de la posición de la banda de FL centrada en 3.25 eV correspondiente al politipo 4H-SiC	48
4.22. Comparación del ajuste numérico, de las bandas de FL centradas en (3.25, 3.02 y 2.82) eV por Varshni.	49
5.1. Difractograma completo de la muestra N_1, anodizada a $8mA/cm^2$	54
5.2. Difractograma completo de la muestra N_3, anodizada a $24mA/cm^2$	55
5.3. Difractograma completo de la muestra N_4, anodizada a $48mA/cm^2$	56
5.4. Difractograma de la muestra N_1, anodizada a $8mA/cm^2$, en el intervalo de $2\theta=20^\circ$ a $2\theta=31^\circ$	57
5.5. Difractograma de la muestra N_1, anodizada a $8mA/cm^2$, en el intervalo de $2\theta=31^\circ$ a $2\theta=37^\circ$	58
5.6. Difractograma de la muestra N_1, anodizada a $8mA/cm^2$, en el intervalo de $2\theta=66^\circ$ a $2\theta=80^\circ$	59
5.7. Difractograma de la muestra N_1, anodizada a $8mA/cm^2$, en el intervalo de $2\theta=80^\circ$ a $2\theta=110^\circ$	59
5.8. Difractograma de la muestra N_3, anodizada a $24mA/cm^2$, en el intervalo de $2\theta=20^\circ$ a $2\theta=31^\circ$	60
5.9. Difractograma de la muestra N_3, anodizada a $24mA/cm^2$, en el intervalo de $2\theta=31^\circ$ a $2\theta=37^\circ$	61
5.10. Difractograma de la muestra N_3, anodizada a $24mA/cm^2$, en el intervalo de $2\theta=66^\circ$ a $2\theta=80^\circ$	62
5.11. Difractograma de la muestra N_3, anodizada a $24mA/cm^2$, en el intervalo de $2\theta=80^\circ$ a $2\theta=110^\circ$	62
5.12. Difractograma de la muestra N_4, anodizada a $48mA/cm^2$, en el intervalo de $2\theta=20^\circ$ a $2\theta=31^\circ$	63
5.13. Difractograma de la muestra N_4, anodizada a $48mA/cm^2$, en el intervalo de $2\theta=31^\circ$ a $2\theta=37^\circ$	64
5.14. Difractograma de la muestra N_4, anodizada a $48mA/cm^2$, en el intervalo de $2\theta=66^\circ$ a $2\theta=80^\circ$	65

5.15. Difractograma de la muestra N_4, anodizada a $48mA/cm^2$, en el intervalo de $2\theta=80^\circ$ a $2\theta=110^\circ$.	65
5.16. Comparación del difractograma de la muestra N_1, N_3, N_4 en el intervalo de 20° a 31°	67
5.17. Comparación del difractograma de la muestra N_1, N_3, N_4 en el intervalo de 31° a 37°	68
5.18. Comparación del difractograma de la muestra N_1, N_3, N_4 en el intervalo de 40° a 66°	69
5.19. Comparación del difractograma de la muestra N_1, N_3, N_4 en el intervalo de 66° a 80°	70
5.20. Comparación del difractograma de la muestra N_1, N_3, N_4 en el intervalo de 80° a 110°	71
5.21. Difractograma completo de PSiC en polvo	72
5.22. Difractograma de PSiC en polvo, en el intervalo de $2\theta=20$ a $2\theta=31^\circ$	73
5.23. Difractograma de PSiC en polvo, en el intervalo de $2\theta=31$ a $2\theta=40^\circ$	74
5.24. Difractograma de PSiC en polvo, en el intervalo de $2\theta=40$ a $2\theta=66^\circ$	75
5.25. Difractograma de PSiC en polvo, en el intervalo de $2\theta=66$ a $2\theta=80^\circ$	75
5.26. Difractograma de PSiC en polvo, en el intervalo de $2\theta=80$ a $2\theta=110^\circ$	76
6.1. Intensidad integrada de las bandas de FL relacionadas con Defectos. En funcion de el espesor de la capa porosa: 1-banda 2.15 eV, 2-banda 2.56 eV.	86
6.2. Intensidad integrada de las bandas de FL relacionadas con excitones. En funcion de el espesor de la capa porosa: 3-banda 2.76 eV, 4-banda 2.89 eV, 5-banda 3.05 eV y 6-banda 3.24 eV.	86
6.3. Dependencia de la Intensidad Integrada de excitones, con el tamaño de la nanopartícula: 3-banda 2.76 eV, 4-banda 2.89 eV, 5-banda 3.057 eV, 6-banda 3.235 eV	87
6.4. Dependencia de la intensidad integrada de la banda de FL 2.76 eV con tamaño de nanopartícula, ajustada con $\frac{1}{L^n}$	89

6.5.	Dependencia de la intensidad integrada de la banda de FL 2.82 eV con el tamaño de nanopartícula, ajustada con $\frac{1}{L^n}$	89
6.6.	Dependencia de la intensidad integrada de la banda de FL 3.02 eV con tamaño de nanopartícula, ajustada con $\frac{1}{L^n}$	90
6.7.	Dependencia de la intensidad integrada de la banda de FL 3.25 eV, con el tamaño de nanopartícula, ajustada con $\frac{1}{L^n}$	90
6.8.	Fuerza de oscilación para excitones dentro de nanocristales de SiC en función del tamaño de la nanopartícula de acuerdo a la ecuación 6.4. Escala y lineal: 1-luz $\lambda = 439$ nm, 2-luz $\lambda = 410$ nm, 3-luz $\lambda = 339$ nm.	93
6.9.	Fuerza de oscilación para excitones dentro de nanocristales de SiC en función del tamaño de la nanopartícula de acuerdo a la ecuación 6.4. Escala y logarítmica: 1-luz $\lambda = 439$ nm, 2-luz $\lambda = 410$ nm, 3-luz $\lambda = 339$ nm.	93
6.10.	Tiempo de vida de las recombinaciones radiativas en función del tamaño de la nanopartícula: 1-luz $\lambda = 439$ nm, 2-luz $\lambda = 410$ nm, 3-luz $\lambda = 339$ nm.	94
6.11.	Dependencia de la porosidad de pozos de PSiC, con el tamaño de la nanopartícula.	96
6.12.	Comparación de los datos experimentales con los teóricos par las tres bandas de FL relacionadas con excitones 2.82 eV (439 nm)(.....), 3.02 eV (410 nm)(- - - -) y 3.25 eV (381 nm)(- - - -), los datos experimentales están indicados como 2.82(●), 3.02(▲) y 3.25(■)	98

Índice de tablas

1.	Comparación de las propiedades del SiC con otros semiconductores [11]	xxv
3.1.	Condiciones de anodizado de las muestras a estudiar	17
3.2.	Tabla de bandas de PL asi como posible origen segun [7].	23
3.3.	Parámetros obtenidos por la caracterización de SEM [38]	24
4.1.	Características de las Gaussianas (bandas) utilizadas en el ajuste numérico con seis bandas, de los espectros de FL, de las muestras N_1, N_2, N_3 y N_4, a la misma temperatura (10 K)	31
4.2.	Características de las Gaussianas utilizadas en el proceso de ajuste a diferentes temperaturas	38
4.3.	Parametros de Varshni obtenidos despues de hacer el ajuste.	46
5.1.	Posicion de picos más intensos, para las diferentes muestras analizadas	54
5.2.	Picos de la muestra N_1 y posicion de picos en tablas para los diferentes politipos de SiC (6H, 4H, 15R)	78
5.3.	Picos de la muestra en Polvo y posicion de picos en tablas para los diferentes politipos de SiC (6H, 4H, 15R)	79
5.4.	Conversión de $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$, de la posición de los picos de la muestra N_1	81
5.5.	Conversión de $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$, de la posición de los picos de la muestra N_3	81
5.6.	Conversión de $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$, de la posición de los picos de la muestra N_4	82
6.1.	Parametros del ajuste por la fórmula $I = \frac{1}{L^n}$	88

6.2. Mínimo de tiempo de vida y máximo de fuerza de oscilación en dependencia del tamaño de los nanocristales, estimada para diferentes longitudes de onda de luz (λ_0). 92

6.3. Tiempo de vida de los excitones, para diferentes longitudes de onda de emisión 2.82(439nm), 3.02(410nm) y 3.25eV(382nm) 97

6.4. Intensidad de FL de emisión de excitones, en función del tamaño del nanocristal de SiC y porosidad, para diferentes longitudes de onda de emisión 2.82 eV(439 nm), 3.02 eV (410 nm) y 3.25 eV(382 nm) 98

Nomenclatura

AIR: Análisis por absorción de infrarojo.

DRX: Difracción de rayos X.

FL: Fotoluminiscencia.

FWHM: Ancho a la mitad del máximo (del inglés "Full Width at Half Maximum").

ICDD: International centre of diffraction data.

PSi: Silicio poroso.

PSiC: Carburo de silicio poroso.

SAD: Difracción en áreas seleccionadas.

SEM: Microscopía electrónica de barrido.

Si: Silicio.

SiC: Carburo de silicio.

TEM: Microscopía electrónica de transmisión (del inglés "Transmission Electron Microscopy").

λ : Longitud de onda de la luz.

t : Tiempo.

f_{osc} : Fuerza de oscilación.

GaN: Nitruro de Galio.

InGaN: Nitruro de Indio Galio.

n_i : Concentración intrínseca de portadores [cm^{-3}].

N_c : Número de estados disponible en la banda de conducción.

N_v : Número de estados disponibles en la banda de valencia.

E_a : Energía de activación de proceso de apagamiento térmico de la FL.

E_g : Banda prohibida (del inglés Energy Gap).

k_B : Constante de Boltzmann.

T : Temperatura en grados K.

W : Ancho a la mitad del máximo.

I_0 : Intensidad máxima de FL a la temperatura más baja.

$(I_p)_{1/2}$: Intensidad del pico de difracción entre dos ($\frac{(I_p)_0}{2}$).

$(I_p)_0$: Intensidad del pico de difracción.

$I(T)$: Intensidad de FL en función de la temperatura.

c_o : Coeficiente de porosidad (0-1).

ϵ_b : Permitividad del material en bulto.

G : Generación de portadores [$cm^{-3}s^{-1}$].

C : Concentración de excitones [cm^{-3}].

τ_{ex} : Tiempo de recombinación de excitones [s].

τ_{NR} : Tiempo de recombinación no radiativa [s].

θ : Ángulo de incidencia del rayo X.

λ : Longitud de onda.

d : Distancia interplanar.

n : Número entero, el cual corresponde a el orden del plano cristalográfico.

E_a : Energía de activación de proceso de apagamiento térmico de la FL.

k : Constante de Boltzman [eV].

T : Temperatura en grados Kelvin.

I_0 : Intensidad máxima de FL a la temperatura mas baja.

$I(T)$: Intensidad de FL en función de la temperatura.

offset: Incremento directo a la curva de ajuste.

xc : Posición del punto más alto de la banda de FL.

w : Ancho medio a la mitad del máximo (*FWHM*).

A Área bajo la curva de la banda de FL.

L : Tamaño de la nanopartícula.

n : Coeficiente para tipo esférico (0.93-1.3).

Glosario

Apagamiento térmico: Decremento de la intensidad de FL con el incremento de la temperatura.

Empatamiento: Diferencia que existe entre los parámetros de red de dos estructuras.

Excitón: Par estable electrón-hueco [56].

Fonón: Modo cuantizado de vibración que tiene lugar en redes cristalinas como la red atómica de un sólido

Goniómetro: Instrumento que mide variación de rayos X con desplazamientos angulares.

Impureza: Elemento distinto a los elementos que constituyen una estructura cristalina.

Interferencia Constructiva: Suma de la amplitudes de dos ondas de la misma naturaleza y frecuencia, cuando estas se encuentran en fase.

Polaritón: Cuasipartícula resultante de un fuerte acoplamiento entre una onda electromagnética y un dipolo (excitón).

Radio de Bohr: Radio de un excitón de acuerdo al modelo de Bohr.

Resumen

Este trabajo presenta los resultados de la caracterización de SiC poroso (PSiC) utilizando las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y Fotoluminiscencia (FL). Se encuentra que los nanocristales de SiC investigados, están compuestos de politipos 6H-SiC con inclusiones de 4H-SiC y 15R-SiC. La fase amorfa del carbono aparece en la superficie de los nanocristales de SiC, en el proceso de anodizado. Se muestra que la intensidad de las bandas de FL relacionadas con defectos (2.14 eV eV, 2.48 eV y 2.74 eV) incrementa proporcionalmente con el espesor de la capa porosa que va de 2.0 a 12 μm . Estos centros de luminiscencia, son debidos a defectos superficiales, aparentemente relacionados con C el cual aparece en el proceso de anodizado del SiC poroso. El incremento en la intensidad para las bandas relacionadas con excitones (2.82 eV, 3.02 eV y 3.25 eV) en el SiC poroso que es atribuido a el incremento en la velocidad de recombinación de excitones en nanocristales. Este es explicado como resultado del confinamiento de excitones y efecto denominado acoplamiento excitón-polaritón en nanocristales de SiC de gran tamaño (6H-SiC, con inclusiones de 15R y 4H-SiC). También se discute el decremento del tiempo de recombinación de excitones y el incremento de la intensidad de FL sobre el decremento del tamaño de los nanocristales que está explicado a base del efecto denominado acoplamiento excitón-polaritón.

Abstract

In this thesis results of porous SiC characterizations using X-ray diffraction and photoluminescence spectroscopy techniques are presented. It is shown that investigated SiC nanocrystals are compounds of 6H-SiC with inclusions of 4H-SiC and 15R SiC polytypes. The amorphous C phase appears on the surface of SiC nanocrystals at the anodization process. The intensity of defect-related FL bands (2.14, 2.48 and 2.74 eV) increases monotonically with PSiC thickness rise from 2.0 to 12 μm . These luminescence centers are attributed to surface defects, apparently related to C which appeared at the PSiC surface during etching process. Intensity enhancement for exciton-related FL bands (2.82, 3.02 y 3.25 eV) is revealed in PSiC. This effect is attributed to the exciton recombination rate increase as result of exciton confinement in big size SiC NCs (6H-SiC with inclusions of 15R-SiC and 4H-SiC). The dependences of exciton recombination time ($\tau_{ex}(n)$) and the intensity of PL on NC sizes are discussed as well on the base of the effect of exciton-polariton coupling in big size nanocrystals.

Introducción

Las propiedades ventajosas del carburo de silicio como estabilidad de la concentración intrínseca de portadores en altas temperaturas (superiores a 600 °C), buena movilidad de portadores ($800 \text{ cm}^2/V.s$, para 4H SiC), amplia banda prohibida (3.2 eV para 4H SiC), y biocompatibilidad, son conocidas desde hace tiempo [1]. Sin embargo la limitante principal para el desarrollo de la electrónica a base de SiC fué la reproducibilidad de crecimiento de obleas.

Se han hecho intentos de obtener obleas tipo 3C-SiC, no obstante éstas no tienen la suficiente calidad para ser utilizadas en los dispositivos y circuitos electrónicos. Los esfuerzos por resolver la escasez de este material a través del crecimiento epitaxial en grandes superficies, como obleas de silicio, dieron resultados poco satisfactorios debido a que aún se encontraban grandes concentraciones de defectos cristalinos. Solo con el desarrollo de la técnica de crecimiento por sublimación Lely, se logró un crecimiento de películas monocristalinas de SiC con calidad suficiente para aplicaciones eléctricas [2, 3]. La primera oblea de 6H-SiC de una pulgada de diámetro, estuvo disponible a nivel comercial en 1989, fue entonces que comenzó el desarrollo de la tecnología de dispositivos a base de SiC.

De los numerosos politipos del SiC, los de potencial aplicación son de la estructura 4H-SiC y 6H-SiC. Esto se debe a la disponibilidad y reproducibilidad de las obleas con estos politipos. Las obleas 4H-SiC son actualmente más caras y menos desarrolladas que las obleas tipo 6H-SiC. No obstante las obleas tipo 4H-SiC tienen mayor movilidad de portadores de carga ($800 \text{ cm}^2/V.s$), lo cual permite elegirla para aplicaciones en dispositivos electrónicos, relegando su uso y existencia al costo de obtención.

El tamaño de las obleas se ha incrementado desde una pulgada hasta 1.375 pulgadas, se espera que la tendencia sea creciente a dos y tres pulgadas [2]. Por ejemplo, una compañía en Los Estados Unidos está vendiendo obleas de más de una pulgada, y otras tres compañías están produciendo obleas similares, las cuales utilizan en la elaboración de sus dispositivos. Los diámetros de oblea de SiC superiores a una pulgada están disponibles a partir de 1993 [3].

El crecimiento controlado de capas epitaxiales de alta calidad, es un punto clave para el desarrollo de la electrónica a base de SiC. El crecimiento homoepitaxial de material tipo n (dopado con N) o tipo p (dopado con Al), es llevado a cabo mediante la técnica de deposición química en fase de vapor (CVD) [4].

En la actualidad la técnica que más ha contribuido al proceso de dopado es la epitaxia por competencia de sitios, reportada por primera vez por Larking y otros [5, 6]. No obstante de este avance, es necesario mejorar la uniformidad de capas epitaxiales y morfología superficial, antes de una posible aplicación en circuitos integrados. El diseño de reactores de CVD y el cambio de condiciones de grabado podrían resolver este problema.

El SiC está ganando terreno en el campo de los semiconductores debido a propiedades superiores a las del Si, que es el material más usado actualmente. Dentro de sus cualidades se encuentran la capacidad de manejar niveles altos de potencia en dispositivos de tamaño reducido, alta temperatura (500-1000 K), resistencia a campos eléctricos (3 MV/cm), además de su buena conducción térmica (4.9-5.0 W/cm), buena velocidad de saturación electrónica (2.7×10^7 cm/s) y su excepcional banda prohibida a temperatura ambiente ($E_g > 3.0$ eV) [7]. En la Tabla 1 se hace una comparación de algunas propiedades de los semiconductores más comunes. Se observa ventaja en algunas propiedades del SiC sobre los otros semiconductores, estas ventajas son las que dan lugar a la posible creación de nuevos dispositivos. La energía elevada de enlace Si-C hace al SiC resistente a los ataques químicos y de la radiación.

El carburo de silicio pertenece a una clase de semiconductores de banda prohibida ancha [9]. El gran valor de la banda prohibida (E_g) del SiC permite diseñar dispositivos de menor tamaño, alta densidad y que soportan grandes voltajes y temperaturas, características que los dispositivos electrónicos elaborados a base de silicio no tienen. Lo anterior se debe a que: a mayor temperatura, se incrementa la concentración intrínseca de portadores afectando la conductividad y corriente de fuga para el caso de una unión p-n.

Una de las desventajas del SiC es su baja movilidad de portadores libres ($370 \text{ cm}^2/Vs$ para

el politipo 6H-SiC, $800\text{cm}^2/Vs$ para el politipo 4H-SiC y $750\text{ cm}^2/Vs$ para el politipo 3C-SiC) comparada con la movilidad de portadores del silicio ($1100\text{ cm}^2/Vs$), que puede quitar méritos en el comportamiento de los dispositivos elaborados con este material.

Debido a la gran movilidad del 4H-SiC ($800\text{ cm}^2/V.s$) (comparada con la movilidad del 6H-SiC ($370\text{ cm}^2/V.s$)), éste politipo ha sido tomado en cuenta como el más adecuado para el diseño de dispositivos electrónicos.

Un ejemplo práctico de la aplicación e importancia del SiC, se muestra en el trabajo de G.W. Hunter[10], el el cual se desarrollan sensores para gas, para aplicaciones aeroespaciales. Estos sensores deben mantener una operación estable en el jet $RP - 1$, para realizar el monitoreo de combustible, de temperatura ambiente a temperaturas criogénicas, en aire o gas inerte. Otra aplicación es el monitoreo de las emisiones en un sistema de combustión o un reactor químico para conocer las condiciones en que se encuentran los sistemas de combustión, la detección precisa y rápida de fuego, lo cual puede evitar accidentes catastróficos.Lo anterior se logra con arreglos tipo Schottky MS (Metal-Semiconductor), MIS (Metal-Aislante-Semiconductor), MOS (Metal-Oxido-Semiconductor) [10]. Con estos arreglos, se logra un incremento exponencial en la corriente de polarización y un incremento cuadrático el la capacitancia , mientras el diodo se encuentre polarizado directamente [10]. Se pueden detectar hidrocarburos, con el mismo arreglo Schottky solo si el diodo trabaja a elevadas temperaturas (400 K), para disociar el hidrocarburo, y formar hidrógeno fácilmente detectable. La estructura Schottky a base de Silicio se torna inestable en altas temperaturas, este problema puede ser resuelto con estructuras Schottky a base de SiC más estables.

Recientemente, se presentaron resultados donde se crecieron películas epitaxiales de GaN sobre SiC poroso de álta calidad. No obstante para utilizar PSiC en la electrónica, es necesario crear una metodología de caracterización de PSiC.

Bastantes estudios acerca de nanoestructuras de SiC como nanocristales, nanocables y nanotubos comenzaron a mediados de los noventa, no obstante es importante mencionar que las

Tabla 1: Comparación de las propiedades del SiC con otros semiconductores [11]

Propiedad	Si	GaAs	6H-SiC	4H-SiC	3C-SiC
Banda Prohibida (eV)	1.1	1.42	2.86	3.2	2.3
Rompimiento dieléctrico @ 10^{17}cm^{-3} (MV/cm)	0.6	0.6	3.2	3	>1.5
Movilidad electrónica ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	1100	6000	370	800	750
Velocidad de saturación de arrastre (cm/s)	10^7	8×10^7	2×10^7	2×10^7	2.5×10^7
Conductividad térmica (W/cm-K)	1.5	0.5	4.9	4.9	5
Movilidad de huecos @ 10^{15}cm^{-3} ($\text{cm}^2/\text{V} - \text{s}$)	420	320	90	115	40
Diámetro de Obleas Comerciales (Pulgadas)	12	6	1.375	1.375	No

investigaciones en el campo de las nanoestructuras a base de SiC está en sus etapas iniciales.

La electrónica a base de silicio, está llegando al límite de sus capacidades físicas. Es por eso que se tiene interés en nuevos dispositivos, que trabajen más rápido y mejor. En este sentido, el carburo de silicio es un buen candidato por las ventajas expuestas anteriormente.

No obstante del avance tecnológico alcanzado con el carburo de silicio en bulto, el estudio de las propiedades fundamentales del carburo de silicio poroso no ha sido desarrollado como para el SiC o PSi. Por lo que la investigación y el desarrollo de las técnicas de caracterización no destructiva del carburo de silicio poroso es esencial para el desarrollo de nuevos dispositivos a base de PSiC, en el presente trabajo se reporta la caracterización no destructiva de PSiC mediante las técnicas de FL y difracción de rayos X.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Politipos del SiC

Politipos de SiC. El SiC tiene diferentes politipos, en la base de datos de la ICDD (international Centre of Diffraction Data), hay un total de 58 politipos, entre los que dominan las estructuras hexagonal, cúbica y rombohédrica, la diferencia fundamental entre estos politipos es la secuencia de empaquetamiento de las bicapas Si-C en la dirección $\langle 0001 \rangle$. De tal modo que para mantener un solo politipo, la secuencia de apilamiento debe mantenerse constante. Esto es relativamente fácil de lograr si el crecimiento ocurre por la propagación de pasos (empaquetamiento secuencial) a través de la superficie de crecimiento del SiC (Figura 1.1) [12].

Sin embargo, en el crecimiento del SiC hay una tendencia a la acumulación de pasos (repetición de la capa anterior, al finalizar una secuencia) lo cual en un momento dado favorece la formación de zonas con la misma capa. En este caso, los átomos de Si y C no son capaces de formar un nuevo borde de paso y en lugar de eso, tienden a formar núcleos en las regiones centrales. Este nuevo núcleo puede tener una secuencia de apilamiento diferente y con ello puede ocasionar un cambio en el politipo en el crecimiento del cristal. Hay muchas secuencias de apilamiento, de las cuales la mayoría son poco comunes.

Si designamos con la variable A a una bicapa de átomos Si-C en el plano-A, como B a una bicapa de átomos SiC en el plano B, y como C a una bicapa de átomos en el plano C en una red cerrada y compacta. Entonces podemos generar una serie de celdas unitarias por la variación

de la secuencia de apilamiento sobre el principal eje cristalino. La secuencia de apilamiento ABCABC genera la estructura tipo blenda de zinc 3C-SiC (con un paso de tres bicapas), la secuencia de apilamiento ABABAB genera la estructura tipo wurtzita 2H-SiC (con un paso de dos bicapas). Otras secuencias de apilamiento, como ABACABAC generan la estructura 4H-SiC (con un paso de 4 bicapas) y la secuencia de apilamiento ABCACBABCACB genera la estructura 6H-SiC (con un paso de seis bicapas) (ver figura 1.1). El número de átomos por celda unitaria varia de politipo a politipo, afectando significativamente el número de bandas de energía y sus propiedades vibracionales.

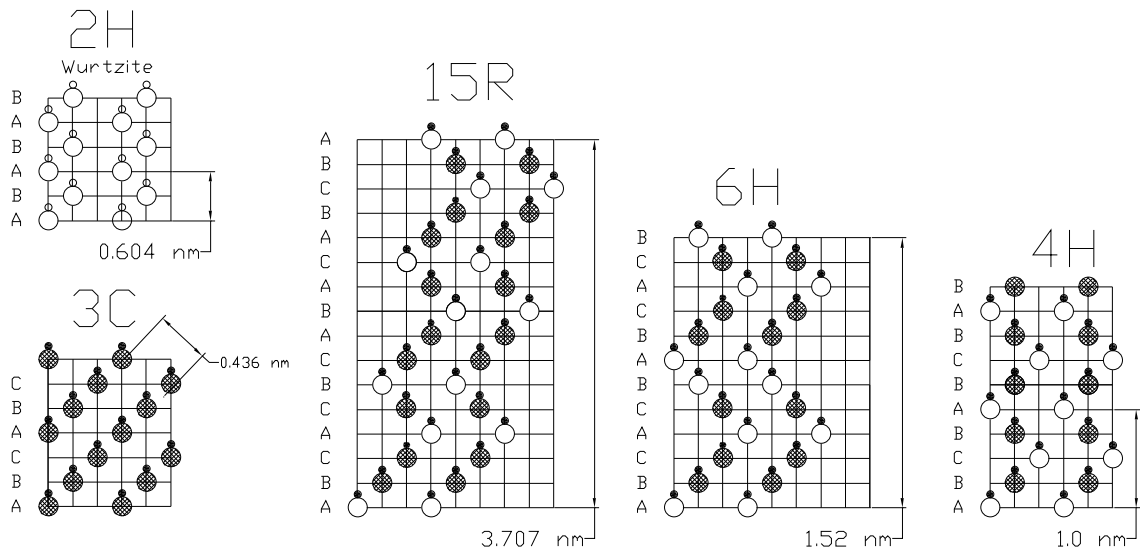


Figura 1.1: Secuencia de apilamiento de los politipos más comunes del SiC [12].

En la figura 1.1, se muestran el empaquetamiento de la estructura 6H-SiC en la dirección (0001), se muestran las bicapas y la secuencia de apilamiento. Las letras h y k, representan un átomo de silicio y un par silicio-carbono respectivamente.

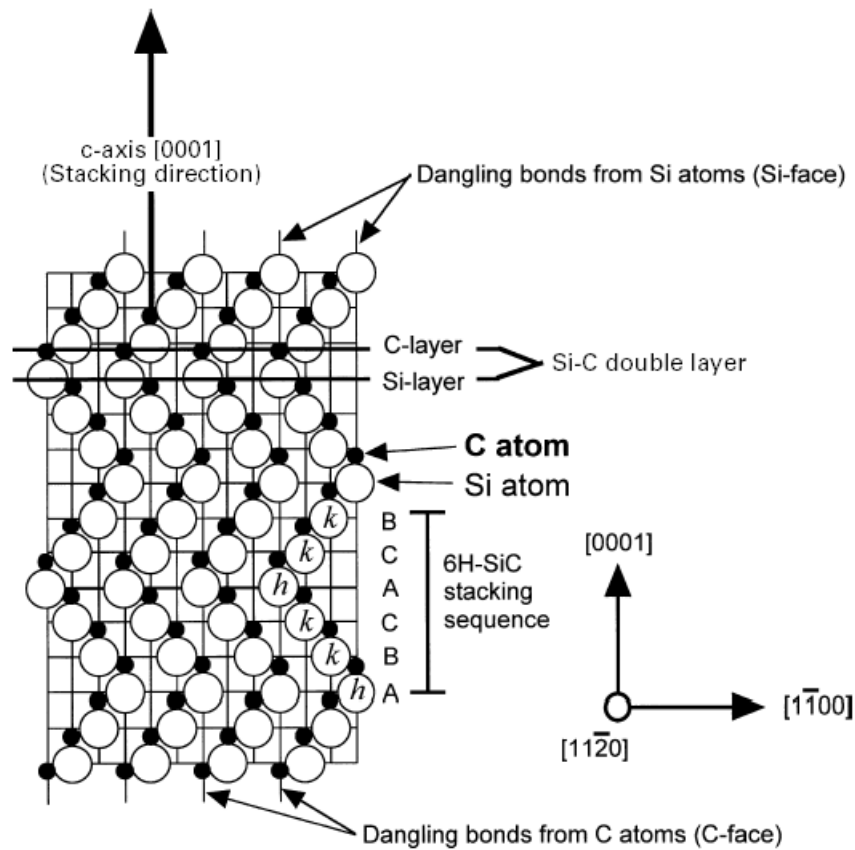


Figura 1.2: Corte transversal (plano 1120) donde se muestran enlaces rotos, capas de silicio, capas de carbono, como se forma una bicapa Si-C y la secuencia de apilamiento del polipítipo 6H-SiC [14].

Cuando un electrón o un fotón interactúa con la red, es de particular importancia saber si la red es periódica o consta de muchos defectos o impurezas. De tener defectos o impurezas, el análisis por absorción en infrarrojo (AIR), la resistencia eléctrica, la ruptura dieléctrica, y el ensanchamiento de picos en difracción de rayos X, se ven afectados. Los parámetros que dependen de la temperatura, como expansión térmica, y conductividad térmica, también son afectados [13].

Esta diversidad, en su estructura de bandas electrónica y vibracional, afecta las propiedades físicas de los polipítipos [7]. En la manufactura de sustratos, es de vital importancia estar seguros de que la oblea completa es de un solo polipítipo, debido a que inestabilidades en el proceso de crecimiento pueden causar un cambio espontáneo en el polipítipo, lo cual puede repercutir en las

propiedades eléctricas del material, además de que puede generar microporos. Las ventajas que presenta el SiC han sido explotadas en la elaboración de dispositivos semiconductores para su uso en alta temperatura y alta potencia.

1.2. Impurezas en el SiC

Debido a las propiedades eléctricas del SiC, ha sido necesaria la investigación de nuevas técnicas de crecimiento e incorporación de impurezas [15].

En un material intrínseco, la concentración de electrones en la banda de conducción es igual a la concentración de huecos en la banda de valencia y el producto de ambas concentraciones es igual al cuadrado de la concentración intrínseca de portadores ($np = ni^2$), en estas condiciones el nivel de Fermi se encuentra a la mitad de la banda prohibida no obstante en algunos materiales como el silicio esto no se cumple [9].

La banda prohibida E_g es igual a la diferencia entre el punto más alto de la banda de valencia con el punto más bajo de la banda de conducción. La energía de Fermi en un semiconductor intrínseco se encuentra a la mitad de la banda prohibida esto es $E_f = \frac{E_g}{2}$, tomando como referencia cero el punto más alto de la banda de valencia, esta energía puede ser desplazada hacia la banda de conducción (material tipo n) o de valencia (material tipo p) mediante la incorporación de impurezas. Al agregar impurezas de Nitrógeno (N) a nuestra muestra de SiC obtenemos un material tipo **n**, si agregamos impurezas de Aluminio (Al), obtenemos un material tipo **p** [9]. Al proceso de agregado de impurezas se le llama dopamiento.

Una consecuencia importante de la impurificación es la formación de niveles energéticos intermedios en la banda prohibida. En la creación de semiconductores extrínsecos un proceso importante es el de impurificación, el cual debe ser altamente controlado, esto es porque la concentración de portadores mayoritarios influye directamente en las propiedades eléctricas; de hecho es ésta quien determina las propiedades del semiconductor. El material con el cual se va a realizar la impurificación debe ser aproximadamente del mismo tamaño que el material base,

ésto se hace con el fin de no afectar la estructura cristalina.

En la estructura de bandas de la Figura 1.2, al incorporar donores a una estructura cúbica, se crean estados de impurezas a 52.1 meV de la banda de conducción (E_{Dk}). Al incorporar donores a una estructura hexagonal se crean estados de impurezas a 98.1 meV de la banda de conducción (E_{Dh}).

Al incorporar aceptores a una estructura cúbica, se crean estados de impurezas de 0.19-0.23 eV de la banda de valencia (E_{Ak}). Al incorporar aceptores a una estructura hexagonal, se crean estados de impurezas de 0.19-0.23 eV de la banda de valencia (E_{Ah}). En cualquier caso es fácil liberar electrones (o huecos) para conducción a bajas energías térmicas, de acuerdo a la energía de activación de los niveles de impurezas, que se encuentra en el orden de $3kT$, donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en grados Kelvin (0.25 eV a 300 K) [9].

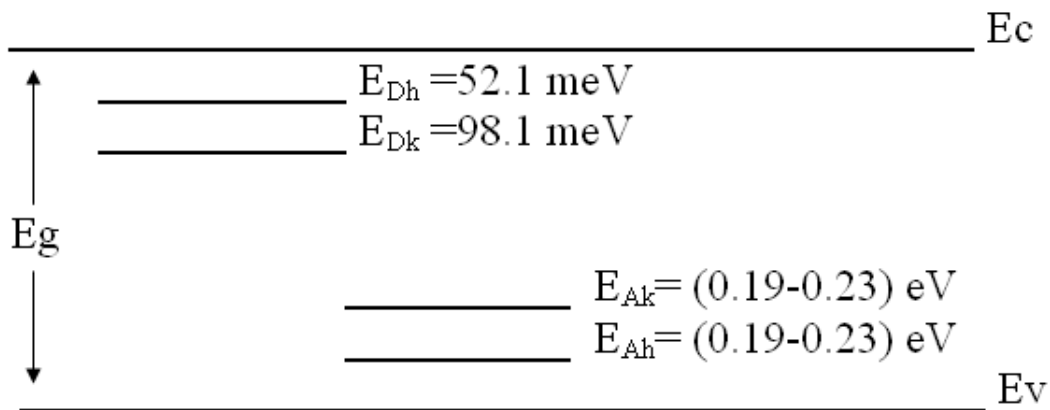


Figura 1.3: Estructura de bandas del SiC [7].

1.3. Concentración de portadores

Dentro de las ventajas importantes del SiC sobre el Si está su estabilidad a altas temperaturas. Ésto motiva a la industria de la electrónica a poner su atención en los semiconductores de banda ancha, y en especial en el SiC. Conforme la temperatura incrementa, las características

de los dispositivos semiconductores se degradan hasta que no ofrecen suficiente funcionalidad para la aplicación deseada. Un mecanismo de degradación es la concentración de portadores libres que gobierna la operación del dispositivo (a mayor temperatura, mayor concentración de portadores).

El control de la concentración local de portadores de carga es vital para la operación de cualquier dispositivo semiconductor y esta es realizada durante el proceso de fabricación, mediante la incorporación intencional de impurezas en varias regiones deseadas del semiconductor.

En el Si a temperatura ambiente, la concentración de electrones (portadores de carga) en una región tipo n es casi igual a la concentración de dopantes introducidos durante el proceso de fabricación, lo mismo ocurre para un material tipo p. Dependiendo del tipo de dispositivo, una región pobremente dopada usualmente tiene entre 10^{12} a 10^{18} átomos por cm^{-3} . Sin embargo, los átomos dopantes no son la única fuente de portadores ya sean electrones y huecos. Incluso si no hubiese átomos dopantes presentes, cada semiconductor tendría un número de electrones y huecos presentes en la banda de conducción y de valencia respectivamente, los cuales son generados térmicamente. A esta concentración de portadores se le llama concentración intrínseca de portadores, debido a que esta es una propiedad intrínseca del semiconductor a una temperatura determinada.

$$ni = \sqrt{NcNve^{-\frac{Eg}{kT}}} \quad (1.1)$$

Esta concentración en cm^{-3} tiene una dependencia exponencial con la temperatura del semiconductor como puede apreciarse en la ecuación 1.1 [9], en donde T es la temperatura en grados Kelvin, k es la constante de Boltzmann ($8.621 \times 10^{-5} eVK^{-1}$), Eg es el ancho de la banda prohibida en eV , Nc y Nv son la densidad de estados efectiva en las bandas de conducción y de valencia respectivamente para el semiconductor en cm^{-3} . Los parámetros Eg , Nc y Nv , son propiedades fundamentales del cristal que tienen sustancialmente menos dependencia de la temperatura comparado con el término exponencial en la ecuación 1.1.

La dependencia de la concentración intrínseca (n_i) de portadores con la temperatura de diferentes semiconductores se muestra en la Figura 1.4 [16]. Podemos ver que a temperatura ambiente la n_i del silicio (1.1eV) está alrededor de 10^{10} cm^{-3} , la cual es despreciable comparada con 10^{17} a 10^{14} cm^{-3} , cuando se impurifica el material. Sin embargo cuando la temperatura se incrementa mas allá de los 500 °C, habrá aproximadamente, la misma cantidad intrínseca de portadores que la que se genera con dopantes en un semiconductor de Si. Entonces, la conductividad eléctrica, para regiones pobremente dopadas de dispositivos de silicio, llega a tener una influencia indeseable con la concentración intrínseca de portadores, en lugar de la cantidad de dopantes necesaria para una operación eléctrica apropiada.

En la Figura 1.3, y la ecuación 1.1 es fácil observar que los semiconductores con banda prohibida amplia (alrededor de 3 eV) tienen menor concentración intrínseca de portadores con la temperatura que el silicio, y por lo tanto se mantiene la estabilidad de la n_i , hasta temperaturas superiores a los 600 °C.

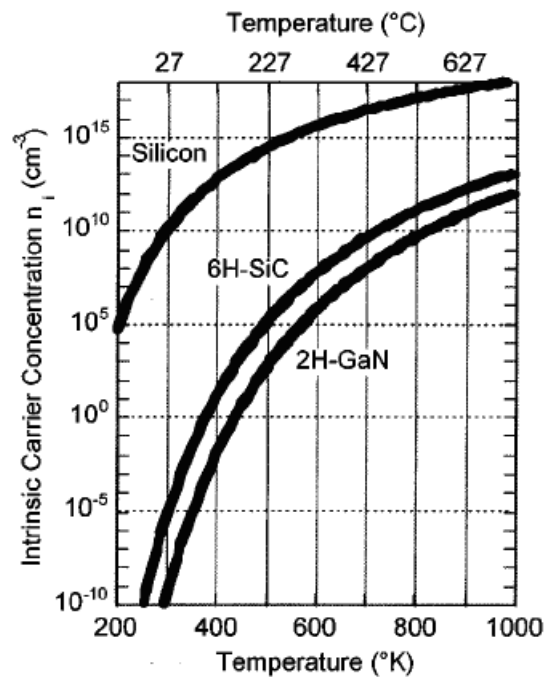


Figura 1.4: Concentración intrínseca de portadores del Silicio, Nitruro de Galio (2H) contra 6H-SiC [16].

1.4. Carburo de silicio poroso (PSiC)

Ya en 1990, Canham [21], descubrió que el Silicio Poroso (PSi) era capaz de emitir luz visible a temperatura ambiente a energías de fotón superiores a la banda prohibida del silicio sin procesar. Éste descubrimiento estimuló a muchos investigadores a estudiar la emisión de las nanopartículas de Si debido al efecto de confinamiento cuántico. Sin embargo la superficie del Si es fácilmente oxidable en aire, por lo tanto la luminiscencia e intensidad son inestables, debido a la introducción de defectos de estado superficiales [32], este hecho motivó el estudio de materiales porosos. Lo anterior hace que los especialistas en materiales y dispositivos de la actualidad se interesen en el estudio del PSiC, de hecho en algunos campos como la optoelectrónica, microelectrónica, ingeniería biomédica, ya se están utilizando aunque no a nivel comercial [21].

Entre los diferentes tipos de nanoestructuras de SiC, las nanoestructuras que se comenzaron a investigar fueron aquellas con aplicaciones potenciales a nanoescala como emisores de luz principalmente. Recientemente se ha estudiado experimentalmente la luminiscencia de cristales de SiC, debido a que ópticamente el SiC muestra pobre emisión a temperatura ambiente pero esta puede ser incrementada disminuyendo el tamaño de la nanopartícula a decenas de nanómetros. Con esta reducción de tamaño se pueden alcanzar longitudes de onda que se desplazan al color azul donde es posible tener algunas aplicaciones técnicas como en las telecomunicaciones por fibra óptica, monitores, etc.

La importancia principal de que se tenga un desplazamiento hacia longitudes de onda más cortas, conforme la porosidad se incrementa, es que podemos obtener luz entonable (variable), de acuerdo al tamaño de las nanopartículas [1].

1.5. Elaboración de carburo de silicio poroso (PSiC)

Los métodos de obtención de nanocristales de SiC varían de acuerdo al tipo de matriz en la cual se encuentran los nanocristales. Por ejemplo se pueden obtener nanocristales de SiC bombardeando con iones de Carbono (C) Silicio en bulto o Dioxido de Silicio [1], también se

puede hacer un bombardeo de iones de Si y C a una matriz polimérica [32], o en su defecto se tienen en suspensiones coloidales [17].

La obtención de PSiC se ha llevado a cabo principalmente por la técnica de anodizado electroquímico de SiC tipo 4H y 6H en bulto. Hasta el momento solo se han sugerido algunas posibles causas del crecimiento de poros en el SiC, algunas de ellas sugieren que es la misma estructura 6H la causante del crecimiento, también es posible que el grabante (ácido fosfórico (HP)) sea el causante [21].

Hay quienes sugieren que el cambio en la química de la superficie es quien inicia dicho crecimiento, pero aun no se tiene la certeza [1].

1.6. Anodizado electroquímico de SiC en bulto

Al igual que el PSi, el PSiC se puede generar mediante la técnica de anodizado electroquímico [17], la estructura porosa resultante está compuesta por nanoalambres interconectados con tamaños que van desde menos de un nanómetro hasta decenas de nanómetros, dependiendo de las condiciones de fabricación [41].

A diferencia del Si, que fácilmente es anodizado en HF, solo el ácido fosfórico (HP) causa descomposición lenta en el SiC. Algunas de las variantes de la técnica de anodizado electroquímico son: El grabado por ion reactivo, con coeficientes de grabado que van de 50 a 200 nm/min; grabado anódico en presencia de iluminación de defectos discordantes hechos de SiC tipo n, politipos α (cúbico), y β (hexagonal), otra variante es el grabado foto-electroquímico asistido por laser, usando como electrolito H_2O ; HF; H_2O_2 en relaciones de 205:5:1, con esta técnica se han alcanzado coeficientes de grabado que van de 1-100 $\mu\text{m}/\text{min}$ [1].

Una vez que una oblea de 6H-SiC es sometida a un proceso de anodizado electroquímico asistido por luz, se obtiene la estructura porosa mostrada en la figura 1.5, en donde las áreas brillantes representan poros, éstos poros se extienden formando una estructura dentítrica, esta morfología es similar a la observada en el silicio, el tamaño del poro varía desde 10 a 30 nm, y

el espacio entre poros en promedio es de 150 nm, mientras que las ramas aparecen separadas por unos cuantos nanómetros, la morfología del poro varía a lo largo de toda la superficie de la muestra. Ésto se atribuye principalmente a la no uniformidad de el proceso de grabado fotoelectroquímico, debido a la variación de la intensidad de luz o a la posición del cátodo [22].

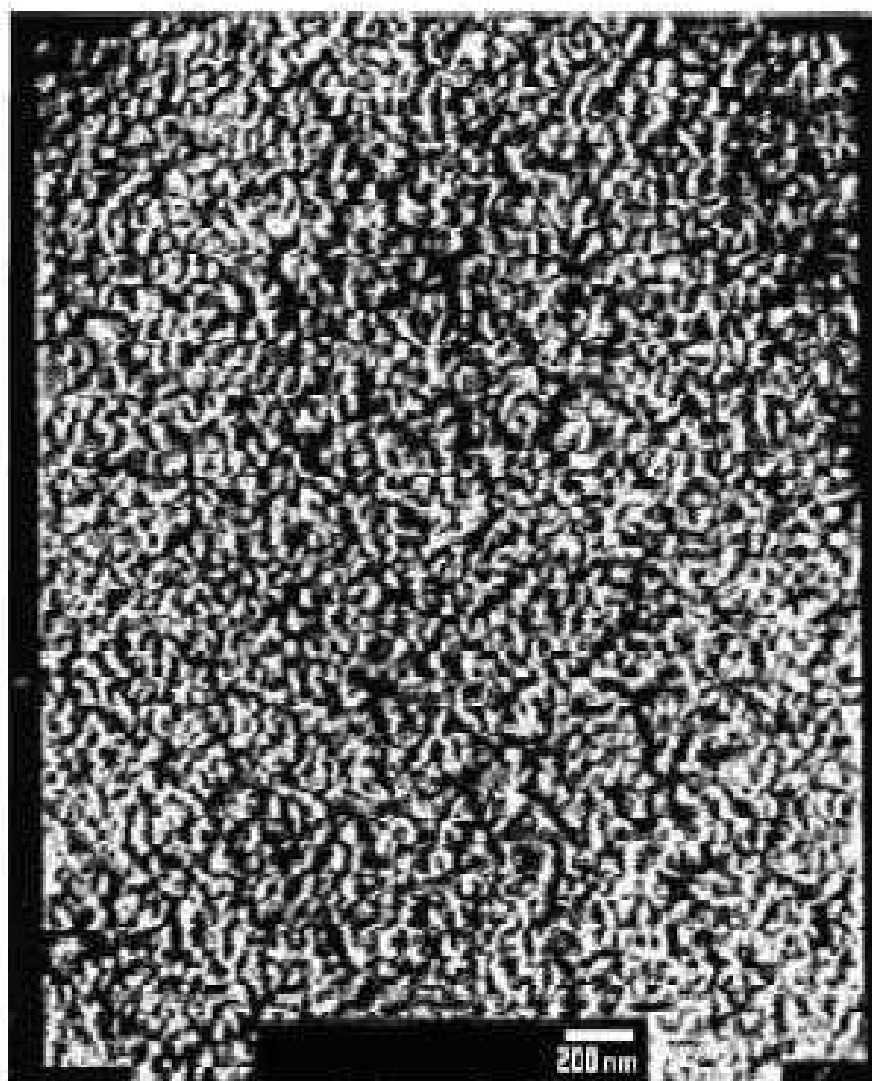


Figura 1.5: Vista en un plano de una micrografía TEM de una muestra de 6H-SiC anodizada. La anodización es llevada a cabo a $V=1.4V$, $I=300 \text{ mW/cm}^2$ en 2.5 % de una solución acuosa de HP [22]

Se ha mostrado mediante SAD (Select-Area Diffraction) que los poros se encuentran fuertemente unidos al sustrato y presentan estructura 6H.

Materiales porosos de carburo de silicio dopados con boro (p) y no dopados con boro (β) pueden ser obtenidos mediante la técnica de anodizado electroquímico [20]. Las micrografías por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) indican que ambas muestras poseen estructura similar al silicio poroso. Sin embargo hay algunas diferencias entre muestras, principalmente en forma, ya que la muestra con impurezas, tiene tamaños de partícula que van de 50 a 70 nm con una morfología de alambres. La muestra sin impurezas, tiene una estructura irregular con un tamaño mucho menor [20].

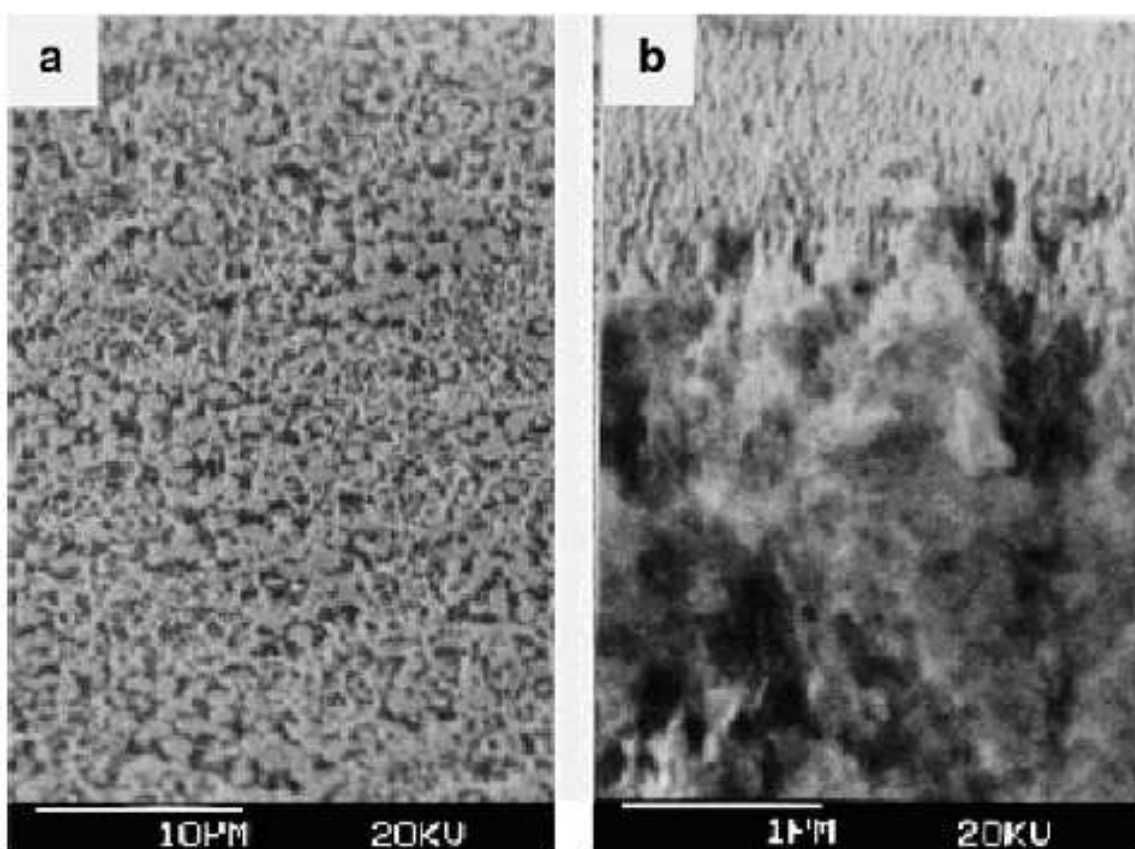


Figura 1.6: Imagen de SEM de PSiC: (a) vista plana de material grabados en oscuridad; (b) corte transversal, de material con grabado foto-asistido [1]

El SiC poroso es preparado mediante grabado electroquímico de 6H-SiC tipo n, dopados con $(1 - 3) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ impurezas de nitrógeno en soluciones de $2.5MNH_4F$ y HF con o sin iluminación UV. Las imágenes obtenidas por SEM, muestran un el ancho promedio de las fibras

de $(0.5 - 1) \mu\text{m}$ en el material grabado sin iluminación y menor a 50 nm para la muestra con iluminación. De la figura 1.5 se deduce la morfología de las muestras, algunos parámetros son proporcionales al tamaño del poro, como la resistividad. De esta manera, un tamaño de fibra pequeño resulta en un material semi-aislante.

Con respecto a las propiedades ópticas. Únicamente se ha observado emisión débil a temperatura ambiente cuyo origen es aun desconocido [1]. El diámetro del cristal es demasiado grande (20nm) para exhibir el fenómeno de confinamiento cuántico [1] como pasa con en silicio.

Capítulo 2

Justificación y Objetivos

2.1. Justificación

El SiC es ya aplicado a nivel tecnológico debido a una potencial ventaja respecto al Si en aplicaciones de potencia, temperaturas y frecuencias altas, donde se requiera buena estabilidad térmica y resistencia a la presencia de altos campos, entre otras propiedades.

Las obleas de SiC y PSiC son ampliamente usadas como un sustrato ideal para el crecimiento epitaxial de nitruros (GaN, AlN, BN) debido a su buen empatamiento de red y alta conductividad térmica [23]. Por ejemplo, el GaN y AlN tienen una relación de empatamiento de aproximadamente 3.6 %, lo que elimina la producción de esfuerzos en la zona de unión [24, 25]. El PSiC se emplea también en la elaboración de fotodiodos [28, 29], fotodetectores de Nitruro de Galio [31], así como LEDs de UV lejano [32], por lo que la información obtenida acerca de las características de capas de PSiC, es de gran importancia.

La creación y caracterización de películas de PSiC es incipiente comparada con la actual tecnología del Si.

Se tienen disponibles métodos eléctricos para medir los parámetros del material en bulto (Conductividad, efecto Hall). No obstante los procedimientos necesitan contactos eléctricos y dan información de las propiedades de transporte promediadas sobre volúmenes relativamente grandes. Por lo que pruebas con métodos ópticos resultan de gran interés, debido a que éstos son métodos no destructivos [7].

En el presente trabajo se propone la caracterización no destructiva a base de fotoluminiscencia y difracción de rayos X, de películas de PSiC preparadas de distinta manera, además se estiman los parámetros que pueden ser útiles para la caracterización de pozos de PSiC en futuras aplicaciones tecnológicas y científicas.

2.2. Objetivos

2.2.1. Objetivo general

Caracterizar películas nanocristalinas de SiC poroso preparadas por anodizado electroquímico manteniendo un tiempo de anodizado constante (10 seg.) y una densidad de corriente variable (8 mA/cm^2 "N_1", 16 mA/cm^2 "N_2", 24 mA/cm^2 "N_3", 48 mA/cm^2 "N_4"), por métodos de emisión de luz y difracción de Rayos X, con el fin de obtener una metodología de caracterización de materiales porosos con métodos no destructivos.

2.2.2. Objetivos particulares

1. Analizar los espectros de fotoluminiscencia (FL) de las muestras N_1, N_2, N_3 y N_4 para determinar la naturaleza de las emisiones.
2. Analizar la dependencia con la temperatura, de la muestra N_4 de PSiC, a fin de determinar la naturaleza de las emisiones, en la muestra con mayor porosidad.
3. Analizar el espectro de difracción de rayos X (DRX) de las muestras N_1, N_3 y N_4; con el fin de determinar los politipos de SiC presentes.
4. Analizar el espectro de difracción de rayos X de una muestras de SiC pulverizada con el objetivo de comparar su difractograma con los difractogramas de las muestras N_1, N_2, N_3, N_4.
5. Anallizar la dependencia de los espectros de fotoluminiscencia, con el espesor de la capa porosa y el tamaño del nanocristal, de las muestras N_1, N_2, N_3, N_4.

6. Estimar numéricamente los parámetros de FL en dependencia del tamaño de nanocrystal, comparar resultados teóricos y experimentales de FL.

Capítulo 3

Muestras y métodos de caracterización

En este capítulo se describen las condiciones de crecimiento de las muestras. Se revisan conceptos básicos para el análisis de los espectros obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización.

Actualmente, existen muchas técnicas de identificación de propiedades a nanoescala. En el presente trabajo se hace un enfoque en aquellas que permiten obtener las propiedades ópticas y estructurales. Las técnicas de evaluación son:

- Difracción de Rayos X (DRX): Se utiliza para determinar la estructura de las muestras N_1, N_3 y N_4 (amorfa, monocristalina, policristalina), además de identificar los politipos de SiC presentes. Los difractogramas fueron obtenidos por personal del laboratorio de Difracción de rayos X del Departamento de Ciencia de Materiales de la ESFM. El equipo que emplearon fué un difractómetro A8 Advance Bruker, con flanco de cobre con una longitud de onda de 0.154 nm ($\lambda=1.54\text{\AA}$).
- Fotoluminiscencia (10 K a 80 K): Se emplea para conocer los mecanismos de generación de la luz presentes en el PSiC, además de conocer la contribución de cada politipo al espectro total. Las mediciones se realizaron por personal de la Universidad de Florida del Sur, Tampa, EE.UU., en el marco del proyecto de colaboración científico de CONACyT, México-NSF, EE.UU. N42436-y.

3.1. Preparación de muestras

La técnica de anodizado electroquímico tiene dos factores principales que afectan el tamaño de las nanopartículas, estos factores son la densidad de corriente y el tiempo de anodizado [7]. Las muestras con las cuales se trabajó fueron elaboradas por el IOFFE (Instituto de Física Técnica) en San Petesburgo Rusia, mediante un proceso de anodizado superficial de un sustrato 6H-SiC tipo n (comercial) con resistividad de $(0.052 \Omega cm)$ y orientación (0001), en una solución acuosa de HF al 3%, a una corriente continua en el intervalo de $8 mA/cm^2$ a $48 mA/cm^2$, y un tiempo de anodizado de 10 min. Sin iluminación externa, cada muestra contiene una parte porosa y una no porosa la cual sirve como referencia, ver tabla 3.1.

Tabla 3.1: Condiciones de anodizado de las muestras a estudiar

Grupo de Muestras	Densidad de Corriente de Grabado [mA/cm^2]	Tiempo de grabado [min]
N_1	8	10
N_2	16	10
N_3	24	10
N_4	48	10

3.2. Técnica de difracción de rayos X

La dispersión consiste en la desviación de cualquier tipo de onda en torno a un objeto [33]. Cuando una onda 1 es desviada por un objeto P, existe la posibilidad de que interactue con una onda 2 desviada por un objeto Q y entonces interactuen constructiva o destructivamente. Cuando se presenta la interferencia constructiva, podemos obtener información acerca del arreglo espacial de los objetos que dispersaron las ondas 1 y 2 (Ver figura 3.1).

Un rayo X difractado, puede ser definido como un haz compuesto por una gran cantidad de rayos dispersos interfiriendo constructivamente [34]. Los Rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en la materia, y como los átomos están dispuestos (en el caso de un cristal) ordenadamente, es posible utilizar la difracción de rayos X como un método

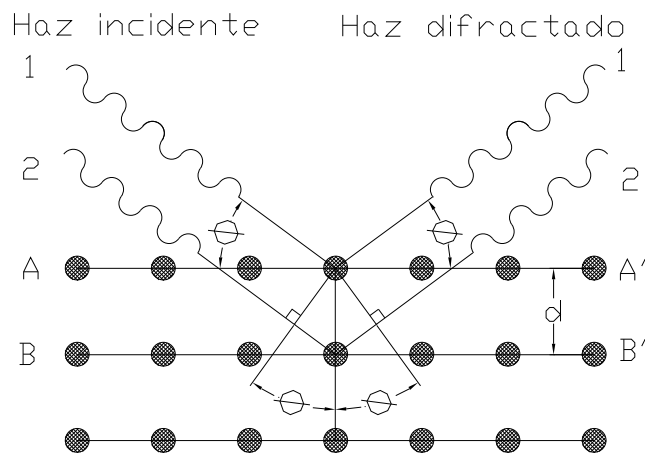


Figura 3.1: Difracción de una onda electromagnética por una estructura cristalina

para explorar la naturaleza de la estructura cristalina.

La radiación utilizada para las mediciones es del orden de $(0.5 - 2.5)$ nm la cual corresponde a un espectro de energía de $5 - 20$ KeV. La penetración típica es de $100 \mu\text{m}$.

La condición para que se presente la interferencia constructiva, se rige por la ley de Bragg (Ecuación 3.1) [34].

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.1)$$

Donde:

θ es el ángulo de incidencia del rayo X

λ es la longitud de onda

d es la distancia interplanar

n es un número entero, el cual corresponde a el orden de la capa difractada.

El arreglo experimental de un difractómetro de rayos X consta de un tubo de rayos X (T),

un contador o sensor (D), un objetivo o muestra (C), dispuestos en un arreglo $\theta - 2\theta$ ilustrado en la Figura 3.2.

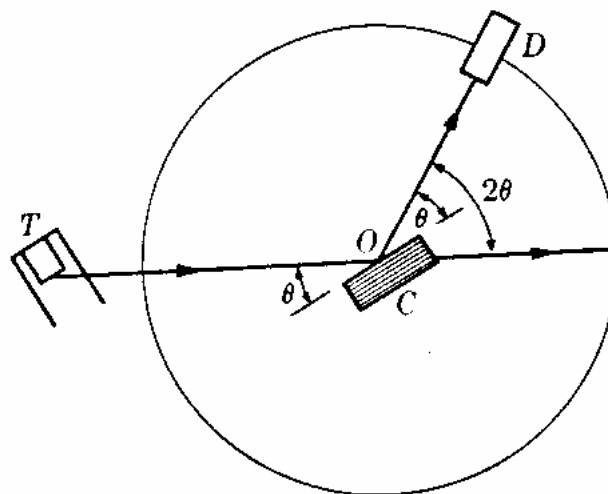


Figura 3.2: Configuración para hacer el análisis de rayos X [34].

El registro del espectro difractado puede realizarse empleando los siguientes dispositivos experimentales:

- Métodos fotográficos (cámaras Debye-Scherrer)
- Difractómetro de polvo

La diferencia radica en el registro, en las cámaras de polvo el espectro se registra en una película fotográfica, en la que la densidad de oscurecimiento indica la intensidad de las radiaciones reflejadas. En el difractómetro de polvo, se obtiene un registro gráfico de las señales que las reflexiones originan en detectores electrónicos de radiación, siendo este último el método a utilizar.

El difractómetro de polvo, normalmente posee una geometría de tipo Bragg-Brentano en el que, el contador electrónico puede formar un ángulo variable ($2\theta = 3^\circ - 110^\circ$) con el haz incidente de rayos X.

Cuando la muestra gira un ángulo θ , el contador gira 2θ , este movimiento θ - 2θ es el que hace que el difractómetro, se denomine "Diffractómetro de dos círculos"(figura 3.2). En un difractómetro comercial la muestra se sitúa en el centro de eje (C) del goniómetro de precisión, cuya velocidad angular esta sincronizada en la relación anterior 2:1 con el detector. El registro gráfico o difractograma consiste de picos distribuidos en función de los valores angulares, 2θ , y que corresponden a las de las reflexiones que representan. Las alturas de estos máximos y sus áreas constituyen magnitudes muy representativas de la intensidad de las reflexiones correspondientes, las cuales pueden ser medidas con gran exactitud y reproducibilidad. La identificación de una fase cristalina por este método se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X característico. Estos diagramas están coleccionados en fichas, libros y bases de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales. Para la identificación de los compuestos es necesario encontrar la mayor semejanza del espectro obtenido con las tablas cristalográficas.

3.2.1. Determinación de la estructura cristalina

Una vez obtenidos los difractogramas, se eligen los picos mas intensos, posteriormente se hace una comparación con tablas de la base de datos PCPDFWIN de la ICDD (Internacional Centre of Diffraction Data) para saber que tipo de estructura estan presentes.

Al consultar la base de datos de la ICDD, se obtuvieron 58 politipos para el Carburo de Silicio, con los cuales se hizo la comparación de los difractogramas obtenidos (Muestras N_1, N_3 y N_4), para así poder saber que tipo de estructura predominaba.

3.2.2. Determinación del tamaño de los nanocristales

La técnica de difracción de rayos X nos permite realizar una estimación del tamaño de la nanopartícula. El análisis se hace a partir del mismo arreglo experimental de polvos, el cual puede utilizarse en nuestra muestra, ya que esta es una película policristalina, y al hacer incidir

un haz de Rayos X y rotar la muestra, este difracta en todas las direcciones de la misma manera que en el arreglo experimental de polvos [34]. El tamaño "ideal" que se obtiene en un patrón de difracción se encuentra de 10^{-3} cm a 5×10^{-5} cm (500nm), pero si el tamaño es menor a este, entonces los planos disponibles son menos y la condición de Bragg está limitada. Para eliminar esta limitante es necesario, por un lado aumentar la velocidad de rotación o utilizar una radiación de mayor penetración (longitud de onda (λ) más grande). En general para determinar el tamaño de las partículas (D), se mide el ancho (W) de un pico de difracción en la posición teta (θ), en donde la intensidad ($(I_p)_0$) ha disminuido a la mitad del máximo de este valor ($(I_p)_{(1/2)}$).

$$\frac{(I_p)_{1/2}}{(I_p)_0} = \frac{1}{2} = e^{(\frac{\pi}{\lambda^2})W^2D^2\text{Cos}^2\theta} \quad (3.2)$$

Aplicando \ln a ambos lados obtenemos:

$$-\ln 2 \cong -\frac{\pi}{\lambda^2}W^2D^2\text{Cos}^2\theta \quad (3.3)$$

despejando W de la ecuación 3.3, se tiene:

$$W = \frac{0.94\lambda}{D\text{Cos}\theta} \quad (3.4)$$

La ecuación 3.4 es conocida como la fórmula de Scherrer, para cristales con estructura cúbica [34]. En nuestro caso se dispone del ancho a la mitad del máximo (W) y del ángulo 2θ , haciendo un despeje y sustituyendo la longitud de onda se tiene el tamaño del nanocrystal 3.6:

$$\lambda = 0.154\text{nm} \quad (3.5)$$

$$D = \frac{0.14476}{W\text{Cos}\theta} \quad (3.6)$$

De la ecuación 3.6 podemos estimar el tamaño de las nanopartículas.

3.3. Fotoluminiscencia del PSiC a bajas temperaturas

En 1990 Canham descubre la emisión del silicio poroso (PSi) a energías superiores a la banda prohibida. Los mecanismos de generación de FL para este material fueron ampliamente estudiados, permitiendo cuestionarse si en materiales porosos de otros semiconductores, se presenta emisión a energías superiores. La gran eficiencia en la luminiscencia observada en prototipos de LED's basados en PSi, generó gran interés en este fenómeno. Por este motivo es de particular interés saber si el SiC presenta las mismas características que otros materiales porosos como el PSi.

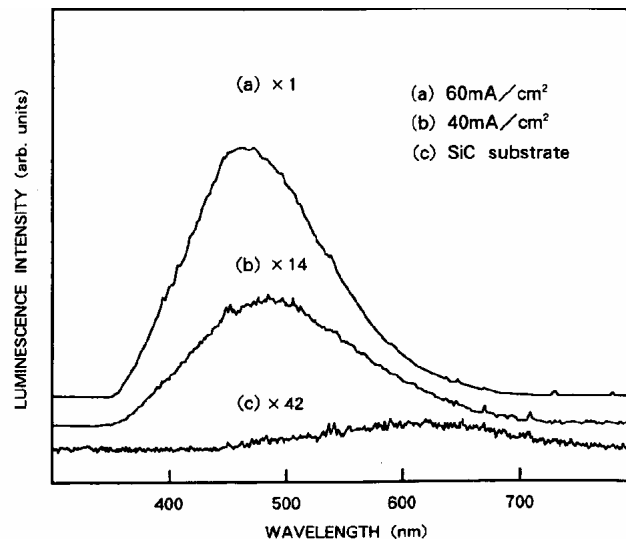


Figura 3.3: Corrimiento del espectro del rojo (625-740 nm) al azul (450-500 nm) de muestras de SiC-6H anodizadas a diferentes densidades de corriente, (a) 60 mA/cm^2 , (b) 40 mA/cm^2 . La excitación fue de 325nm, (láser He-Cd) a temperatura ambiente. Note la diferencia de intensidad y del máximo de FL del material en bulto (c) [65]

En 1995, Matsumoto, y otros. reportaron un fuerte incremento de la FL a temperatura ambiente de muestras de PSiC anodizadas electroquímicamente usando principalmente el politipo SiC-6H [65]. Observaron que el PSiC anodizado de SiC-6H presenta un corrimiento de su pico de fotoluminiscencia al azul (de 1.8 a 2.6 eV), junto con un incremento en intensidad por un factor de aproximadamente 500 (Figura 3.3), Matsumoto sugiere además que estos efectos son en gran medida resultado del confinamiento cuántico muy similar al PSi. No obstante la energía

de los cuantos de luz fué menor, a la E_g del politipo 6H-SiC (2.86 eV).

Se resume en la tabla 3.2 los principales mecanismos de las bandas de FL del PSiC, así como su posible origen [7]. Para un análisis más detallado acerca de ésta técnica se puede ver a referencia [48].

Tabla 3.2: Tabla de bandas de PL asi como posible origen segun [7].

Banda de FL en eV	Posible origen
1.25	Defectos en superficie de 6H-SiC
1.58	Defectos en superficie de 6H-SiC
1.76	Defectos en bulto de 6H-SiC
2.06	Excitón ligado a defectos de Boro en 6H-SiC
2.28	E_g 3C-SiC; Recombinación ($N^- - B^+$)
2.58	Excitón ligado a defectos complejos de Al en SiC
2.70	Defectos en superficie de 6H-SiC D-A-Par ($N^- - B^+$) en 4H-SiC
2.85	Par Donor (Al)-Aceptor en 6H-SiC E_g SiC- 6H E_g (excitón) 24R-SiC
3.05	Recombinación de un excitón ligado a un centro iso-electrónico en 6H-SiC E_g (excitón) SiC
3.26	Defectos en superficie E_g (excitón) 4H-SiC Confinamiento cuántico en Nanocristales de 3C-SiC

3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Una técnica muy poderosa para analizar las nanoestructuras, tamaño de nanocrystal y profundidad de pozos porosos es mediante microscopía electrónica de barrido (SEM del inglés Scanning Electron Microscopy). Las muestras que se analizan en este trabajo (N_1, N_2, N_3 y N_4) fueron analizadas previamente por M. Morales [38]. En ese trabajo se reportan los datos que aparecen en la tabla 3.3, estos datos servirán posteriormente para hacer una comparación entre las intensidades de fotoluminiscencia con el espesor de la capa porosa y el tamaño de nanocrystal. En la figura 3.4 se puede observar que el tamaño de los poros, varía de 100-400

nm y el tamaño de los alambres de SiC decremanta de 200-300 nm a 50-100 nm.

Tabla 3.3: Parámetros obtenidos por la caracterización de SEM [38]

Muestra	Densidad de Corriente de Grabado [mA/cm^2]	Tiempo de grabado [min]	Espesor de la película (μm)	Tamaño de la nanopartícula [nm]	Porosidad
N_1	8	10	2	213-253	0.20
N_2	16	10	4	140-160	0.42
N_3	24	10	6	70-100	0.65
N_4	48	10	12	60-75	0.80

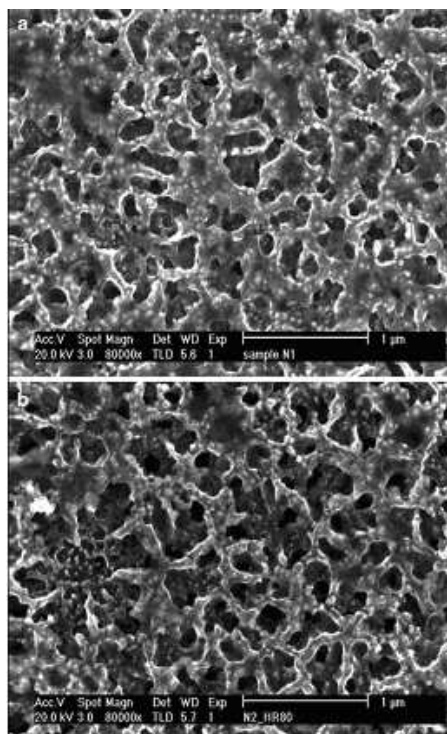


Figura 3.4: Micrografía Electrónica de Barrido del PSiC preparados a $8mA/cm^2$ (a), $48mA/cm^2$ (b) y duración de 10 min [38].

Capítulo 4

Análisis de los espectros de fotoluminiscencia (FL) de PSiC

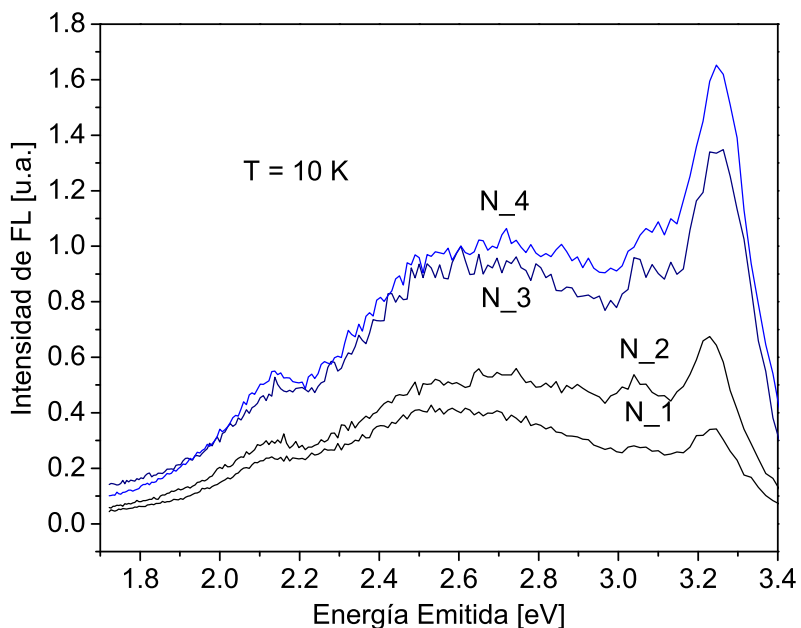


Figura 4.1: Superposición de los espectros FL de las cuatro muestras, medidas a temperatura de 10 K.

En este capítulo se presentan los espectros de FL (obtenidos a una temperatura de 10 K) de las muestras N_1, N_2, N_3, N_4 (ver tabla 3.3 y figura 4), posteriormente se hace un ajuste numérico con seis Gaussianas (bandas) sugeridas por la literatura enlistadas en la

tabla 3.2 (dos bandas relacionadas con defectos y cuatro bandas relacionadas con excitones) [7, 38, 39], se encontró que hay únicamente hay dos bandas relacionadas con defectos y tres bandas relacionadas con excitones.

Se analiza el comportamiento de las bandas de FL de la muestra N_4 (más porosa) a temperaturas de 10 K, 20 K, 30 K, 40 K, 50 K, 60 K, 70 K, y 80 K, posteriormente se realiza un ajuste numérico con cinco bandas. Una vez que se realizó el proceso de ajuste por cinco bandas, se encontró que hay un desplazamiento de la posición de las bandas y un decremento en la intensidad de FL conforme incrementa la temperatura. Se atribuye el desplazamiento y decremento de intensidad de las bandas a la estructura porosa obtenida después del anodizado electroquímico. Estudios de FL, muestran que el espectro del SiC en bulto varía únicamente en la intensidad respecto a la temperatura [7]. Por regla el decremento en la intensidad integrada conforme incrementa la temperatura es debido a los procesos de recombinación asistidos por fonón.

Se calcula la energía de activación para el proceso de apagamiento térmico y finalmente se modela el comportamiento de la posición de las bandas mediante la ecuación de Varshni [58].

4.1. Espectros de FL de PSiC

La fotoluminiscencia es la emisión de luz de los cuerpos cuando estos son excitados con luz. Para que se de la emisión de un fotón, un electrón debe pasar de un estado de alta energía a un estado de baja energía, no necesariamente de la banda de conducción a la banda de valencia. Cuando un sistema es excitado mediante luz, la energía es reflejada, transmitida o absorbida, cuando la luz es absorbida, el sistema gana energía y algunos electrones cambian de un estado de baja energía a un estado de alta energía, estos electrones tienden a regresar a su estado de baja energía (estado base) y en su regreso emiten un fotón, cuando tenemos estados de energía bien definidos (banda angosta) el espectro de FL tiene un ancho estrecho (emisión excitónica), y cuando tenemos estados de energía aleatorios se tiene un espectro de FL ancho (banda ancha,

emisión relacionada con defectos).

En la figura 4 se muestran los espectros de FL de las cuatro muestras. A simple vista se observa un incremento en la intensidad de FL conforme la porosidad incrementa también, el mayor incremento se da cuando la corriente de anodizado incrementa de 16 mA/cm^2 (N_2) a 24 mA/cm^2 (N_3), no es posible determinar si hay desplazamiento de los picos conforme la porosidad lo hace.

4.2. Espectros de FL de PSiC en dependencia de los parámetros de preparación

Evidentemente el espectro de FL de las muestras N_1, N_2, N_3 y N_4 es una superposición de subbandas traslapadas y pueden ser ajustadas numéricamente en un conjunto de componentes individuales en el intervalo espectral de 1.8 eV a 3.4 eV, éstas bandas al sumarse crean una curva de ajuste [7, 38, 39]. De la misma manera como se hace en la literatura, se realizó en este trabajo.

Una vez que se conoce el posible origen de la FL se hace el proceso de ajuste con bandas centradas en las posiciones que indica la tabla 4.1. En las figuras 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, se muestran los espectros de FL obtenidos, y su respectivo ajuste numérico. De esta manera podemos conocer el comportamiento de cada uno de los fenómenos involucrados en el proceso de emisión de luz, siendo cada banda un fenómeno diferente.

4.3. Ajuste numérico de espectros de FL

Para poder analizar cada una de las bandas de FL (mecanismo de emisión de luz) conforme la porosidad incrementa, éstas se etiquetan de la siguiente manera:

- banda 1 centrada en 2.15 eV
- banda 2 centrada en 2.56 eV

- banda 3 centrada en 2.76 eV
- banda 4 centrada en 2.89 eV
- banda 5 centrada en 3.06 eV
- banda 6 centrada en 3.23 eV

En la Figura 4.2 se observa el espectro de FL y ajuste numérico de la muestra N_1, se hace un ajuste con 6 bandas de FL con base a la referencia [7]. La diferencia del ancho entre las bandas, permite pensar que las bandas de menor energía son generadas por recombinación de portadores vía defectos en el PSiC, y las otras 4 por emisión de excitones. Se observa que las primeras dos bandas (2.15 y 2.56) eV tienen un ancho más grande, y las cuatro últimas (2.76, 2.89, 3.06, 3.23) eV un ancho a la mitad del máximo estrecho, el saber que el ancho medio es estrecho, permite atribuir el origen de estas bandas a excitones [56].

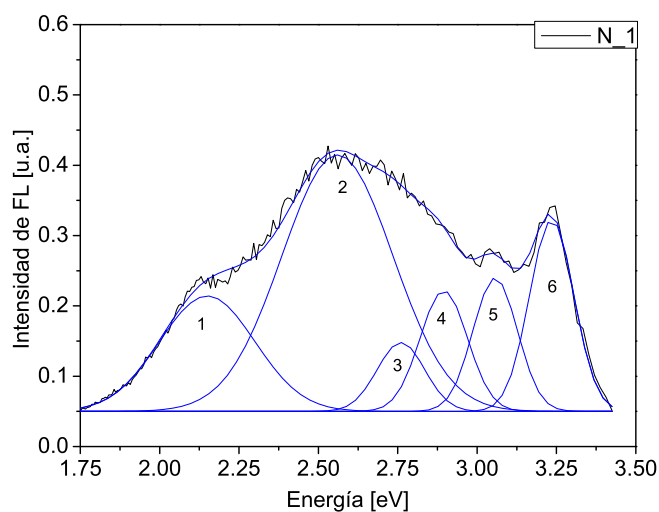


Figura 4.2: Espectro de FL y ajuste numérico con seis bandas de la muestra N_1

En las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5 se muestran los espectros de PL de las muestras N_2, N_3, N_4, así como su ajuste numérico por 6 bandas. Las posiciones de las bandas encontradas son (2.15

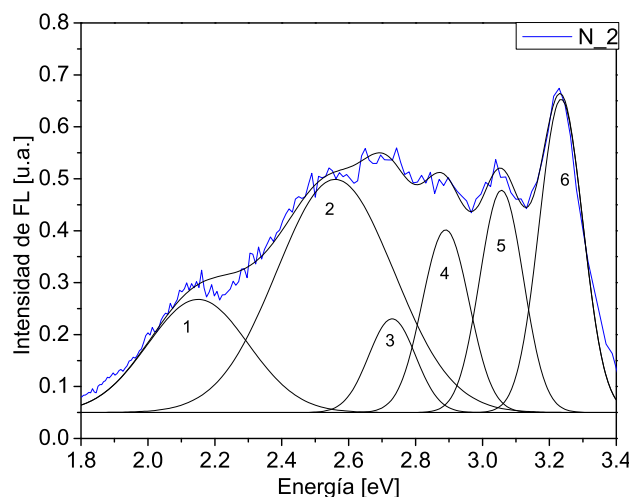


Figura 4.3: Espectro de FL y ajuste numérico con seis bandas de la muestra N.2

y 2.56) eV, para bandas relacionadas con defectos y (2.76, 2.89, 3.06, 3.23) eV para las bandas cuya naturaleza se relaciona con excitones.

Con el incremento de la capa de PSiC y decremento del tamaño de los nanocristales de SiC (ver tabla 3.3), la intensidad de todas las bandas de FL incrementa. Sin embargo se puede ver que la intensidad de las bandas de FL excitónicas tiene un incremento más rápido comparado con la intensidad de FL de las bandas relacionadas con defectos (ver tabla 4.1). Además en cristales de 6H-SiC se observa una banda de FL en 3.25 eV, con energía más alta comparada con $E_g(6H)=3.0$ eV. Lo anterior es posible explicarlo mediante el efecto de confinamiento cuántico en nanocristales de SiC [7, 38, 39]. Sin embargo al mismo tiempo, es posible conectarlo con inclusiones del politipo 4H-SiC que tiene una banda prohibida de 3.26 eV, para poder tener la certeza del origen de esta banda se hace el estudio por difracción de Rayos X.

Hasta ahora solo se ha determinado la naturaleza de cada banda de acuerdo a su ancho medio, es necesario hacer un análisis más detallado (Cap. 6) para poder determinar con más certeza la naturaleza de las bandas de FL.

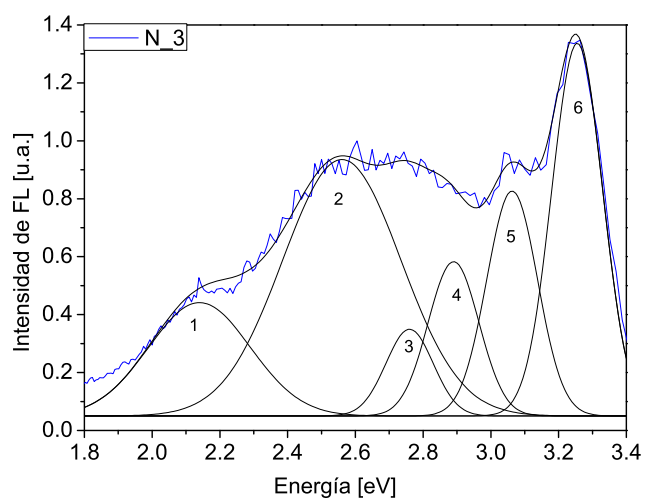


Figura 4.4: Espectro de FL y ajuste numérico con seis bandas de la muestra N_3

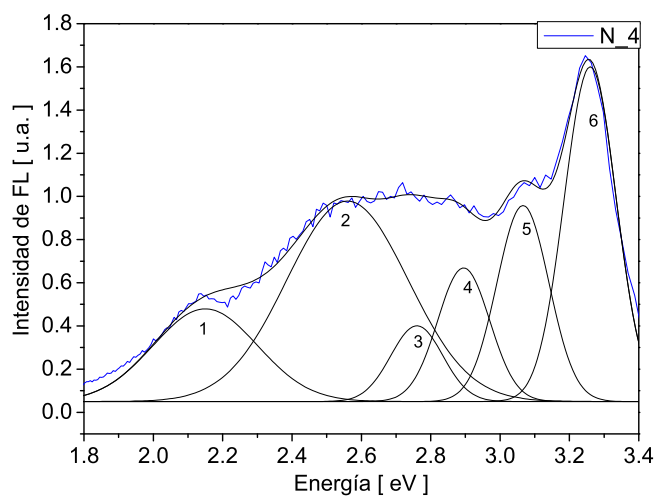


Figura 4.5: Espectro de FL y ajuste numérico con seis bandas de la muestra N_4

Los parámetros de las bandas que se utilizaron en el proceso de ajuste numérico pueden visualizarse en la Tabla 4.1, con estos datos podemos realizar nuestro análisis de resultados basados en la teoría.

Tabla 4.1: Características de las Gaussianas (bandas) utilizadas en el ajuste numérico con seis bandas, de los espectros de FL, de las muestras N_1, N_2, N_3 y N_4, a la misma temperatura (10 K)

Parámetro	N_1	N_2	N_3	N_4
Offset	0.05	0.05	0.05	0.05
xc1(eV)	2.15	2.15	2.14	2.15
w1(eV)	0.3	0.3	0.3	0.3
A1	0.061	0.081	0.147	0.161
xc2(eV)	2.56	2.56	2.56	2.56
w2(eV)	0.35	0.35	0.35	0.35
A2	0.16	0.196	0.388	0.407
xc3(eV)	2.76	2.73	2.76	2.76
w3(eV)	0.15	0.14	0.14	0.15
A3	0.018	0.031	0.052	0.065
xc4(eV)	2.89	2.89	2.89	2.89
w4(eV)	0.15	0.14	0.15	0.15
A4	0.032	0.061	0.1	0.116
xc5(eV)	3.057	3.057	3.062	3.066
w5(eV)	0.14	0.13	0.15	0.15
A5	0.033	0.069	0.146	0.17
xc6(eV)	3.235	3.235	3.255	3.26
w6(eV)	0.14	0.13	0.15	0.15
A6	0.047	0.098	0.241	0.291

Se sabe que las bandas relacionadas con excitones tienen un ancho a la mitad del máximo estrecho, que las bandas relacionadas con defectos tienen un ancho a la mitad del máximo amplio, además que la posición de las bandas de FL a una determinada temperatura es constante. De lo anterior se parte para iniciar el proceso de ajuste numérico, con una banda centrada en los 3.05 eV porque es una de las emisiones características del 6H-SiC que sabemos está presente en las muestras, las otras posiciones se inician en base a la literatura [7, 38, 39], y mediante un proceso iterativo, se logran obtener los valores mostrados en la tabla 4.1, en donde *offset* es

un incremento directo a la curva de ajuste, xc es la posición de la banda, w es el ancho medio a la mitad del máximo ($FWHM$) y A es el área bajo la curva de la banda. Los números enfrente de las variables, indican la banda a la cual pertenece el parámetro.

En esta sección, se realizó un análisis con seis bandas etiquetadas del 1 al 6. Se muestra en los cuatro espectros ajustados que la banda número 3 está cubierta en su totalidad por la banda número 2 (Ver figuras 4.2 a la 4.5), además de tener muy poca intensidad. Lo anterior se sugiere que las bandas 2 y 3 tienen la misma naturaleza relacionada con defectos. Se hace un análisis con cinco bandas para analizar si las bandas 2 y 3 son en realidad una sola banda, así como para corroborar la naturaleza excitónica de las bandas de mayor energía (4, 5 y 6).

4.4. Dependencia de la intensidad de FL con la temperatura

En la sección anterior los espectros de FL de las muestras N_1, N_2, N_3 y N_4 se analizaron a la misma temperatura, se pudo observar que no había desplazamiento considerable en la posición de las bandas y el incremento en la intensidad de FL era proporcional a la porosidad, motivo por el cual, los mecanismos de emisión son los mismos entre muestras.

El hecho de que los mecanismos de emisión entre las muestras sean los mismos, da posibilidad de analizar la FL de solo una muestra sin pérdida de generalidad. En esta sección se analiza el comportamiento de las bandas de FL, a diferentes temperaturas de la muestra N_4, que es la de mayor porosidad y menor tamaño de nanopartículas. Al igual que en el análisis con diferente porosidad, el espectro de FL a diferentes temperaturas es una superposición de bandas traslapadas, con un comportamiento Gaussiano, por tal motivo se realizó un ajuste con cinco bandas mostrado en las figuras 4.6 a 4.13.

Se etiquetan las bandas de FL, utilizadas en el ajuste a diferentes temperaturas, con las letras a , b , c , d y e , para distinguirlas del ajuste realizado en la sección anterior.

Se comienza el proceso de ajuste por el espectro de mayor intensidad que en este caso es

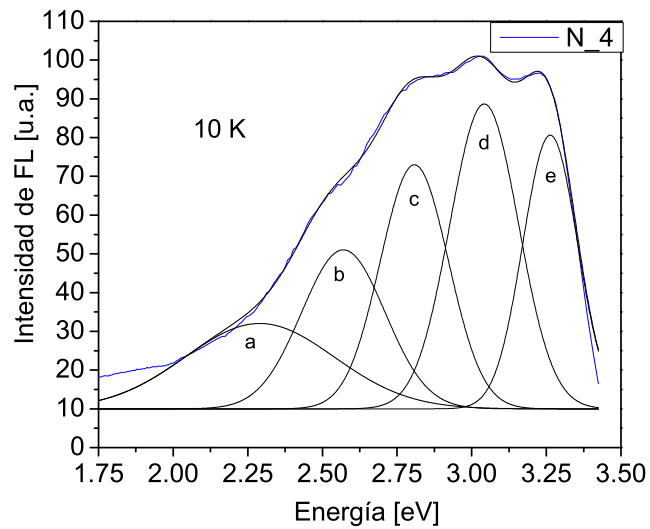


Figura 4.6: Ajuste numérico con cinco bandas, del espectro de FL de la muestra N_4, a una temperatura de 10 K.

el obtenido a 10 K Figura 4.6. En este espectro se obtienen cinco bandas con anchos medios de 400 meV, 360 meV, 230 meV, 210 meV y 180 meV, como primera aproximación se tiene que las dos primeras bandas están relacionadas a defectos, y las últimas tres son de naturaleza excitónica.

En la Figura 4.7 se muestra el ajuste por cinco bandas del espectro de FL a 20K, la posición de los picos varía ligeramente, se obtienen anchos medios iguales a los obtenidos en el ajuste a 10 K (Fig. 4.6).

El comportamiento de los anchos medios obtenidos en el ajuste a 10 y 20 K se mantiene constante nuevamente a 30 K Figura 4.8, sin embargo la banda centrada alrededor de los 3.25 eV sufre un ligero ensanchamiento de 5 meV.

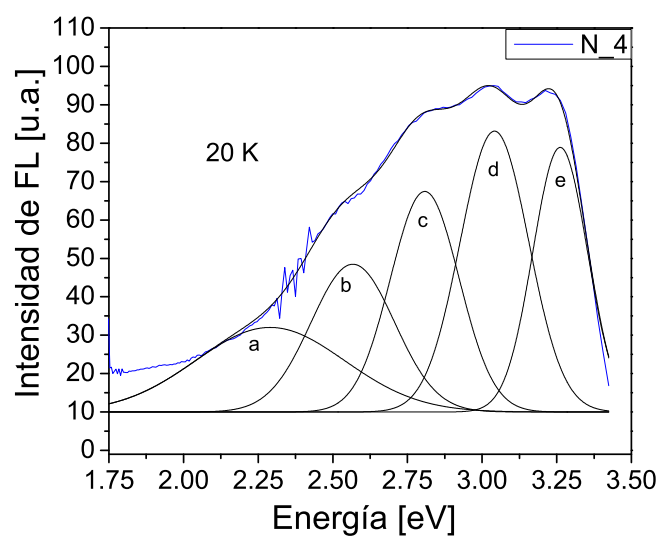


Figura 4.7: Ajuste numérico con cinco bandas, del espectro de FL de la muestra N_4, a una temperatura de 20 K.

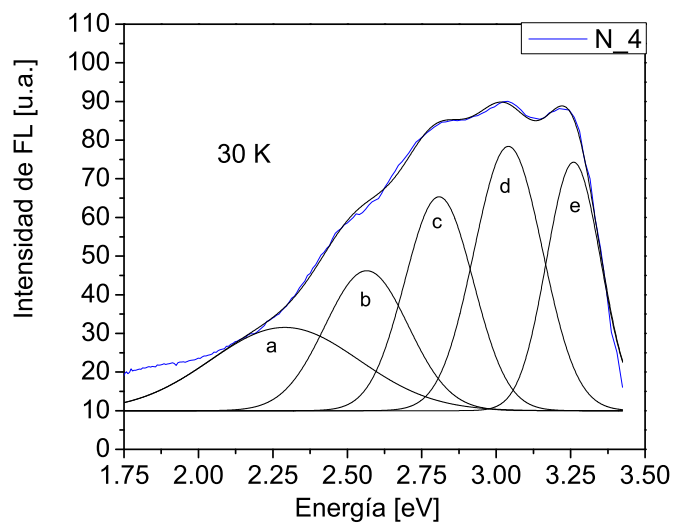


Figura 4.8: Ajuste numérico con cinco bandas, del espectro de FL de la muestra N_4, a una temperatura de 30 K.

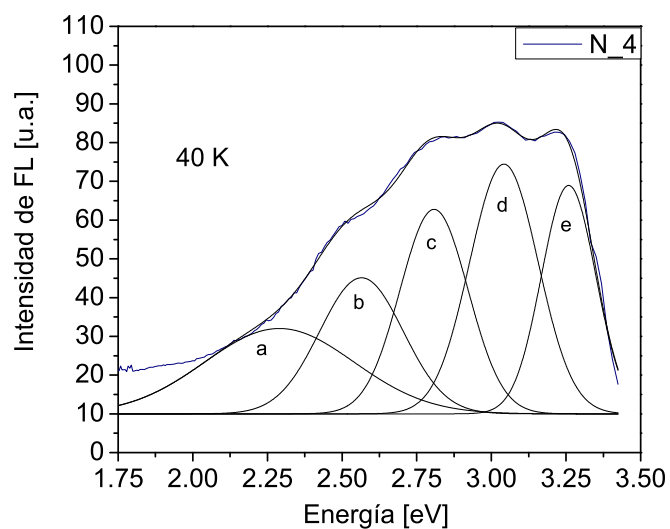


Figura 4.9: Ajuste numérico con cinco bandas, del espectro de FL de la muestra N_4, a una temperatura de 40 K.

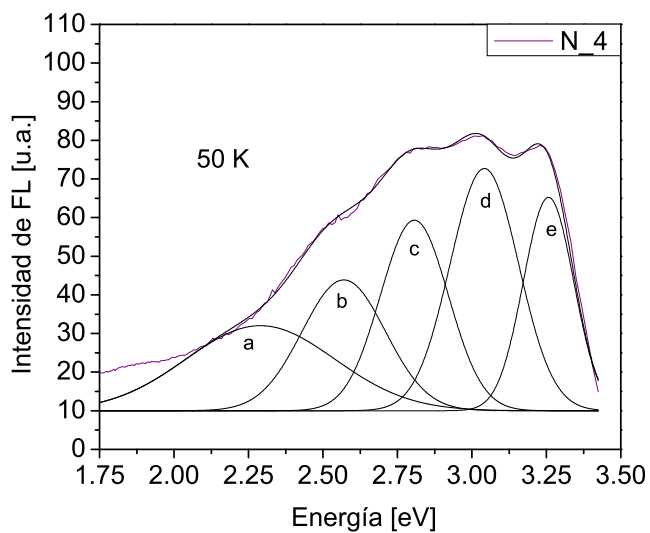


Figura 4.10: Ajuste numérico con cinco bandas, del espectro de FL de la muestra N_4, a una temperatura de 50 K.

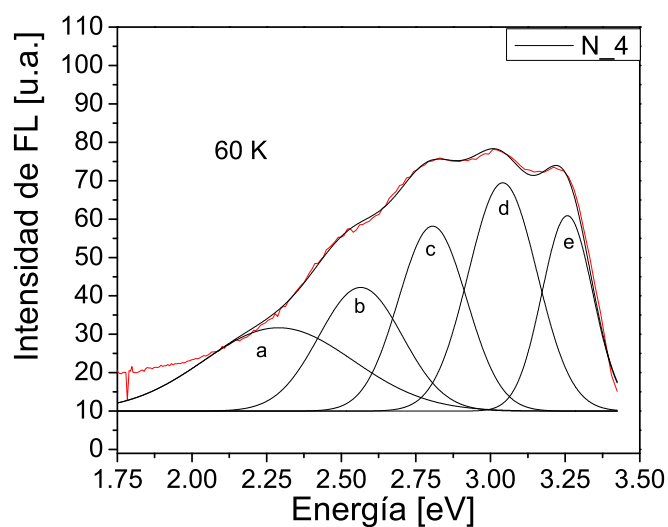


Figura 4.11: Ajuste numérico con cinco bandas, del espectro de FL de la muestra N_4, a una temperatura de 60 K.

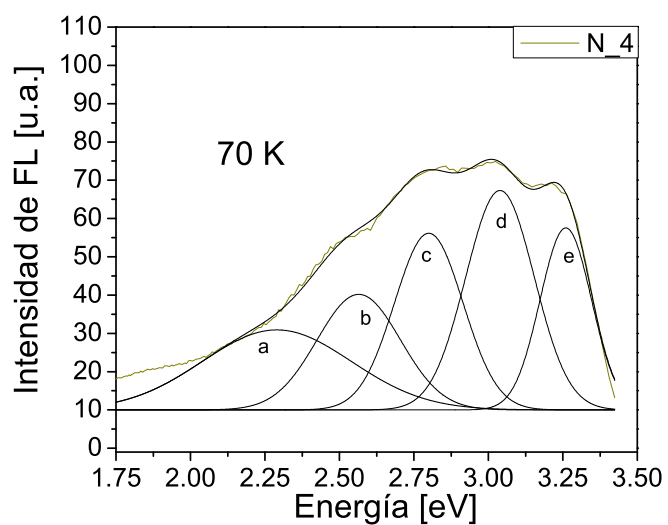


Figura 4.12: Ajuste numérico con cinco bandas, del espectro de FL de la muestra N_4, a una temperatura de 70 K.

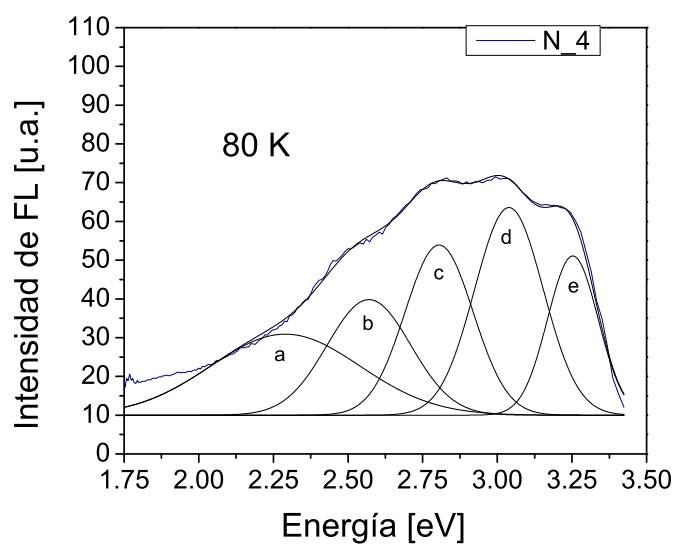


Figura 4.13: Ajuste numérico con cinco bandas, del espectro de FL de la muestra N_4, a una temperatura de 80 K.

En la Figura 4.9 se muestra el ajuste del espectro de FL a 40 K en el podemos observar que no hay cambio en los anchos medios, siendo estos iguales a los de las bandas utilizadas en el proceso de ajuste a 30 K (Fig. 4.8).

En el caso de los anchos medios de las bandas utilizadas en el proceso de ajuste del espectro de FL de 50, 60, 70 y 80K, no hay variación, solo en el caso de la banda centrada alrededor de los 2.5 eV donde el ancho medio se reduce a partir de los 60K de la siguiente manera 0.36eV(60K), 0.357eV(70K), 0.355eV(80K), teniendo como resultado una variación de 10meV como máximo para una temperatura de 70K, esta variación puede afectar, la posición de los picos y con ello el ajuste mediante la fórmula de Varshni que se analiza en una sección posterior.

Los parámetros de las bandas utilizadas en el proceso de ajuste a diferentes temperaturas. Se sintetizan en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: Características de las Gaussianas utilizadas en el proceso de ajuste a diferentes temperaturas

Temperatura	10K	20K	30K	40K	50K	60K	70K	80K
y0	10	10	10	10	10	10	10	10
xc1	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29
w1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
A1	13.8	13.8	13.5	13.8	13.8	13.6	13.1	13.1
xc2	2.57	2.567	2.565	2.565	2.57	2.565	2.565	2.57
w2	0.2799	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
A2	14.39	13.5	12.7	12.32	11.88	11.29	10.59	10.46
xc3	2.808	2.808	2.808	2.808	2.807	2.806	2.8	2.805
w3	0.228	0.23	0.23	0.228	0.228	0.228	0.23	0.228
A3	17.99	16.55	15.95	15.08	14.09	13.76	13.3	12.54
xc4	3.042	3.041	3.041	3.042	3.042	3.041	3.039	3.039
w4	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
A4	22.68	21.08	19.71	18.57	18.07	17.13	16.52	15.44
xc5	3.263	3.261	3.26	3.258	3.2574	3.2574	3.26	3.253
w5	0.183	0.183	0.182	0.182	0.169	0.17	0.172	0.169
A5	16.2	15.8	14.66	13.44	11.7	10.84	10.27	8.7

4.5. Cálculo de la Energía de Activación del proceso de apagamiento térmico de la FL

De los datos utilizados en el proceso de ajuste numérico, podemos hacer una estimación de la energía de activación, mediante la ley de Arrhenius (Ecuación 4.1), un análisis más detallado acerca de la deducción de la ecuación puede encontrarse en el apéndice B de la referencia [56]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + e^{-\frac{Ea}{kT}}} \quad (4.1)$$

Donde:

Ea =Energía de activación de proceso de apagamiento térmico de la FL

k =Constante de Boltzman [eV]

T =Temperatura en grados Kelvin

I_0 =Intensidad máxima de FL a la temperatura mas baja

$I(T)$ =Intensidad de FL en función de la temperatura

Despejando Ea de la ecuación 4.1, se tiene:

$$Ea = -kT \frac{\text{Log}\left(\frac{I_0 - I(T)}{I(T)}\right)}{\text{Log}(e)} \quad (4.2)$$

Podemos calcular la pendiente haciendo un ajuste lineal. Se encuentran valores para la Energía de activacion de (1.33, 3.23 , 9.12 , 4.37 , 4.37) meV, para las bandas de PL (2.29, 2.57, 2.82, 3.02 y 3.25) eV respectivamente, mostrados en las Figuras 4.14 y 4.15.

La figura 4.14, hace referencia a la intensidad integrada de las bandas de FL 2.29 eV y 2.57 eV obtenida en el proceso de ajuste de reasultados a diferentes temperaturas.

El análisis de la figura 4.14, muestra que la banda de FL 2.29 eV, no depende de la temperatura; la banda de FL 2.57 eV, tiene una dependencia con la temperatura, con una energía de activación de 3.23 meV.

Los valores de la energía de activación para las bandas a y b mostrados en la figura 4.14 son demasiado pequeños, por lo cual como primera aproximación y de acuerdo a la referencia

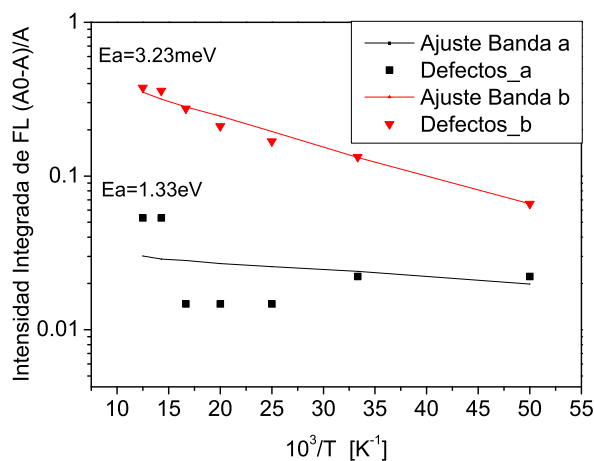


Figura 4.14: Cálculo de la energía de activación para la intensidad integrada de FL de las bandas centradas en (2.29 y 2.57) eV relacionadas con defectos en dependencia a la temperatura.

[57] se puede asignar el fenómeno de FL a defectos.

Se realiza también un análisis de la energía de activación de apagamiento térmico de la intensidad integrada de FL, de los datos obtenidos del proceso de ajuste numérico con 3 bandas excitónicas para los espectros variando con la temperatura. Como puede verse en figura 4.15, la energía de activación es de 9.12 meV (banda de FL 3.24 eV), 4.37 meV (Banda de FL 2.82 eV) y 4.37 meV (banda de FL 3.02 eV). Estas energías son muy pequeños comparadas con la energía de enlace de los excitones libres en los diferentes politipos de SiC: 0.029 eV (4H-SiC), 0.028 eV (6H-SiC) y 0.026 eV (15R-SiC) [45]. Por esto se concluye que las bandas de FL de mayor energía NO están conectadas con excitones libres. Estas bandas de FL de alta energía aparentemente se relacionan con excitones ligados a donores neutrales de Nitrogeno en diferentes politipos de SiC [57].

Las obleas utilizadas para la obtención de SiC poroso son tipo n, por lo que fueron dopadas con Nitrogeno en una concentración de $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Es posible suponer que la energía de activación recibida en la figura 4.15. trate con la energía de enlace de excitones y donores neutrales de Nitrógeno. Las posiciones de las tres bandas en los experimentos 2.86 eV, 3.04 eV,

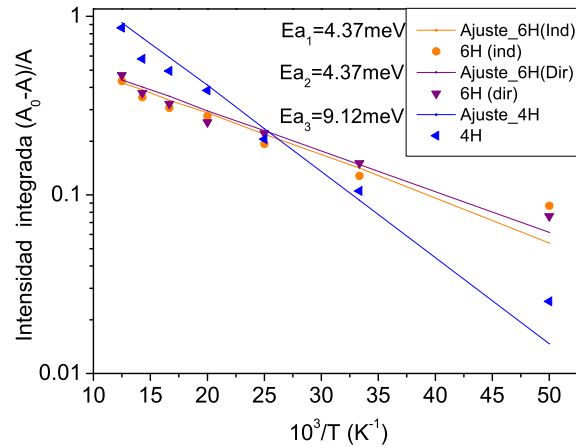


Figura 4.15: Cálculo de la energía de activación para la intensidad integrada de FL de las bandas (2.82, 3.02 y 3.25) eV relacionadas con excitones en dependencia a la temperatura

3.26 eV, se encuentran cerca de las posiciones reportadas anteriormente (para el mismo tipo de excitones)[58].

Para corroborar que sea correcta la energía de activación, obtenida del análisis de la intensidad integrada de las bandas *c*, *d* y *e* de la muestra N_4 a diferentes temperaturas, podemos estimar nuevamente el valor de la energía de activación, con ayuda de la intensidad a diferentes temperaturas para las tres bandas relacionadas a excitones *c*, *d* y *e*. La figura 4.16, muestra un comportamiento similar y energía de activación muy cercanas a las estimadas en la figura 4.15.

El proceso de anodizado y creación del PSiC, está acompañado de la aparición de una banda de FL en 3.25 eV, que es superior a la banda prohibida del politipo 6H-SiC (2.86 eV). Éste efecto puede ser atribuido al confinamiento cuántico, no obstante, el tamaño de los nanocristales (50-250) nm, es muy alto comparado con las condiciones de Bohr en el SiC (3nm). Por esto no es posible tener fenómeno de confinamiento cuántico en los nanocristales. En la presente investigación, se atribuye el origen de la banda de FL 3.25 eV, a las inclusiones del politipo 4H-SiC, ya que este politipo tiene una emisión en este valor. La misma energía de activación para el apagamiento térmico de la FL, para las bandas de FL 2.86 eV y 3.04 eV, permite asignar

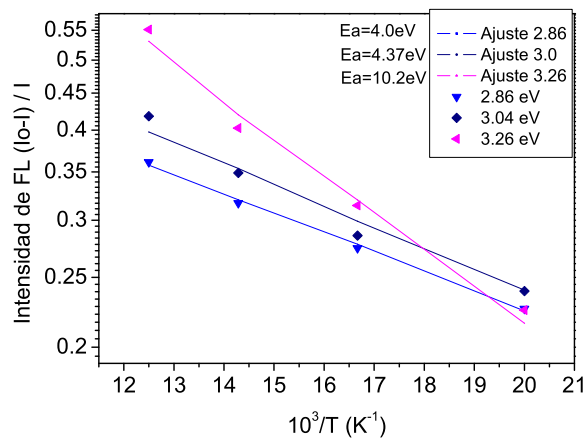


Figura 4.16: Cálculo de la energía de activación para las bandas (2.89, 3.057 y 3.24) eV relacionadas con excitones en dependencia de la temperatura e intensidad

la banda de FL centrada en 3.04 eV a excitones ligados a impurezas donoras de Nitrogeno con cero emisión de fonones y la banda de FL centrada en 2.86 eV a recombinación excitónica con emisión de dos fonones LO (longitudinales ópticos).

4.6. Análisis de picos de FL por el método de Varshni.

La influencia de la temperatura sobre la posición de las bandas de FL en semiconductores ha sido estudiada previamente. Algunos autores han realizado ajustes por métodos polinomiales, estadísticos, etc. [58]. Uno de los trabajos más interesantes al respecto es el de Varshni, que a diferencia de los otros, las variables de la ecuación de ajuste (ecuación 4.3) tienen el siguiente significado [58].

$$E(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (4.3)$$

Donde:

E_0 = Pico de FL en [eV].

α = Coeficiente de ajuste o coeficiente de decaimiento [eV/K].

β = Coeficiente de ajuste o temperatura de Debye [K].

No obstante, que en la referencia [58] los datos experimentales se comportaron de manera correcta para los semiconductores Ge, GaAs, InP, InAs, el resultado no fue tan alentador para el caso del diamante y el 6H-SiC en donde la temperatura de Debye (β) toma valores negativos. Este cambio es debido al comportamiento lineal de la ecuación 4.3 para valores por encima de $\frac{\beta}{10}$. Para el caso de Temperaturas inferiores de $\frac{\beta}{10}$ los datos obtenidos son ligeramente superiores, lo cual permite estimar la temperatura de Debye con números positivos [58]. La variación debida a efectos de la temperatura se debe a dos causas principalmente:

1. Desplazamiento de la posición relativa de las bandas de conducción y de valencia debido a la dilatación de la red por efectos térmicos
2. Desplazamiento de la posición relativa de las bandas de conducción y de valencia debida a la dependencia de la temperatura sobre la interacción de electrones con la red. Esta dependencia puede ser vista de la siguiente manera:

- $T \ll$ Temperatura de Debye $\Delta E_g \sim T^2$

- $T \gg$ Temperatura de Debye $\Delta E_g \sim T$

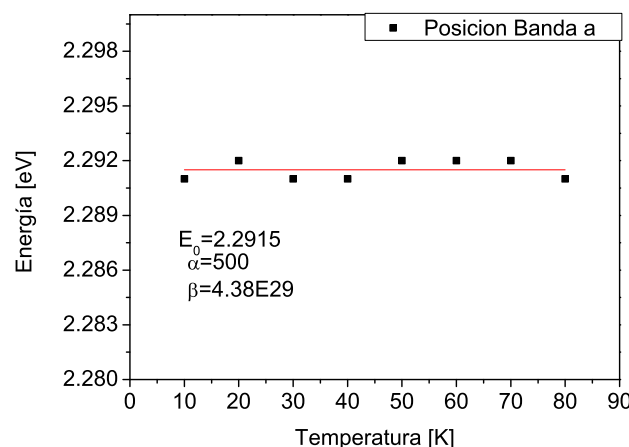


Figura 4.17: Dependencia de la posición del pico de las bandas "a" de FL relacionadas a defectos con la Temperatura

En las figura 4.17 y 4.18, se observa el ajuste mediante la ecuación de Varshni de los picos de las bandas de FL a y b respectivamente, se obtienen valores para α y β que no corresponden con reportes anteriores, por lo que se puede decir que estas bandas no son de naturaleza excitónica, ya que su comportamiento no puede ser modelado mediante la ecuación de Varshni. De hecho la banda b , tiene un comportamiento poco preciso y la ecuación de Varshni no podría de ninguna manera ajustar los valores experimentales.

Sin embargo para el caso de las bandas relacionadas con excitones (c , d y e), tenemos un comportamiento similar al del SiC en bulto reportado anteriormente [59]. Al realizar un análisis más detallado podemos notar un claro desplazamiento, el cual puede ser modelado de acuerdo a la literatura [60], mediante la fórmula de Varshni (Ecuación 4.3).

Algunos autores han estimado el coeficiente de decaimiento (α) para el 6H-SiC, cuyo valor es de 0.000304. Este valor es muy cercano al obtenido mediante el proceso de ajuste y mostrado en las figuras 4.19, 4.20, 4.21 para el caso de los politipos 6H-SiC y 4H-SiC.

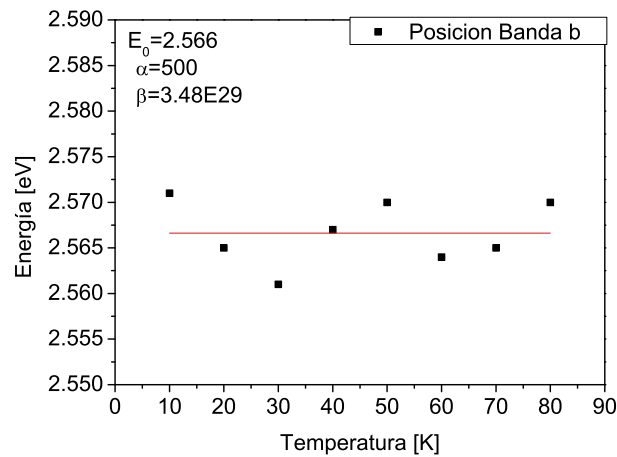


Figura 4.18: Dependencia de la posición del pico de la bandas "b" de FL relacionadas a defectos con la Temperatura

En la figura 4.19 se muestra un ajuste por el método de Varshni para la posición de la banda asignada al politipo 6H-SiC (2.82 eV). Se puede observar que el ajuste se acerca bastante a los resultados experimentales. Dándose la máxima desviación a las temperaturas de 30 y 50K (varian en 0.5 meV de la curva de ajuste).

En la Figura 4.20 se muestra el ajuste mediante la ecuación de Varshni de la banda situada alrededor de los 3.02 eV en ésta gráfica podemos observar que los datos se ajustan bastante bien solo uno de ellos tiene un error de 2 meV respecto a la curva de Varshni, este se encuentra en los 70 K, la posición de esta banda puede ser corregida y a simple vista se nota que no afecta de manera considerable ya que la posición de la banda centrada alrededor de los 3.25 eV no varió de posición de los 60 a los 70K, lo cual pudo originar este error.

El la Figura 4.21 se muestra el comportamiento de la posición de la banda centrada en los 3.25 eV, de igual manera se nota un error en los 30 K de aproximadamente 2meV que coincide con el error presentado a la misma temperatura en la banda centrada alrededor de los 3.02 eV. Por lo cual podemos deducir que se encuentran ligados y que no afectaran en el análisis final.

En la tabla 4.3 se hace un resumen de las variables utilizadas en el proceso de ajuste

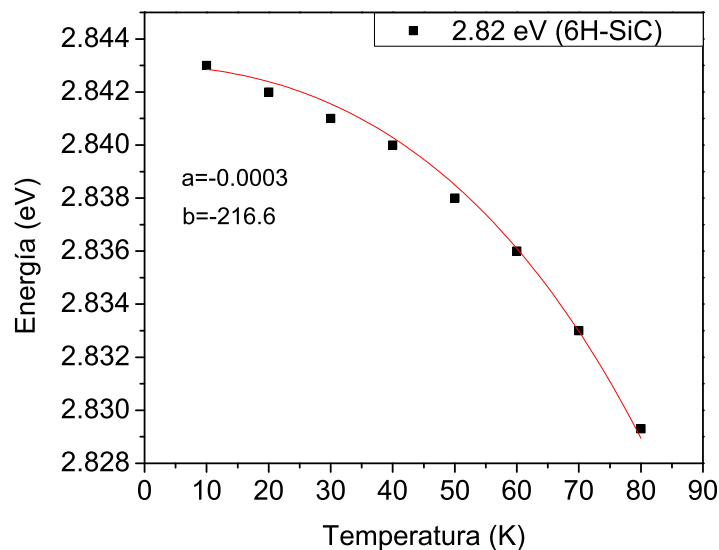


Figura 4.19: Ajuste del comportamiento de la posición de la banda de FL centrada en 2.82 eV correspondiente al politipo 6H-SiC

mediante la fórmula de Varshni podemos observar que el valor de la variable α es cercano al reportado anteriormente para el caso de 6H-SiC y 4H-SiC [58].

El parámetro β para las bandas de FL 2.82 eV y 3.02 eV es igual, lo que permite atribuir estas bandas con el mismo politipo 6H-SiC. El parámetro β para la banda de FL 3.25 eV, es diferente, por lo que ésta banda está conectada con otro politipo de SiC, posiblemente 4H-SiC.

Tabla 4.3: Parametros de Varshni obtenidos despues de hacer el ajuste.

Parametros Varshni	Banda 2.84 eV, 6H-SiC(Indirecta)	Banda 3.04 eV, 6H-SiC Directa	Banda 3.25 eV, 4H-SiC	6H-SiC referencia [58]
E_0	2.84	3.04	3.25	3.024
α [eV/K]	-0.0003	-0.0003	-0.0003	-0.0003
β [K]	-216	-210	-124	-311

La comparación de parámetros presentados en tabla 4.3 permite confirmar que las posiciones de los picos de las bandas de FL con más alta energía, dependen de la temperatura desplazando

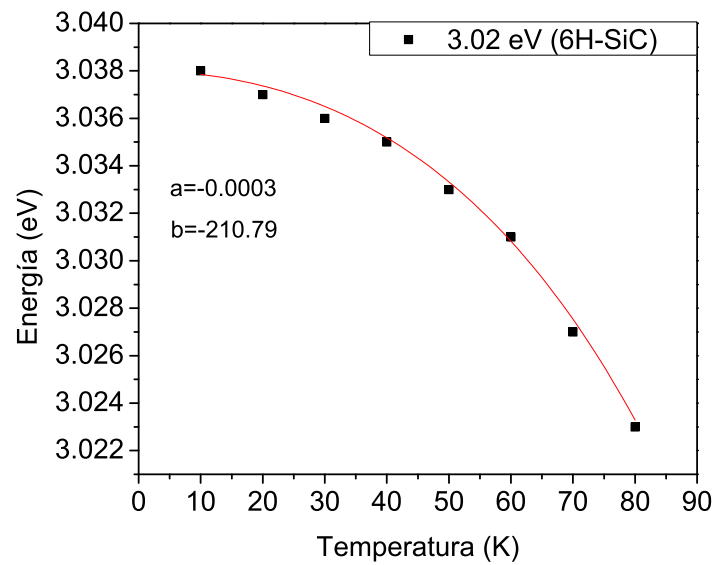


Figura 4.20: Ajuste del comportamiento de la posición de la banda de FL centrada en 3.02 eV correspondiente al politipo 6H-SiC

su posición hacia energías inferiores conforme incrementa la temperatura. Este hecho permite atribuir el origen de las bandas de FL a la recombinación de excitones en los diferentes politipos del SiC.

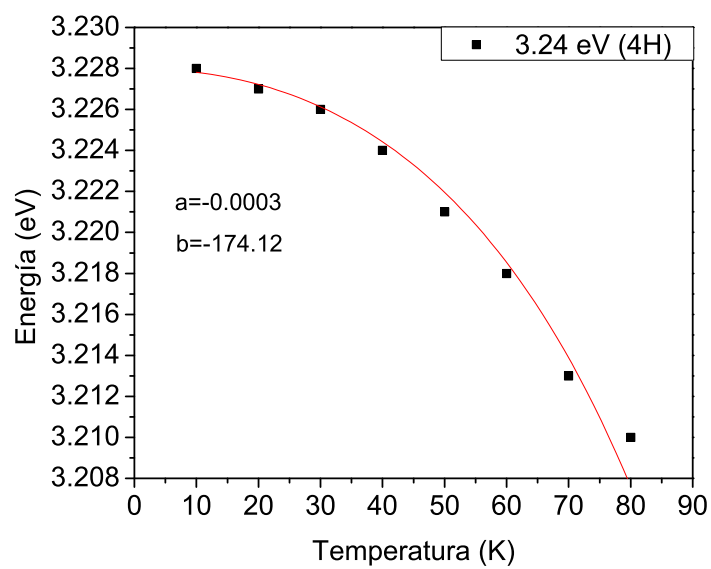


Figura 4.21: Ajuste del comportamiento de la posición de la banda de FL centrada en 3.25 eV correspondiente al politipo 4H-SiC

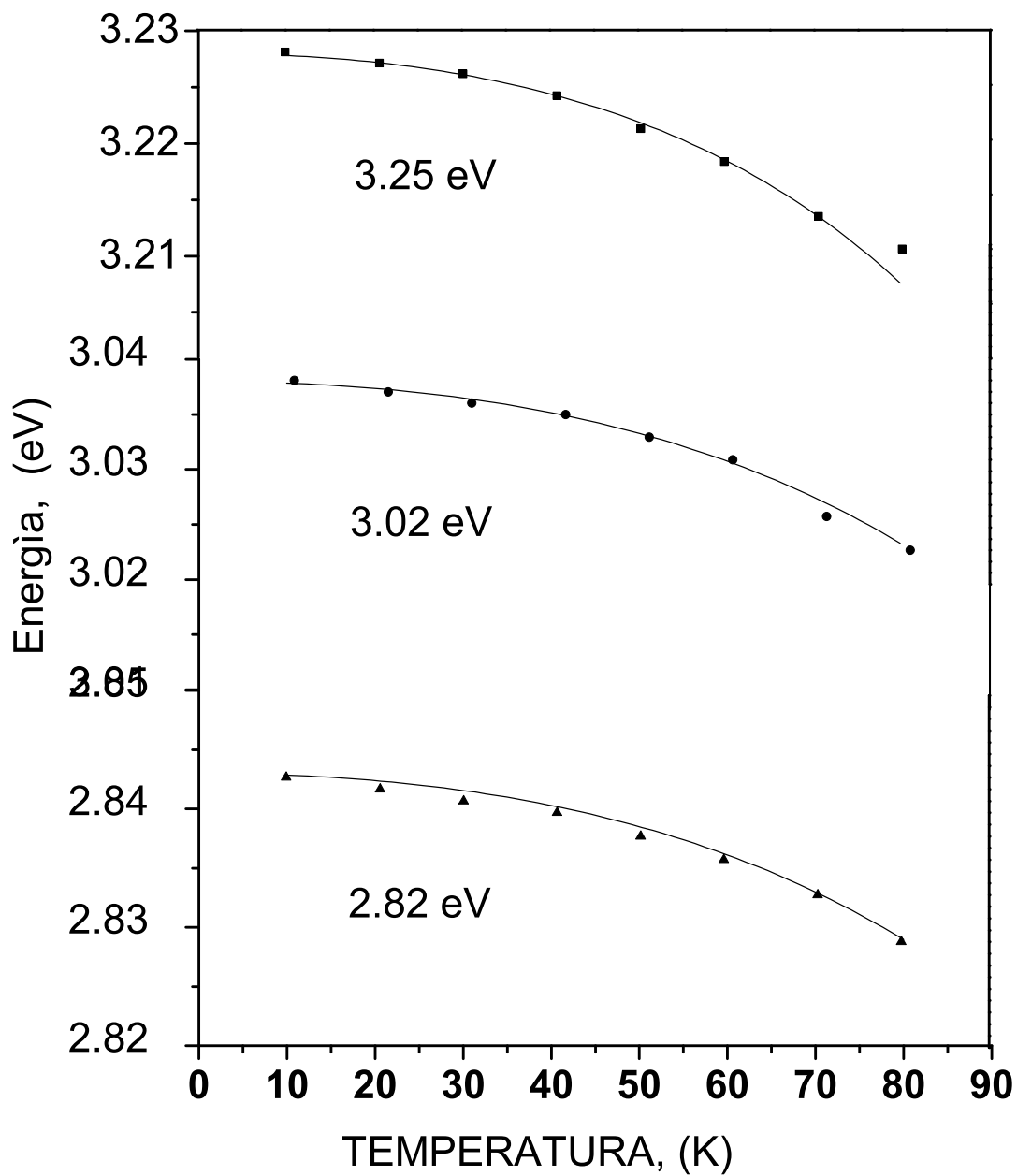


Figura 4.22: Comparación del ajuste numérico, de las bandas de FL centradas en (3.25, 3.02 y 2.82) eV por Varshni.

4.7. Análisis del apagamiento térmico de la intensidad de FL

Las bandas de FL con mas energía, tienen un ancho a la mitad del máximo estrecho, por lo cual se puede asignar su origen a la recombinación de excitones en nanocristales de SiC de diferentes politipos, como se observó en apartados anteriores, las muestras están compuestas principalmente del politipo 6H-SiC con inclusiones de 4H-SiC y 15R-SiC.

Comparando resultados y basados en literatura podemos asegurar que las bandas de mayor energía 2.82 eV, 3.02 eV y 3.25 eV están relacionadas a excitones, porque su posición de los picos están mas cerca a las bandas prohibidas en politipos: 3.25 eV (4H-SiC), 3.05eV (6H-SiC, directa), 2.86 eV (6H-SiC, indirecta), y 2.98 eV (15R-SiC) a 10 K [43].

El análisis de la Tabla 4.3 muestra que la banda de FL centrada en 3.25 eV está relacionada con excitones en el politipo 4H-SiC y las otras dos bandas de FL 3.02 eV y 2.82 eV, se relacionan con excitones en el mismo politipo 6H-SiC. La banda de FL centrada en 2.82 eV puede ser atribuida a dos orígenes: i) Excitones indirectos en 6H-SiC; ii) Luminiscencia de excitones ligados a impurezas de Nitrógeno con emisión de dos fonones. La misma dependencia con la temperatura de las intensidades y posiciones de los picos, de las bandas de FL centradas en (3.02 y 2.82) eV, declara que ambas bandas se relacionan con la emisión en 6H-SiC, la emisión de la banda centrada en 3.02 eV es emisión tipo no fonón (NF) y la emisión de la banda 2.82 eV es recombinación con emisión de dos fonones (2 LO).

Las bandas de menor energía (2.15, 2.53) eV, son atribuidas a defectos por dos razones principalmente, la primera es que estas posiciones corresponden a defectos heredados del material en bulto SiC [59]. Esto ya fue extensivamente estudiado [7] y se sabe que las bandas de menor energía en nuestras muestras son debidas a defectos de estado producidos durante el proceso de anodizado electroquímico. La intensidad integrada muestra un incremento monotónico con el incremento en el espesor de la capa porosa 3.5(a). La intensidad integrada de estas bandas de FL no depende de la temperatura al menos en el rango de 4.2 a 80 K (Fig 4.14) [59]. Como

se puede ver en los resultados de la investigación de Difracción de Rayos X una nueva banda conectada con C en estado amorfo, aparece en el proceso de anodizado electroquímico. Se puede suponer que las bandas de FL relacionadas con defectos (2.15 y 2.53) eV están conectadas con carburo.

Lo anterior nos permite asignar las bandas posicionadas en (2.15, 2.53) eV a defectos en la superficie. Una de las razones físicas para el incremento en la intensidad de FL conforme decreta el tamaño de la partícula e incrementa su superficie, puede estar conectado con el incremento del coeficiente de recombinación radiativa, este incremento puede relacionarse con el incremento del área superficial, concentraciones de defectos, y/o realización del efecto balístico en excitación de defectos superficiales por portadores calientes en nanocristales de SiC.

4.8. Conclusiones

1. La investigación de la modificación del espectro de FL en capas de PSiC, ha mostrado que en las capas porosas con tamaños de nanocristal de 50-100 nm, esencialmente incrementa la intensidad de las bandas de FL de alta energía ($h\nu_m > E_g$). Este efecto, puede ser explicado: 1) confinamiento cuántico en nanocristales, o 2) emisión de las inclusiones del politipo 4H-SiC. El gran tamaño de los nanocristales de SiC, (50-250 nm), en comparación con el radio de Bohr, en SiC en bulto (3nm) y la posición constante de la banda de FL (3.25 eV), a diferente porosidad, da la posibilidad de concluir que la banda de FL con energía 3.25 eV, está relacionada con las inclusiones del politipo 4H-SiC.
2. El incremento de la intensidad de las bandas relacionadas a defectos, se debe al crecimiento de la concentración de defectos, aparentemente, relacionados con el carbón amorfo (analizado en el en Capítulo 4), que aparece durante el proceso de anodizado.
3. Las energías de activación en el proceso de apagamiento térmico de la FL (decremento de la intensidad, con el incremento de la temperatura) muestran que, se tienen bandas

de FL en 2.82 eV y 3.02 eV relacionadas con el mismo politipo 6H-SiC, como emisión de excitones con NP y 2LO-fonones con la misma energía de activación ≈ 4.37 meV y emisión de excitones NP en 4H-SiC (3.25 eV) con energía de activación 9.12 meV. Las pequeñas energías de activación, permite suponer que estos excitones están ligados con átomos de impurezas de Nitrógeno.

4. La comparación de la dependencia con la temperatura de la posición de los picos de FL con la relación de Varshni confirma que las bandas de FL de mayor energía tratan con excitones de (2.82, 3.02 y 3.25) eV conectados con excitones en matriz 6H-SiC (2.82 eV y 3.02 eV) y en inclusiones de 4H-SiC (3.25 eV).
-

Capítulo 5

Análisis por Difracción de Rayos X (DRX) de PSiC

En este capítulo se presentan los difractogramas de las muestras con que se trabajó, la teoría del análisis, así como los resultados obtenidos. El principal objetivo de la DRX es la determinación de los politipos presentes, así como la obtención del tamaño de las nanopartículas en las muestras analizadas. Se puede observar que el contenido de los diferentes politipos en los espectros varía conforme el tiempo de anodizado; en la mayoría de los picos más representativos de las diferentes muestras, los ángulos coinciden, lo cual sugiere que no hay un cambio drástico en la estructura cristalina.

Se reportan únicamente análisis de DRX para las muestras N_1, N_3 y N_5 porque son aquellas que tienen un comportamiento significativo. En el caso de los espectros correspondientes a la muestra N_2, son muy parecidos a los difractogramas de la muestra N_1, por lo que se deduce que con esas condiciones de anodizado no hay un cambio sustancial en la estructura del SiC.

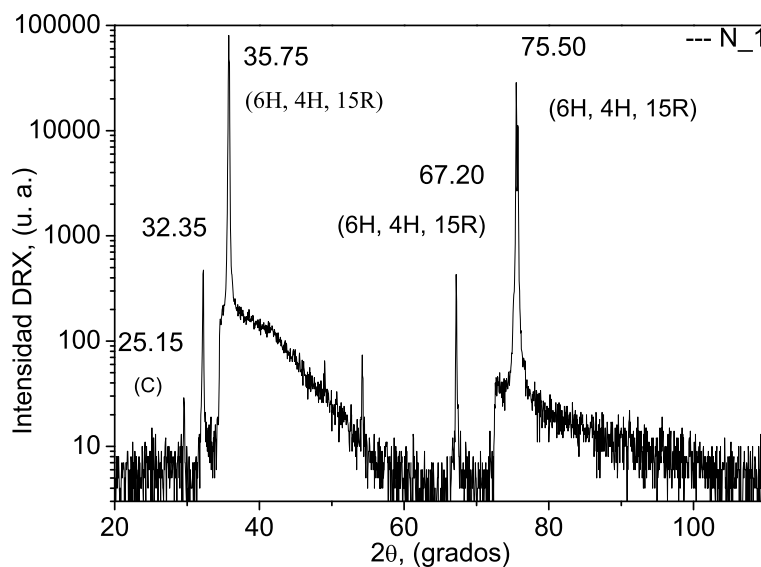
5.1. Análisis de resultados de XRD, completo

Las mediciones se realizaron tanto en la superficie atacada como en la no atacada, y por ser la zona atacada muy delgada, es posible que se tenga información de la zona porosa (PSiC), y de la zona no porosa (sustrato 6H-SiC).

Tabla 5.1: Posición de picos más intensos, para las diferentes muestras analizadas

Posición	N_1	N_3	N_4
2θ	25.15	23.25	23.3
2θ	32.35	32.09	32.06
2θ	35.75	35.65	35.60
2θ	67.20	67.15	67.65
2θ	75.50	75.47	75.35
2θ		83	

Comenzaremos el análisis con los espectros mostrados en las Figuras 5.1, 5.2, 5.3, en las cuales se muestra el espectro completo de las muestras N_1, N_3, N_4 respectivamente, la visualización se hace en escala logarítmica para poder detectar algunas peculiaridades. De las Figuras 5.1, 5.2, 5.3, se han agrupado los picos más significativos en la Tabla 5.1. En el caso de las muestras N_3 y N_4, vemos un parecido grande entre ellas, no es así para la muestra N_1, lo cual demuestra que se tienen otros politipos del SiC presentes en la oblea al momento de realizar el anodizado electroquímico.

Figura 5.1: Difractograma completo de la muestra N_1, anodizada a $8mA/cm^2$

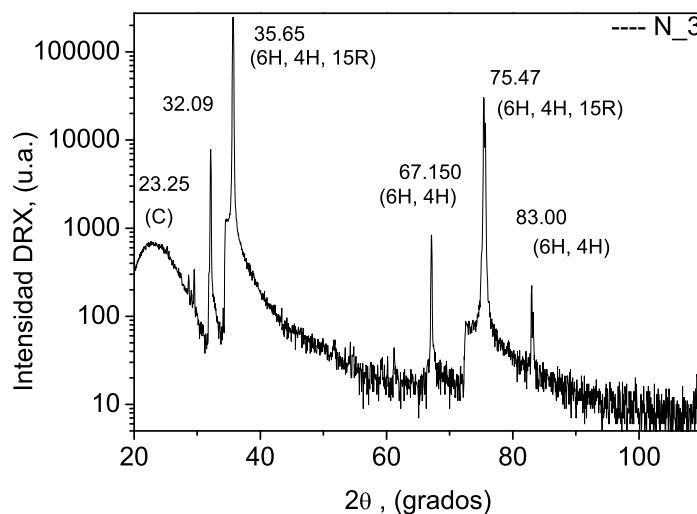


Figura 5.2: Difractograma completo de la muestra N_3, anodizada a $24mA/cm^2$

El espectro completo no pertenece a un solo politipo, por eso que se colocan entre paréntesis cerca de los picos, los posibles politipos de SiC. Es importante mencionar que al igual que SiC cristalino, se tiene SiC en estado amorfo, lo cual puede ser comprobado por las regiones elevadas (fondo elevado de 40° a 60° y de 80° a 100°) en el espectro.

Al realizar la comparación del difractograma con las tablas de la ICDD, se notó que algunos picos con gran intensidad no aparecen en los difractogramas, esto es debido a que las pruebas se realizaron, tratando las obleas como polvo y en realidad, estas fueron crecidas en direcciones preferenciales (0001). Según los datos de referencia [34] se sugiere que para obtener todos los picos en una oblea, esta debe ser rotada para incrementar la probabilidad de observar la mayoría de los picos. El equipo en que se realizaron las mediciones no da la posibilidad de rotar la muestra a una velocidad suficiente, sin embargo esto no afecta el análisis estructural porque en los difractogramas de las muestras N_1, N_3 Y N_5, no aparecen los mismos picos lo cual implica que se tiene difracción en direcciones preferenciales debido al crecimiento de la oblea en la dirección (0 0 0 1).

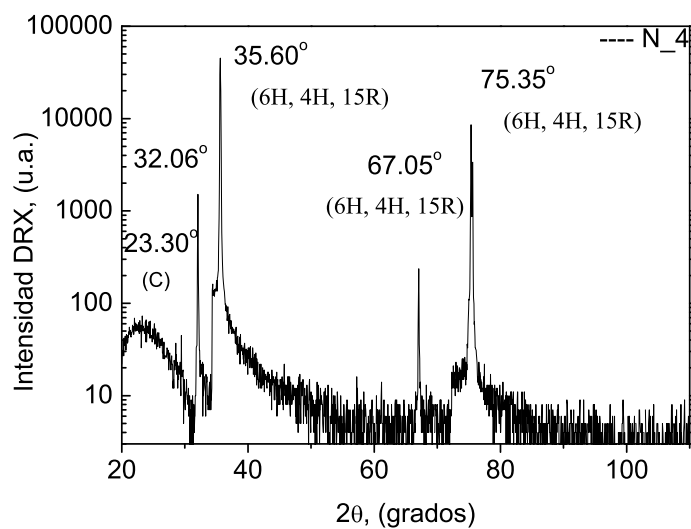


Figura 5.3: Difractograma completo de la muestra N_4, anodizada a $48mA/cm^2$

En la tabla 5.1, se hace un resumen de los picos más intensos encontrados en los difractogramas de las muestras N_1, N_3 y N_4. A simple vista se notan diferencias, que se analizan en las siguientes secciones.

5.2. Análisis de resultados de XRD por zonas.

5.2.1. La muestra N_1 anodizada a $8mA/cm^2$

El difractograma de la muestra N_1 fué dividido en cuatro secciones para mejorar la visualización, la primer sección abarca de 20 a 31° , la segunda sección abarca de 31 a 37° , la tercera sección abarca de 66 a 80° y la cuarta sección abarca de 80 a 110° . En la Figura 5.4 se muestra la primer sección en la que se observa un pico con poca intensidad en los 29.55° .

En la Figura 5.5, que muestra la segunda sección, se observan picos en 32.05° , $32.25^\circ(15R)$, $34.60^\circ(4H)$, $35.70^\circ(4H)$, $35.75^\circ(6H)$ y $35.85^\circ(15R)$. En esta sección se encuentran picos pertenecientes a los diferentes politipos del SiC; además se observa una región elevada que va de los 34.50° a los 37.0° y continua hacia ángulos superiores. En el caso del pico localizado en 35.85° , de acuerdo con las tablas, se tiene una superposicion de dos picos pertenecientes al mismo politipo ($15R$), que se encuentran demasiado juntos y con la misma intensidad.

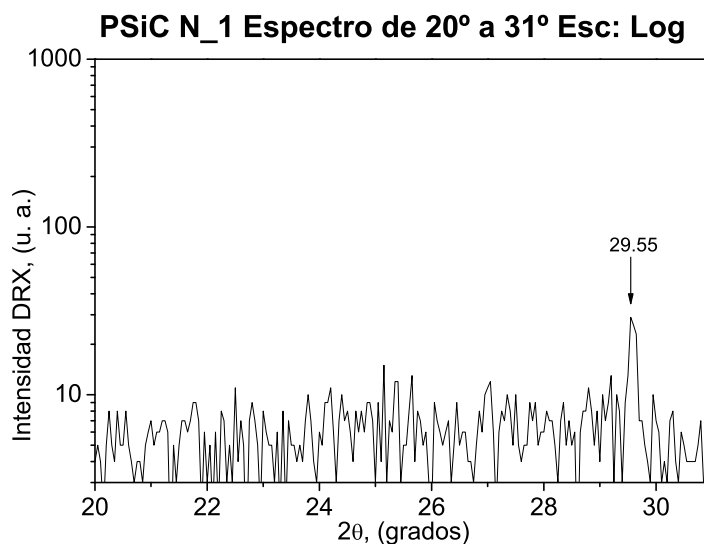


Figura 5.4: Difractograma de la muestra N_1, anodizada a $8mA/cm^2$, en el intervalo de $2\theta=20^\circ$ a $2\theta=31^\circ$.

En la Figura 5.6, se muestra la tercera sección, en en la que se localizan picos en 66.7° , $67.2^\circ(15R)$, 67.4° , 72° , $75.3^\circ(6H)$, $75.5^\circ(6H)$, $75.75^\circ(15R)$, $76.6^\circ(4H)$, además, se tiene una el-

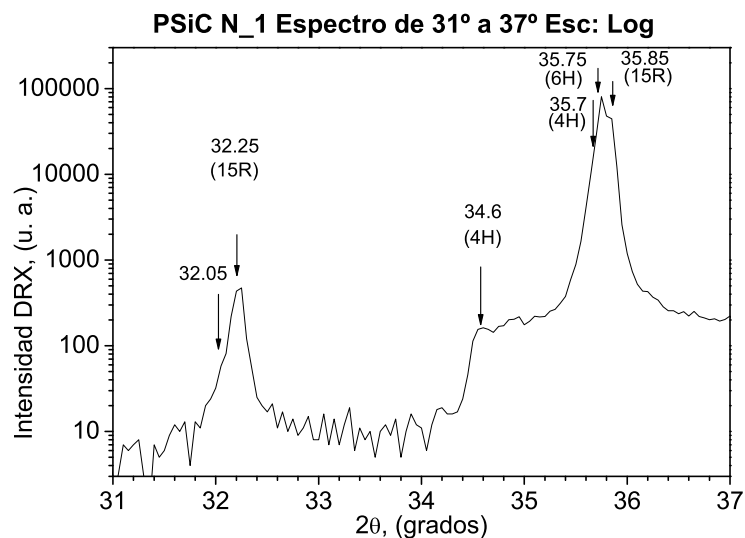


Figura 5.5: Difractograma de la muestra N_1, anodizada a $8\text{mA}/\text{cm}^2$, en el intervalo de $2\theta=31^\circ$ a $2\theta=37^\circ$.

evación de los 72.4° a 80° que continua hacia la cuarta sección, los picos de mayor intensidad fueron perfectamente identificados, sin embargo no fue así para los de menor intensidad.

La Figura 5.7, muestra la cuarta sección en la que, únicamente se localiza una región elevada de los 80 a los 100° , que no tiene picos de DRX.

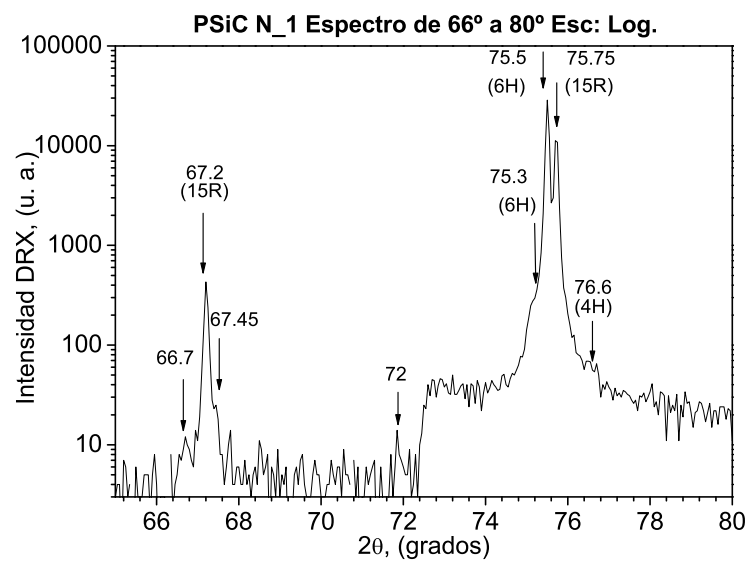


Figura 5.6: Difractograma de la muestra N_1, anodizada a $8\text{mA}/\text{cm}^2$, en el intervalo de $2\theta=66^\circ$ a $2\theta=80^\circ$.

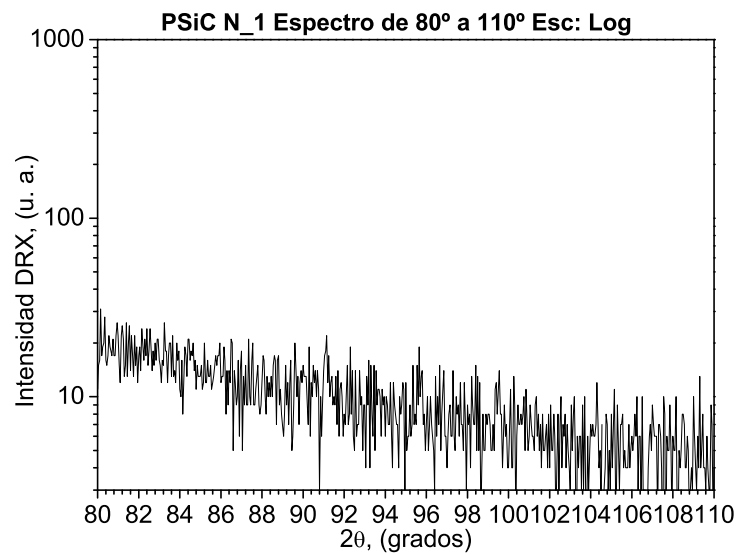


Figura 5.7: Difractograma de la muestra N_1, anodizada a $8\text{mA}/\text{cm}^2$, en el intervalo de $2\theta=80^\circ$ a $2\theta=110^\circ$.

5.2.2. La muestra N_3 anodizada a 24 mA/cm^2

El difractograma de la muestra N_3 fué dividido (al igual que la muestra N_1) en cuatro secciones. La primera sección abarca de 20° a 31° , la segunda sección abarca de 31° a 37° , la tercera sección abarca de 66° a 80° y la cuarta sección abarca de 80° a 110° .

En la Figura 5.8 se muestra la primer sección, en esta sección se localizan picos en 28.65° (Si) y 29.5° ; además se tiene una región con banda bastante definida centrada en los 23.25° aproximadamente. Esta región es atribuida a la presencia de grafito en estado amorfo, de acuerdo a las tablas cristalográficas, el grafito tiene un pico en esa posición.

En la Figura 5.9, se muestra la segunda sección, tiene picos en 31.85° , 32.15° (15R), 34.5° (4H), 35.5° , 35.65° (6H), 35.8° (15R). Los picos de mayor intensidad fueron identificados y pertenecen a los diferentes politipos de SiC. También se observa una región elevada de los 34.3° hacia ángulos superiores. El pico localizado en 35.5° está superpuesto a esta región motivo por el cual no se puede precisar su origen, ya que puede ser desplazado un poco hacia ángulos superiores, o ser la combinación de dos bandas una con posición desconocida y otra localizada en 35.65° (6H).

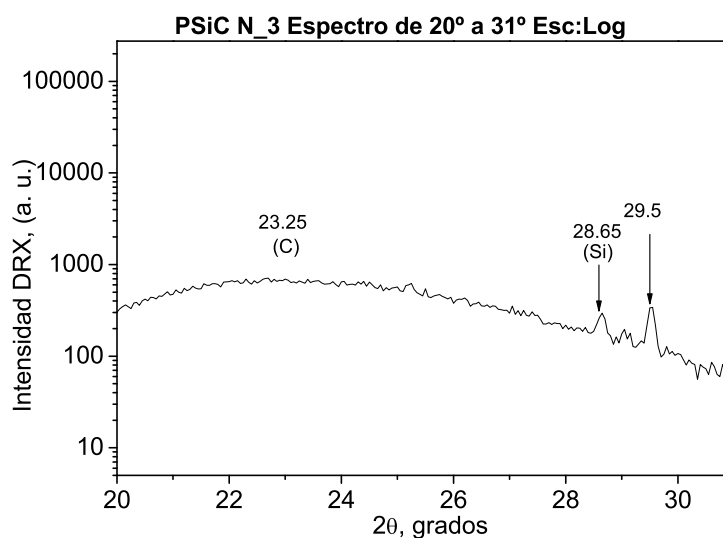


Figura 5.8: Difractograma de la muestra N_3, anodizada a 24 mA/cm^2 , en el intervalo de $2\theta=20^\circ$ a $2\theta=31^\circ$.

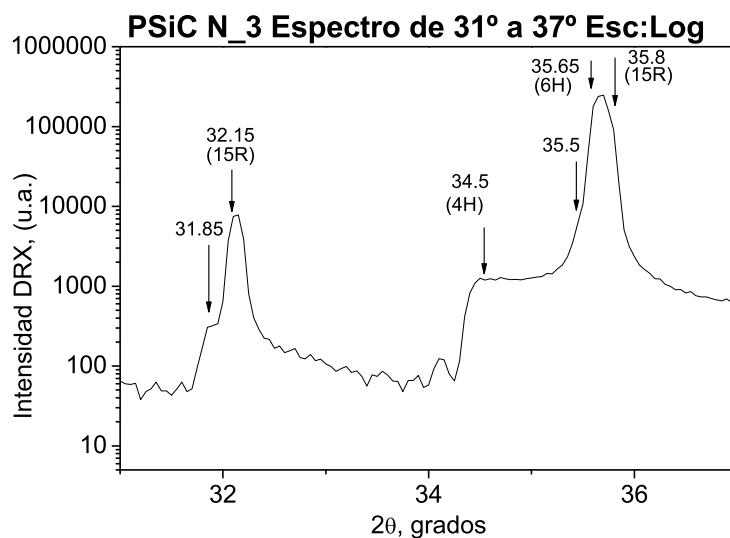


Figura 5.9: Difractograma de la muestra N_3, anodizada a $24mA/cm^2$, en el intervalo de $2\theta=31^\circ$ a $2\theta=37^\circ$.

En la Figura 5.10, se muestra la tercera región, en la cual se localizan picos en $67.1^\circ(15R)$, 67.5° , 72.55° , 75.05° (6H), $75.4^\circ(6H)$, $75.65^\circ(4H)$ y $76(15R)^\circ$, los picos de mayor intensidad pertenecen a los diferentes politipos de SiC, se tiene también una región elevada de los 72.5° hacia ángulos superiores.

En la Figura 5.11, se muestra la cuarta región, en ella aparecen dos picos en 83° y $83.25^\circ(15R)$. Como se puede apreciar, solo uno de los picos se identificó. Según los datos teóricos cuando se tiene radiación $k\alpha_2$ se genera un pico idéntico con la mitad de intensidad conforme se incrementa el ángulo 2θ el pico se separa del original, por lo tanto el pico localizado en 83° puede ser atribuido a la radiación $k\alpha_2$ [34].

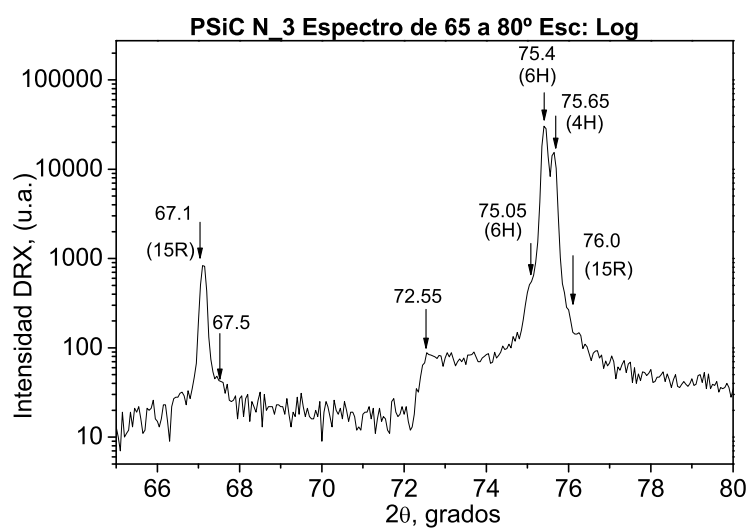


Figura 5.10: Difractograma de la muestra N_3, anodizada a $24mA/cm^2$, en el intervalo de $2\theta=66^\circ$ a $2\theta=80^\circ$.

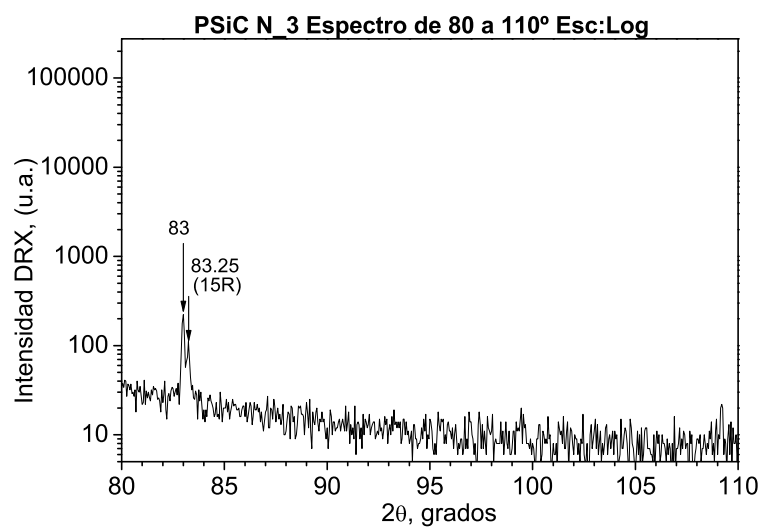


Figura 5.11: Difractograma de la muestra N_3, anodizada a $24mA/cm^2$, en el intervalo de $2\theta=80^\circ$ a $2\theta=110^\circ$.

5.2.3. La muestra N_4 anodizada a 48 mA/cm^2

El difractograma de la muestra N_4 fué dividido igualmente en cuatro secciones para mejorar el análisis. La primer sección abarca de 20° a 31° , la segunda sección abarca de 31° a 37° , la tercer sección abarca de 66° a 80° y la cuarta sección abarca de 80° a 110° . En la Figura 5.12 se muestra la primera sección, en la que se localizan picos en 28.55° (Si) y 29.45° ; además de una región curva centrada en 23.3° . Esta región al igual que en la muestra N_3, puede ser atribuida a grafito en estado amorfo.

En la Figura 5.13, se muestra la segunda sección en ella se localizan picos en 32.35° (15R), 34.4° (4H), 35.5° , 35.6° (4H), 35.7° (4H) y 35.8° (15R); además se tiene una región elevada de los 34.3 hacia ángulos superiores. Se conoce el origen de todos los picos excepto el de 35.5° .

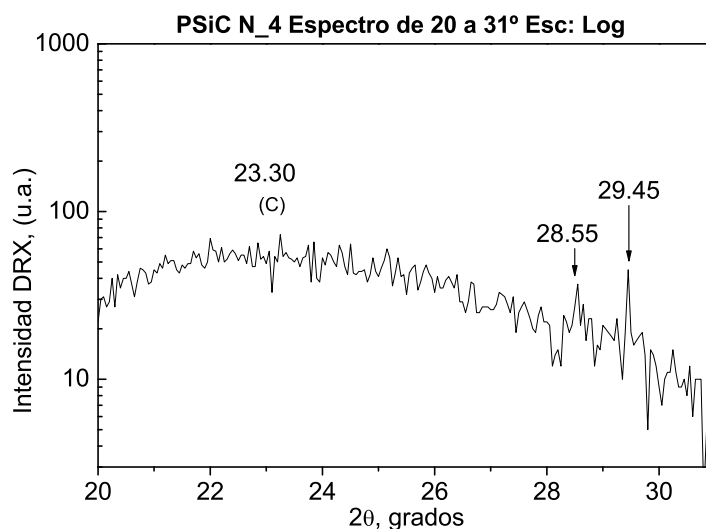


Figura 5.12: Difractograma de la muestra N_4, anodizada a 48 mA/cm^2 , en el intervalo de $2\theta=20^\circ$ a $2\theta=31^\circ$.

En la Figura 5.14, se muestra la tercera sección en la que se localizan picos en 67.05° , 67.35° , 75° (6H), 75.35° (6H), 75.60° (4H), 75.75° (15R), 76.10° , además se observa una clara reducción de la zona elevada que va de los 72.30° a los 79° . Los picos más significativos pertenecen a los diferentes politipos de SiC; únicamente aparecen dos picos en los 67.05° y 67.35° cuyo origen es

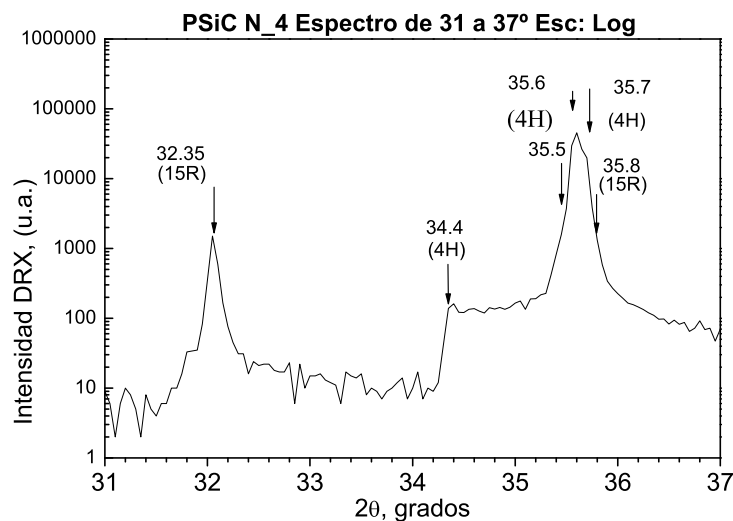


Figura 5.13: Difractograma de la muestra N_4, anodizada a $48\text{mA}/\text{cm}^2$, en el intervalo de $2\theta=31^\circ$ a $2\theta=37^\circ$.

desconocido. El pico localizado en 67.5° solo incrementó su tamaño ya que también se observó en la muestra N_3 ver Figura 5.10. El pico de 67.50° al igual que el pico localizado en 76.10° es atribuido a la radiación $k\alpha_2$, y a la presencia de SiO_2 de acuerdo con las tablas cristalográficas⁷. En la Figura 5.15, se muestra la cuarta sección, en la cual únicamente se puede ver un pico en 80.40° , de muy poca intensidad atribuido a ruido.

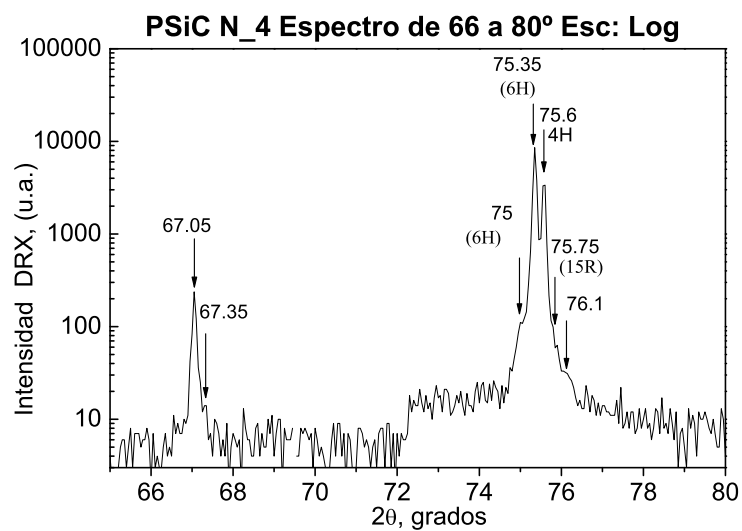


Figura 5.14: Difractograma de la muestra N_4, anodizada a $48mA/cm^2$, en el intervalo de $2\theta=66^\circ$ a $2\theta=80^\circ$.

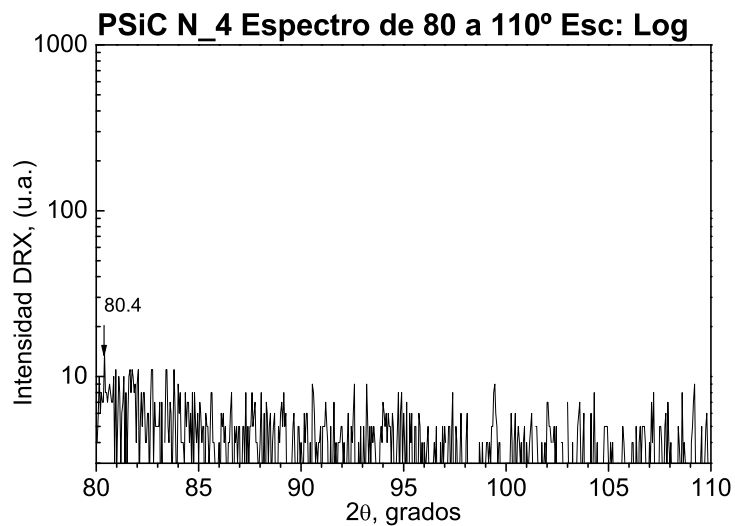


Figura 5.15: Difractograma de la muestra N_4, anodizada a $48mA/cm^2$, en el intervalo de $2\theta=80^\circ$ a $2\theta=110^\circ$.

5.3. Comparación de resultados de XRD para muestras con diferente porosidad

En esta sección analizaremos las diferencias entre los difractogramas de las muestras con diferente porosidad. Se dividieron los difractogramas de las tres muestras en 5 secciones.

La primera sección abarca de 20 a 31° , en ella podemos ver, la aparición de grafito en estado amorfo, así como un corrimiento de la posición de los picos hacia ángulos inferiores conforme se incrementa la porosidad, el único pico que está presente en las cuatro muestras se localiza en 29.55° en la muestra N_1, el cual se desplaza a 29.5° en la muestra N_3, y finaliza en los 29.45° en la muestra N_4. Este comportamiento se repite en el pico localizado en los 28.65° en la muestra N_3, llegando a los 28.55° en la muestra N_4. En el caso de la curva que describe el grafito en estado amorfo, no se puede precisar si hay o no desplazamiento.

En el caso de la sección que abarca de 31° a 37° , se tiene un decremento en la posición de los picos conforme se incrementa la porosidad, excepto en el pico localizado en los 32.05° de la muestra N_1, el cual pierde forma al incrementar la porosidad.

En el caso de la sección que abarca de 40 a 61° , se tienen los siguientes picos. Para la muestra N_1 se tienen picos en 54.2 y 61.25° , para la muestra N_3 se tiene un pico en 61.20° , y para la muestra N_4 se tiene un pico en 61.15° . No obstante en los tres difractogramas no aparece un pico significativo que sí aparece en tablas, el comportamiento del pico localizado en 61.25° , es similar al comportamiento de los picos en las secciones de difractograma anteriores.

En la sección que abarca de 66 a 80° se tienen inicialmente seis picos en el difractograma de la muestra N_1, los cuales se desplazan hacia ángulos inferiores en la muestra N_3, quedando solo cuatro en la muestra N_4. En la sección que abarca de los 80° a los 110° , se tiene solo un pico en los 83° en la muestra N_3, motivo por el cual no podemos decir que se tenga otro politipo presente diferente a los ya planteados (6H, 4H, 15R).

El desplazamiento de todos los picos de DRX con el incremento de la porosidad, corrobora que los parámetros de la red cristalina del SiC, incrementan en estado poroso.

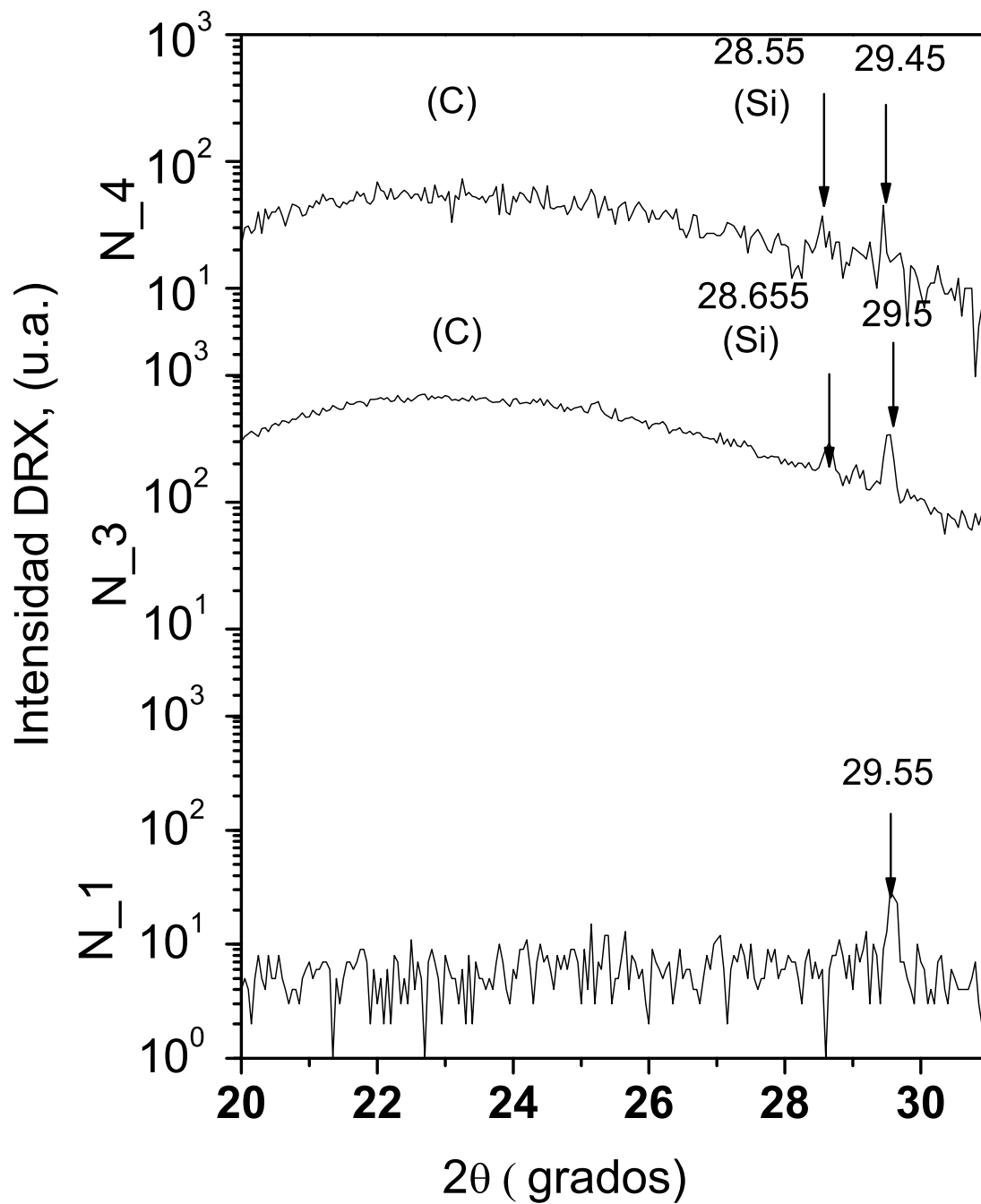
Espectro de DRX para PSiC en el rango de 20 a 31°

Figura 5.16: Comparación del difractograma de la muestra N_1, N_3, N_4 en el intervalo de 20° a 31°

Espectro de DRX para PSiC en el rango de 31 a 37°

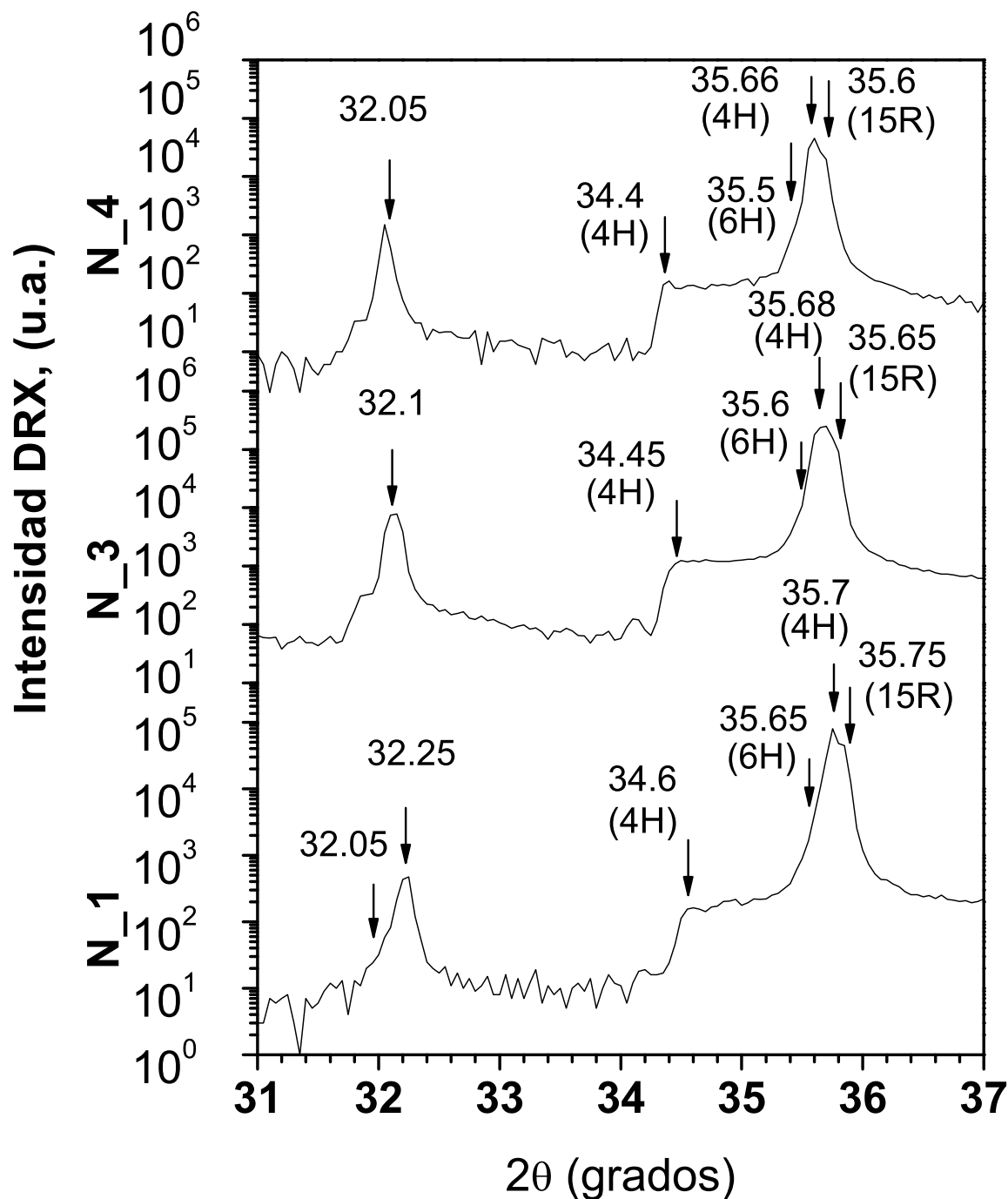


Figura 5.17: Comparación del difractograma de la muestra N_1, N_3, N_4 en el intervalo de 31° a 37°

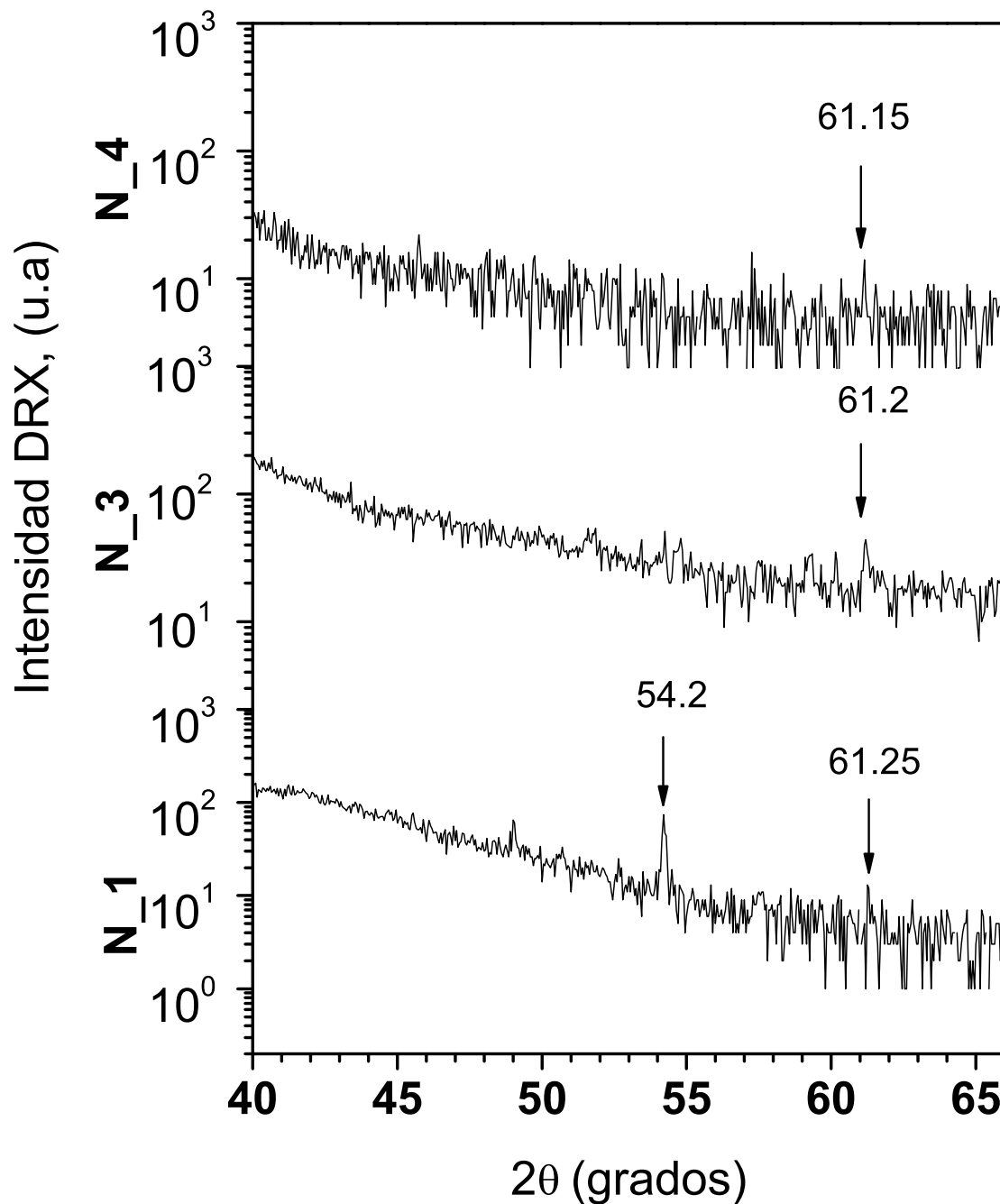
Espectro de DRX para PSiC en el rango de 40° a 66°

Figura 5.18: Comparación del difractograma de la muestra N_1, N_3, N_4 en el intervalo de 40° a 66°

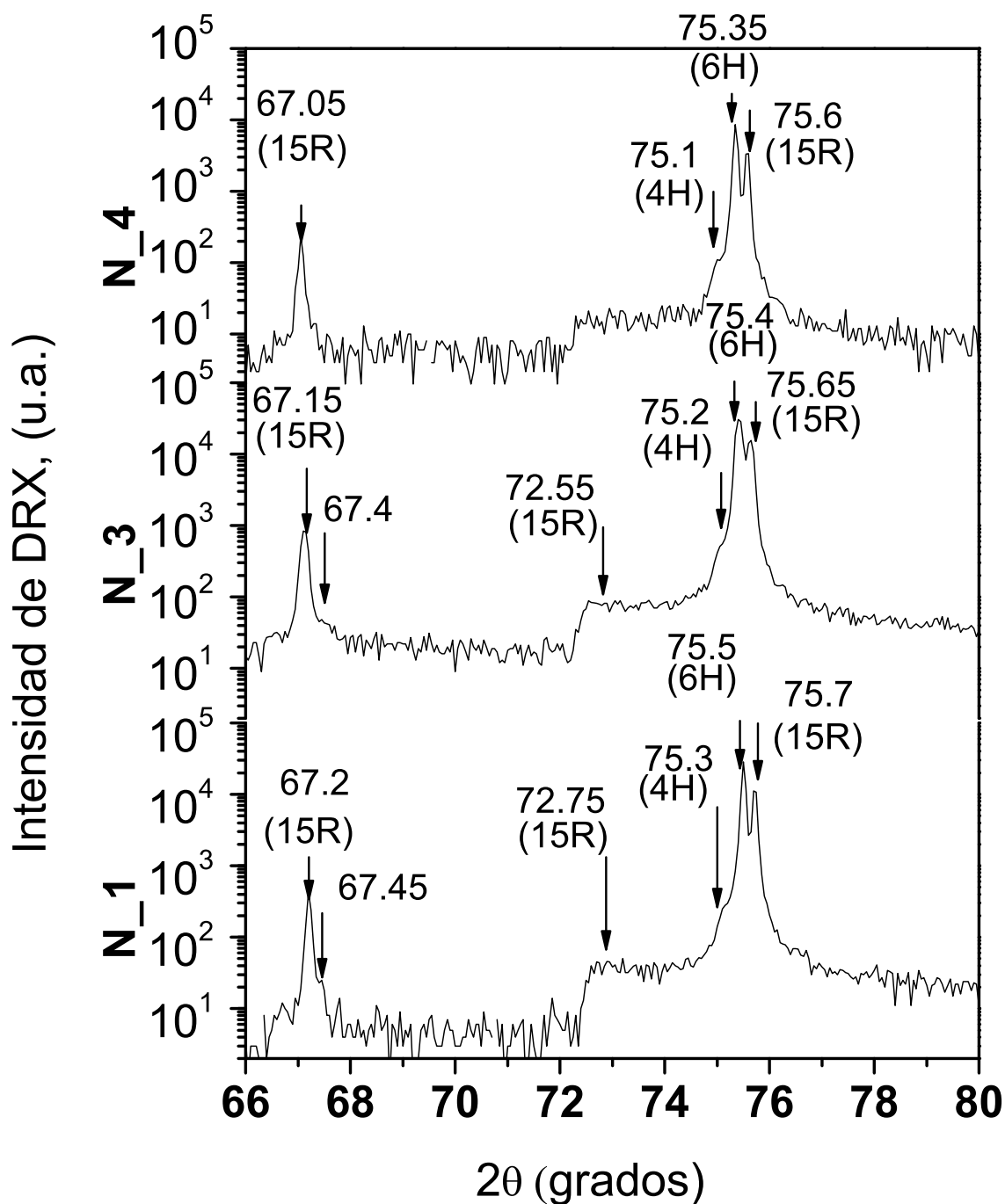
Espectro de DRX para PSiC en el rango de 66° a 80°

Figura 5.19: Comparación del difractograma de la muestra N_1, N_3, N_4 en el intervalo de 66° a 80°

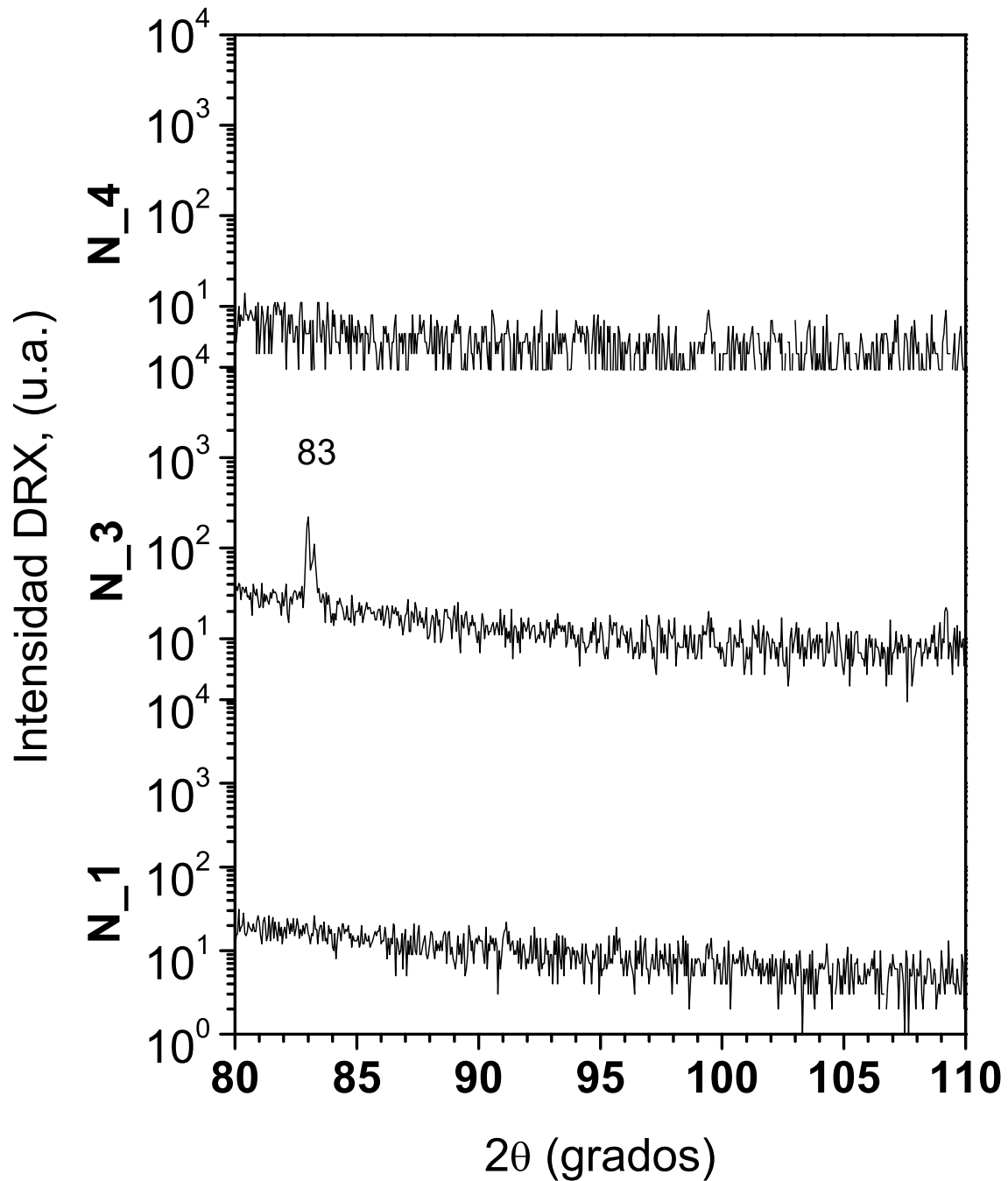
Espectro de DRX para el PSiC en el rango de 80° a 110°

Figura 5.20: Comparación del difractograma de la muestra N_1, N_3, N_4 en el intervalo de 80° a 110°

5.4. Análisis de XRD, de polvos preparados a base de PSiC

En esta sección se hace un análisis de una oblea de PSiC pulverizada, idéntica a las empleadas en el presente trabajo. Con el fin de corroborar los resultados obtenidos en las secciones anteriores. En la figura 5.21, se muestra el difractograma completo de una muestra de SiC

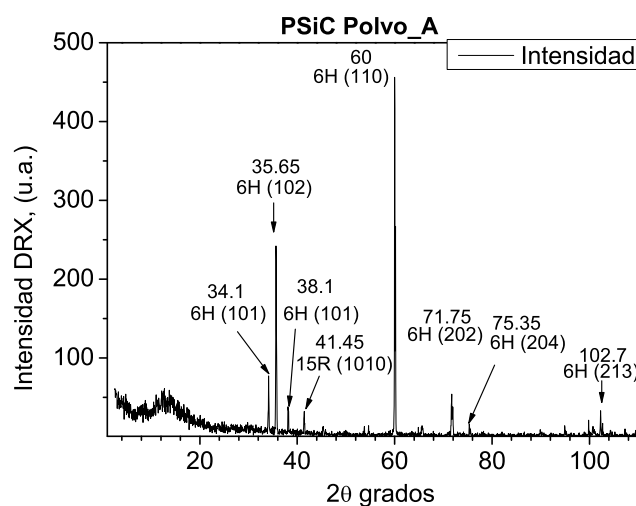


Figura 5.21: Difractograma completo de PSiC en polvo

pulverizado, en la cual a pesar de que se encuentra en escala lineal, se pueden apreciar más picos relacionados con el politipo 6H-SiC, que en los difractogramas de las muestras anteriores (N_1, N_3, N_4). Esto es debido a que no se tienen direcciones preferenciales de difracción y la parte porosa se pierde al momento de pulverizar la muestra. Por lo tanto, la mayoría de los picos que están presentes en el difractograma, pertenecen al politipo 6H-SiC.

Si se cambia la escala lineal en el eje de las y de la figura 5.21 por una escala logarítmica, no se visualizan picos. Cuando se tiene una escala logarítmica en el eje de las y en el análisis de las muestras sin pulverizar (N_1, N_3, N_4), si se distinguen picos, lo cual permite validar el análisis y resultados obtenidos en las secciones anteriores.

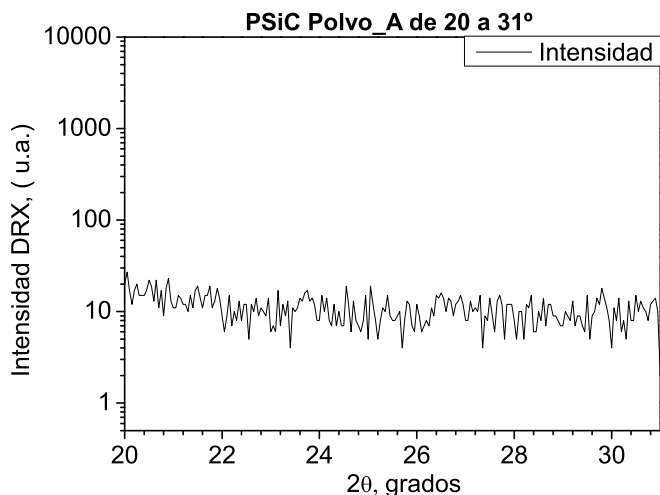


Figura 5.22: Difractograma de PSiC en polvo, en el intervalo de $2\theta=20$ a $2\theta=31^\circ$

Es importante hacer un análisis de la misma manera como se hizo para las tres muestras (N_1, N_3 y N_4), por lo que se dividió el espectro en cinco secciones.

En la primera sección que abarca de 20° a 31° no se observan picos (ver Fig. 5.22), En la segunda sección podemos observar picos en $34.1^\circ(6H)$, $35.65^\circ(6H)$ y $38.1^\circ(6H)$. En las muestras que se analizan en esa misma sección (31° a 37°) se tienen picos en 34.6° , 35.65° , 35.75° , sin embargo no se observa el pico de 38.1° .

En la tercera sección se tienen picos en $41.45^\circ(6H,4H,15R)$, $45.35^\circ(6H,4H)$, 45.8° , $53.8^\circ(6H)$, $54.65^\circ(6H, 4H, 15R)$, $60^\circ(6H, 4H)$ y 60.2° . Es importante hacer notar que el pico de 60° no aparece en los difractogramas de las muestras N_1, N_3 y N_4.

En la cuarta zona se tienen picos en 65.5° , 65.65° , $71.75^\circ(6H, 4H)$, $71.9^\circ(15R)$, $75.35^\circ(6H)$ y $75.55^\circ(6H, 15R)$. Esta sección al ser comparada con las muestras tratadas en el presente trabajo, muestra muchas diferencias; una es que no tiene picos en 67.2° sin embargo los tiene en 65° , la diferencia es de 2° , lo cual podría sugerir que se tiene un error sistemático o bien el incremento en los parámetros de red se hizo más notable en esta sección.

En la quinta sección que abarca de los 80° a los 110° , podemos ver picos en 82.05° , 85.4° ,

89.9°, 94.9°, 99.85°, 100.75°, 101°, 102.3°, 102.7°, 104.3° y 107.3°. Estos picos no aparecen en los difractogramas de las muestras N_1, N_3 y N_4. Podemos pensar que son demasiados picos por la presencia de la radiación $K\alpha_2$.

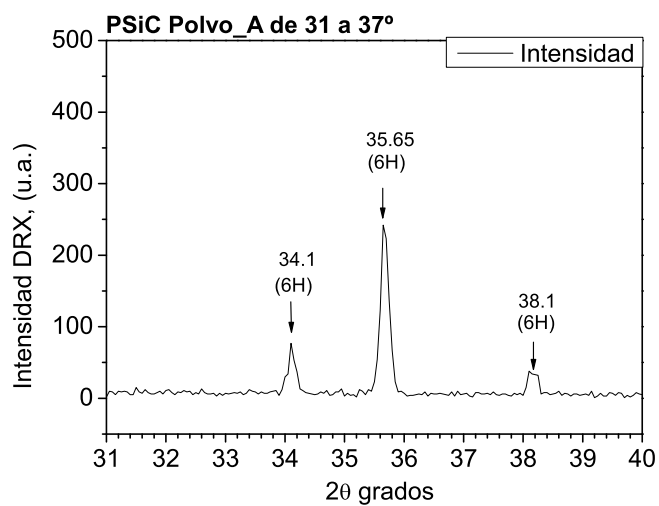


Figura 5.23: Difractograma de PSiC en polvo, en el intervalo de $2\theta=31$ a $2\theta=40^\circ$

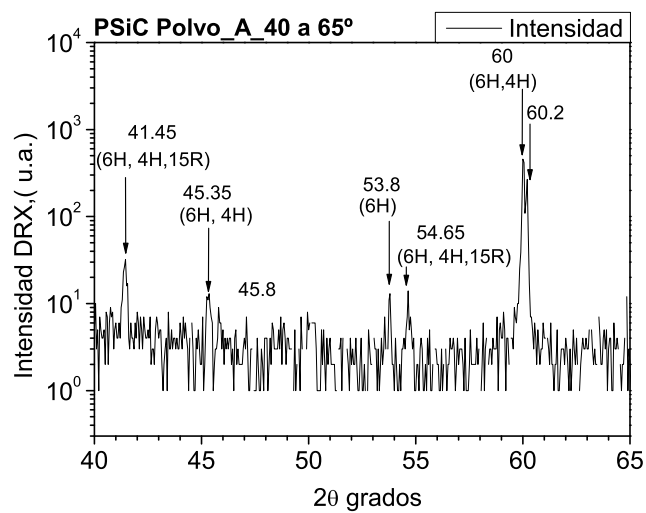


Figura 5.24: Difractograma de PSiC en polvo, en el intervalo de $2\theta=40$ a $2\theta=66^\circ$

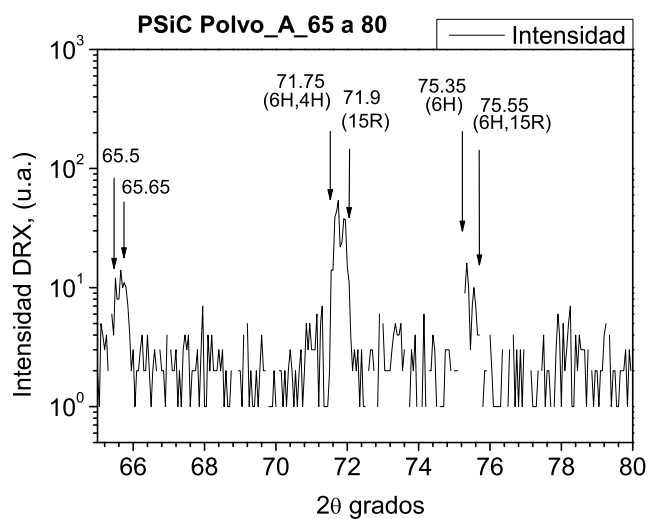


Figura 5.25: Difractograma de PSiC en polvo, en el intervalo de $2\theta=66$ a $2\theta=80^\circ$

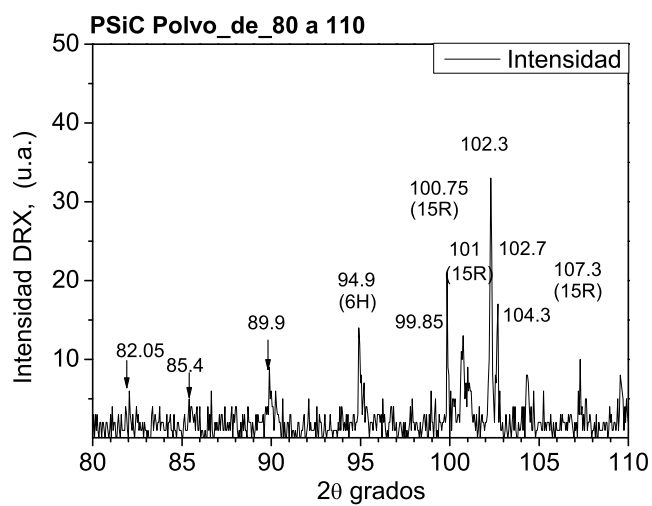


Figura 5.26: Difractograma de PSiC en polvo, en el intervalo de $2\theta=80$ a $2\theta=110^\circ$

5.5. Resultados del análisis comparativo de la muestra en polvo y muestras porosas (N_1, N_3 y N_4)

En la tabla 5.2 se muestra un listado de los picos presentes en el difractograma de las muestras N_1 (Figuras 5.4 a la 5.7), N_3 (Figuras 5.8 a la 5.11) y N_4 (Figuras 5.12 a la 5.15); así como las tablas cristalográficas de los politipos 6H-SiC, 4H-SiC, 15R-SiC.

Como se observó en las secciones anteriores, los picos que aparecen en la muestra N_1, tienen un desplazamiento hacia ángulos inferiores. conforme la porosidad incrementa (N_3, N_4).

Con ayuda de la tabla 5.2, podemos asignar los picos de la muestra N_1 34.65° y 75.35° al politipo 6H-SiC; los picos 34.6° , 35.7° y 75.3° al politipo 4H-SiC; los picos 35.85° , 67.2° , 72.75° y 75.7° al politipo 15R-SiC. El listado de picos solo se hace para la muestra N_1, ya que es la muestra menos atacada (8 mA/cm^2), se observa también en la tabla 5.2, que los picos identificados en la muestra N_1, se desplazan hacia ángulos menores conforme incrementa la porosidad (N_3, N_4).

En la tabla 5.3, se muestra una comparación entre el difractograma de la muestra pulverizada, con los politipos 6H-SiC, 4H-SiC y 15R-SiC. Se encuentran más picos de difracción que para el caso de las muestras no pulverizadas. Haciendo una comparación con los politipos se asignan los picos 34.1° , 35.65° , 38.1° , 41.45° , 45.35° , 45.8° , 54.65° , 56.95° , 71.75° , 75.35° , 75.55° , 94.9° , 99.85° , 100.75° , 102.3° , 102.7° y 104.3° , al politipo 6H-SiC; los picos 53.8° , 71.9° y 101° al politipo 15R-SiC; 56.95° al politipo 4H-SiC. Hay más picos pertenecientes al politipo 6H-SiC, porque al pulverizar la muestra, la parte porosa es poca comparada con el sustrato. No obstante se comprueba la presencia de los politipos 15R-SiC y 4H-SiC, ya que se identifican picos que pertenecen a estos politipos.

Tabla 5.2: Picos de la muestra N_1 y posición de picos en tablas para los diferentes politipos de SiC (6H, 4H, 15R)

N_1	N_3	N_4	6H	(hkl)	4H	(hkl)	15R	(hkl)
29.55	28.65	28.55	11.697					
	29.50	29.45	23.519					
32.25	32.10	32.05	34.088	(101)	33.570	(100)	33.763	(101)
34.60	34.45	32.05	35.646	(102)	34.78	(101)	34.021	(012)
35.75	35.6	34.4	38.125	(103)	35.699	(004)	35.036	(104)
35.78	35.68	35.50			38.180	(102)	35.724	(0015)
35.85	35.80	35.66					35.780	(015)
		35.70					37.702	(107)
							38.862	(018)
54.2	61.20	61.15	41.381	(104)	43.300	(103)	41.536	(1010)
61.25			45.322	(105)	57.340	(105)	43.030	(0 1 11)
			54.683	(107)	60.046	(110)	53.810	(0 1 17)
			59.994	(110)	65.770	(106)	57.976	(1 01 9)
			65.712				60.155	(0 1 20)
							60.228	(110)
							64.700	(1 0 22)
							67.061	(0 1 23)
67.2	67.15	67.05	70.838		71.298	(201)	71.970	(1 0 25)
67.45	67.40	75.10	71.783	(202)	71.850	(114)	72.040	(1 1 15)
72.75	72.55	75.35	73.347		73.410	(202)	72.072	(2 0 5)
75.50	75.20	75.60	75.513	(204)	75.057	(107)	73.277	(027)
75.70	75.40		89.994		75.604	(008)	75.683	(0 0 30)
	75.65		95.079	(209)	76.893	(203)	75.818	(0 2 10)
	83		100.780	(212)	87.765	(205)	88.467	(0 2 19)
			102.310	(213)	95.179	(206)	94.360	(0 2 22)
			104.480	(214)	100.370	(211)	96.537	(2 0 23)
			109.810	(1015)	104.420	(118)	97.737	(1 0 34)
					104.600	(118)	100.840	(2 1 4)
					109.950	(1010)	101.090	(0 1 35)
							101.190	(0 2 25)
							101.280	(1 2 5)
							103.190	(1 2 8)
							108.230	(1 0 37)
							112.050	(0 1 38)
							120.390	(1 0 40)
							120.620	(1 2 20)
							120.680	(3 0 0)
PDF No.			74-1302		29-1127		39-1196	

Tabla 5.3: Picos de la muestra en Polvo y posición de picos en tablas para los diferentes polítipos de SiC (6H, 4H, 15R)

POLVO_A	6H	(hkl)	4H	(hkl)	15R	(hkl)
	11.697					
	23.519					
34.10	34.088	(101)	33.570	(100)	33.763	(101)
35.65	35.646	(102)	34.780	(101)	34.021	(012)
38.10	38.125	(103)	35.699	(004)	35.036	(104)
			38.180	(102)	35.724	(0015)
					35.780	(015)
					37.702	(107)
					38.862	(018)
40.05	41.381	(104)	43.300	(103)	41.536	(1010)
41.45	45.322	(105)	57.340	(105)	43.030	(0 1 11)
45.35	54.683	(107)	60.046	(110)	53.810	(0 1 17)
45.8	59.994	(110)	65.770	(106)	57.976	(1 01 9)
53.8	65.712				60.155	(0 1 20)
54.65					60.228	(110)
56.95					64.700	(1 0 22)
60						
60.2						
71.75	70.838		71.298	(201)	67.061	(0 1 23)
71.9	71.783	(202)	71.850	(114)	71.970	(1 0 25)
75.35	73.347		73.410	(202)	72.040	(1 1 15)
75.55	75.513	(204)	75.057	(107)	72.072	(2 0 5)
			75.604	(008)	73.277	(027)
			76.893	(203)	75.683	(0 0 30)
					75.818	(0 2 10)
94.9	89.994		87.765	(205)	88.467	(0 2 19)
99.85	95.079	(209)	95.179	(206)	94.360	(0 2 22)
100.75	100.780	(212)	100.370	(211)	96.537	(2 0 23)
101	102.310	(213)	104.420	(118)	97.737	(1 0 34)
102.3	104.480	(214)	104.600	(118)	100.840	(2 1 4)
102.7	109.810	(1015)	109.950	(1010)	101.090	(0 1 35)
104.3					101.190	(0 2 25)
107.3					101.280	(1 2 5)
109.55					103.190	(1 2 8)
					108.230	(1 0 37)
					112.050	(0 1 38)
					120.390	(1 0 40)
					120.620	(1 2 20)
PDF No	74-1302		29-1127		39-1196	

5.6. Análisis de DRX, debido a $K\alpha_2$

En la sección anterior, se obtienen los politipos presentes. Sin embargo se observa un desplazamiento conforme la porosidad lo hace. Por tal motivo, en esta sección se analiza el desplazamiento de los picos de difracción.

Cuando el voltage en un tubo de rayos X sobrepasa determinado valor (característico del metal objetivo), aparecen líneas cortadas superpuestas al espectro continuo a longitudes de onda bien definidas para los diferentes metales objetivo [34]. Como estas líneas son estrechas y características del metal objetivo son llamadas líneas características. Éstas líneas caen en varios grupos K, L y M conforme la longitud de onda se hace más grande [34]. Cada conjunto puede dividirse. El conjunto K de cobre puede dividirse en $K\alpha_1=1.54433$, $K\alpha_2=1.54051$ y $K\beta_1=1.39217$.

La radiación $K\alpha_2$, origina un pico idéntico en ángulos superiores de la mitad de intensidad, que el generado por la radiación $K\alpha_1$.

Se calculan, en esta sección los desplazamientos de los picos enlistados en la tabla 5.2, para la radiación $K\alpha_2$.

En la tabla 5.4, se nota que el efecto de la radiación $K\alpha_2$, se encuentra en ángulos superiores a la radiación $K\alpha_1$. En la muestra N_1, la diferencia de la posición de los picos debidos a la radiación $K\alpha_2$ con la posición de los picos originados por la radiación $K\alpha_1$; se encuentra en el intervalo de 0.075° para el pico con el ángulo más pequeño (29.55°) a 0.222° para el pico con el ángulo más grande (76°).

En la tabla 5.5, se nota que el efecto de la radiación $K\alpha_2$, se encuentra en ángulos superiores a la radiación $K\alpha_1$. En la muestra N_3, la diferencia de la posición de los picos debidos a la radiación $K\alpha_2$ con la posición de los picos originados por la radiación $K\alpha_1$; se encuentra en el intervalo de 0.072° para el pico con el ángulo más pequeño (28.655°) a 0.222° para el pico con el ángulo más grande (75.85°).

Tabla 5.4: Conversión de $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$, de la posición de los picos de la muestra N_1

Muestra N_1 $2\theta_1$ $K\alpha_1 =$ 1.54056	(hkl)	$d_1 = \frac{\lambda}{2\sin\theta_1}$	Muestra N_1 $2\theta_2$ $K\alpha_2 =$ 1.5443	(hkl)	Referencia de Tablas
29.55		3.020	29.625		
32.25		2.773	32.332		
34.18	(101)	2.621	34.267	(101)	2.618 (6H)
34.60	(101)	2.590	34.688	(101)	2.579 (4H)
35.75	(102). (006)	2.509	35.842	(102). (006)	2.510 (6H)
35.95	(015). (0015)	2.496	36.042	(015). (0015)	2.50. 2.51 (15R)
54.20		1.690	54.345		
61.25		1.512	61.418		
67.20	(0027). (0123)	1.391	67.389	(0027). (0123)	1.395 (15R)
67.45		1.387	67.64		
72.75		1.298	72.959		
75.50	(204). (0012)	1.258	75.72	(204). (0012)	1.256. 1.266 (6H)
75.70	(008)	1.255	75.921	(008)	1.257(4H)
76	(0030)	1.251	76.222	(0030)	1.260 (15R)

Tabla 5.5: Conversión de $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$, de la posición de los picos de la muestra N_3

Muestra N_3 $2\theta_1$ $K\alpha_1 = 1.54056$	(hkl)	$d_1 = \frac{\lambda}{2\sin\theta_1}$	Muestra N_3 $2\theta_2$ $K\alpha_2 = 1.5443$	(hkl)	Referencia de Tablas
28.65		3.112	28.727		
29.50		3.025	29.575		
32.10		2.786	32.181		
34.12	(101)	2.625	34.207	(101)	2.618 (6H)
34.45	(101)	2.601	34.538	(101)	2.579(4H)
35.65	(102).(006)	2.516	35.741	(102).(006)	2.510(6H)
35.90	(015).(0015)	2.499	35.992	(015).(0015)	2.50,2.51(15R)
61.20		1.513	61.368		
67.15	(0027).(0123)	1.392	67.339	(0027).(0123)	1.395(15R)
67.40		1.388	67.590		
72.55		1.301	72.759		
75.40	(0012)	1.259	75.620	(0012)	1.256. 1.266(6H)
75.65	(008)	1.256	75.871	(008)	1.257(4H)
75.85	(0030)	1.253	76.072	(0030)	1.26 15R-SiC

Tabla 5.6: Conversión de $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$, de la posición de los picos de la muestra N_4

Muestra N_4 $2\theta_1$ $K\alpha_1 = 1.54056$	(hkl)	$d1 = \frac{\lambda}{2\sin\theta_1}$	Muestra N_4 $2\theta_2$ $K\alpha_2 = 1,5443$	(hkl)	Referencia de Tablas
28.55		3.123	28.622		
29.45		3.030	29.524		
32.05		2.790	32.131		
34.05	(101)	2.630	34.137	(101)	2.618(6H)
34.40	(101)	2.604	34.488	(101)	2.579(4H)
35.60	(102).(006)	2.519	35.691	(102).(006)	2.51 6H-SiC
35.75	(015).(0015)	2.509	35.841	(015).(0015)	2.50.2.51(15R)
61.15		1.514	61.318		
67.30		1.390	67.489		
67.05	(0027).(0123)	1.394	67.238	(0027).(0123)	1.395(15R)
75.35	(0012)	1.260	75.570	(0012)	1.256. 1.266(6H)
75.60	(008)	1.256	75.821	(008)	1.257(4H)
75.75	(0030)	1.254	75.971	(0030)	1.26 15R-SiC

En la tabla 5.6, se nota que el efecto de la radiación $K\alpha_2$, se encuentra en ángulos superiores a la radiación $K\alpha_1$. En la muestra N_4, la diferencia de la posición de los picos debidos a la radiación $K\alpha_2$ con la posición de los picos originados por la radiación $K\alpha_1$; se encuentra en el intervalo de 0.072° para el pico con el ángulo más pequeño 28.55° a 0.221° para el pico con en el ángulo más grande (75.77°).

Se puede concluir:

1. Los efectos de la radiación $K\alpha_2$ están presentes y son más fáciles de observar en ángulos superiores.
2. La radiación $K\alpha_2$ contribuyen significativamente, creando una copia del difractograma del politipo más abundante (6H-SiC), de la mitad de intensidad desplazada hacia ángulos superiores.
3. El análisis estructural, es válido porque la intensidad de algunos picos debidas a las inclusiones de los politipos 4H-SiC y 15R-SiC, solo se suma a la intensidad de los picos debidos radiación $K\alpha_2$ en el politipo (6H-SiC).
4. Al ser la intensidad de los picos debidos a la radiación $K\alpha_2$ más grande que el 50% de la intensidad de los picos debidos a la radiación $K\alpha_1$. Se determina la presencia de los politipos 4H-SiC y 15R-SiC en menor proporción.

5.7. Conclusiones

En este capítulo se estudiaron las propiedades estructurales mediante la técnica de Difracción de Rayos X, los resultados obtenidos son:

- La investigación por el método de XRD muestra que las obleas utilizadas par la preparación del SiC poroso tienen la matriz de 6H-SiC con inclusiones de 4H-SiC y 15R-SiC.
 - Con el incremento de la corriente de anodizado, aparece grafito en estado amorfo sobre la superficie del SiC poroso. El incremento de la concentración de C en la superficie del SiC poroso puede ser la razón del incremento de la intensidad de las bandas de PL relacionadas con defectos.
 - Con el incremento de la corriente de anodizado, todos los picos de XRD se desplazan hacia ángulos más pequeños, debido al incremento de los parámetros de red cristalina, aparentemente debido al decremento del estrés.
-

Capítulo 6

Dependencia de la Fotoluminiscencia con respecto del Espesor de Capa Porosa y Tamaño de Nanocristales

6.1. Dependencia de la FL con el espesor de la capa porosa

Es importante mencionar que la FL fue llevada a cabo de dos modos distintos. En uno de ellos se toman los espectros de FL a una temperatura de 10 K para las cuatro muestras. Los resultados se expusieron en el Capítulo 3. Dentro de los resultados trascendentes se observa que hay un incremento en la intensidad de FL conforme incrementa el espesor de la capa porosa de $2.1 \mu\text{m}$ a $12 \mu\text{m}$. Lo anterior se ilustra en la Figura 6.1 y 6.2 .

En la figura 6.3 se muestra la dependencia de la FL con el tamaño de nanopartícula obtenido por el análisis por microscopía electrónica de barrido (Cap. 3), lo cual es de gran interés porque confirma una de las condiciones necesarias para decir que se tiene un confinamiento cuántico débil.

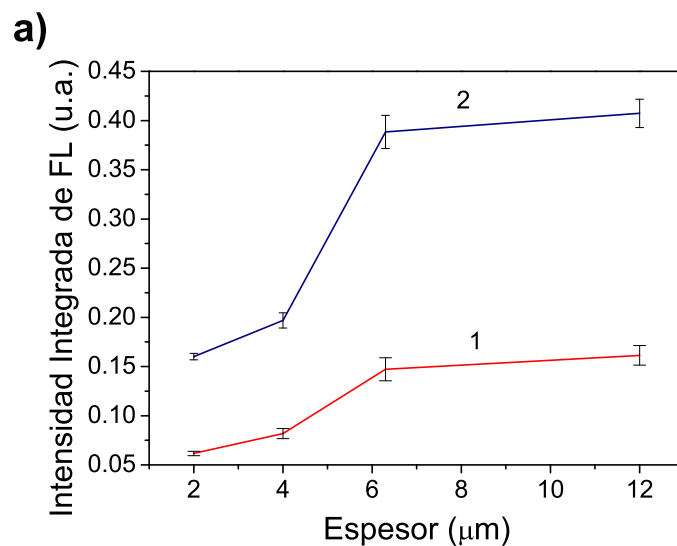


Figura 6.1: Intensidad integrada de las bandas de FL relacionadas con Defectos. En funcion de el espesor de la capa porosa: 1-banda 2.15 eV, 2-banda 2.56 eV.

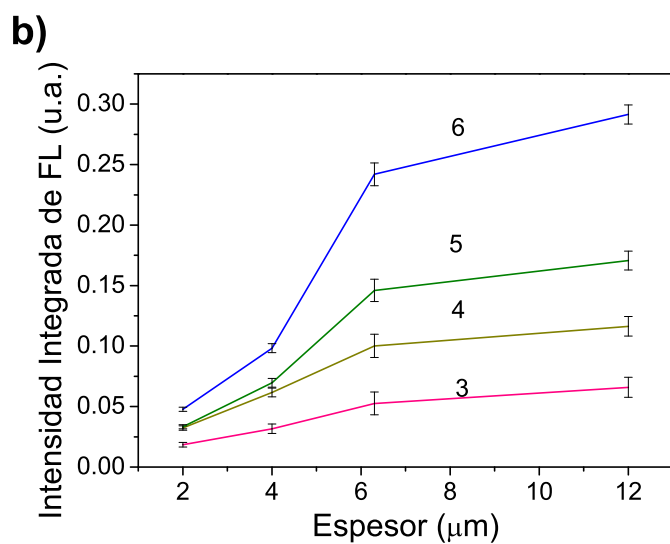


Figura 6.2: Intensidad integrada de las bandas de FL relacionadas con excitones. En funcion de el espesor de la capa porosa: 3-banda 2.76 eV, 4-banda 2.89 eV, 5-banda 3.05 eV y 6-banda 3.24 eV.

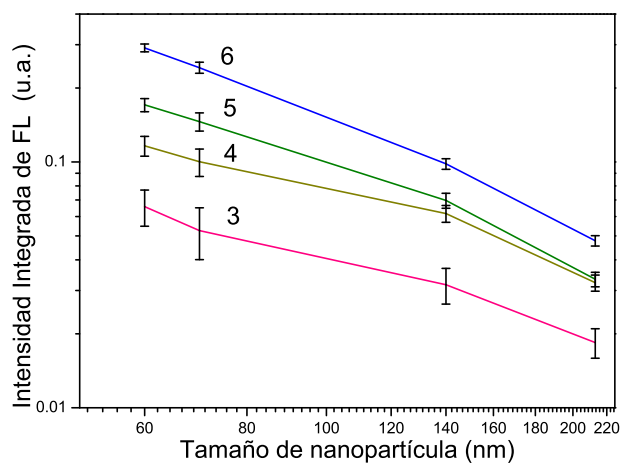


Figura 6.3: Dependencia de la Intensidad Integrada de excitones, con el tamaño de la nanopartícula: 3-banda 2.76 eV, 4-banda 2.89 eV, 5-banda 3.057 eV, 6-banda 3.235 eV

6.2. Dependencia de la FL con el tamaño de nanocrisales

Se ha caracterizado el comportamiento de la intensidad integrada de la FL contra el tamaño de la nanopartícula y han predicho un comportamiento de acuerdo a la ecuación 6.1[38]. Lo anterior permite suponer que la principal razón, para el incremento de la FL en las bandas relacionadas a defectos es el incremento de la fuerza de oscilación (Γ), para las transiciones opticas exitónicas, con el decremento del tamaño del nanocrystal. Hay que mencionar que este comportamiento fue predicho como $1/L^{0.25}$, para nanoclusters tipo esféricos [36]:

$$I(L) = \frac{1}{L^n} \quad (6.1)$$

Donde:

L = Tamaño de la nanopartícula.

n = Coeficiente para tipo esférico (0.93-1.3)

En base a la teoría descrita en los capítulos anteriores, se puede modelar el comportamiento de la intensidad integrada en función del tamaño de la nanopartícula para encontrar el coeficiente n . En las figuras 5.3, 5.4, 5.5 y 5.6 se muestra el ajuste mediante la fórmula 6.1. Se observa un crecimiento del parámetro de ajuste n . En el proceso de ajuste solo la banda 4 tuvo una desviación del valor esperado grande (0.01eV), sin embargo por lo general se obtiene un buen ajuste.

Tabla 6.1: Parametros del ajuste por la fórmula $I = \frac{1}{L^n}$

	Banda_3	Banda_4	Banda_5	Banda_6
n	0.93	0.99	1.16	1.34

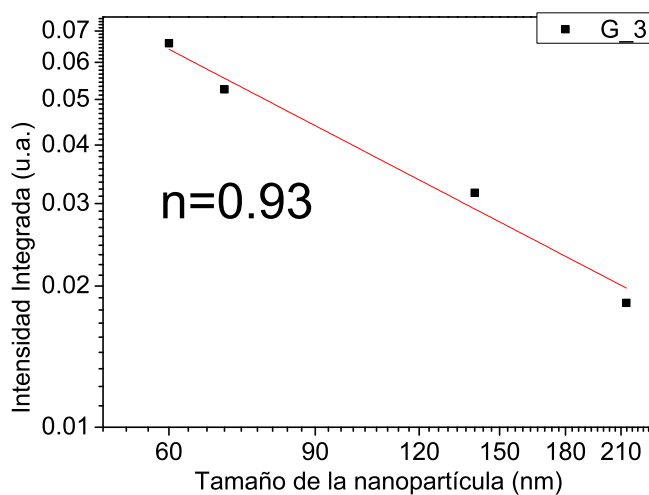


Figura 6.4: Dependencia de la intensidad integrada de la banda de FL 2.76 eV con tamaño de nanopartícula, ajustada con $\frac{1}{L^n}$

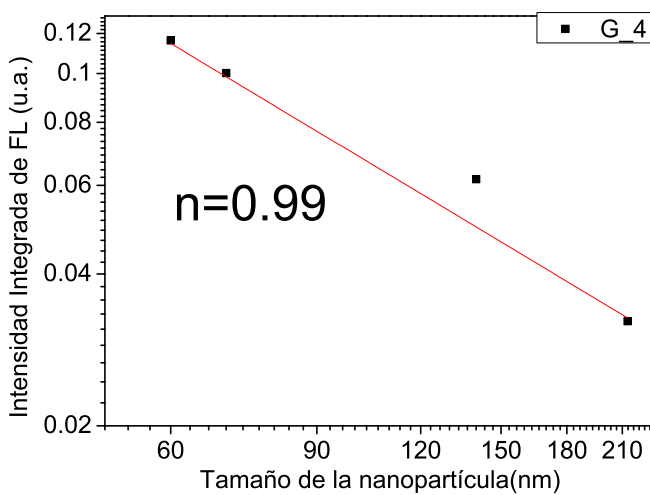


Figura 6.5: Dependencia de la intensidad integrada de la banda de FL 2.82 eV con el tamaño de nanopartícula, ajustada con $\frac{1}{L^n}$

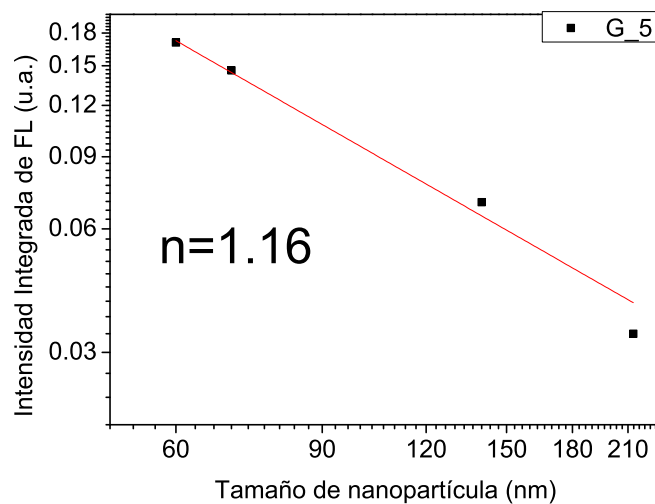


Figura 6.6: Dependencia de la intensidad integrada de la banda de FL 3.02 eV con tamaño de nanopartícula, ajustada con $\frac{1}{L^n}$

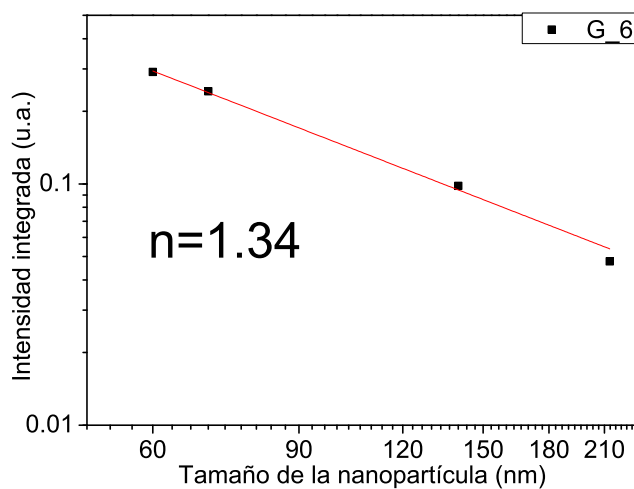


Figura 6.7: Dependencia de la intensidad integrada de la banda de FL 3.25 eV, con el tamaño de nanopartícula, ajustada con $\frac{1}{L^n}$

6.3. Cálculo de la fuerza de oscilación para emisión de excitones en nanocristales, en caso del acoplamiento de excitón-polaritón.

La teoría para el cambio de la fuerza de oscilación fue presentada en [64], allí se propone analizar tres rangos en base al tamaño del nanocristal.

1.- Tamaño de nanocristal, d_{NC} mas pequeño que el radio de Bohr del exciton $d_{NC} < 2a_B$, en donde la fuerza de oscilación normalizada está determinada por la ecuación 6.2, que corresponde a la condición de confinamiento cuántico fuerte.

$$\Gamma_0^{QD} = \frac{1}{6} w_{LT} K_0^3 a_B^3 \quad (6.2)$$

Donde $K_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$

2.- Tamaño de nanocristal más grande que el radio de Bohr , y más pequeño que la longitud de onda de la luz en el material $a2_B < d_{NC} < \lambda_0$. Esta es la condición de confinamiento cuántico débil. En esta condición, la emisión del excitón permanece coherente, e incrementa proporcionalmente al volumen del nanocristal, en éste caso la fuerza de oscilación está dada por la ecuación 6.3:

$$\Gamma_0^{QD} = K \frac{V}{a_B^3} \quad (6.3)$$

En donde V es el volumen de la nanoesfera.

3.- El tamaño del nanocristal d_{NC} es igual o mayor a la logitud de onda de la luz emitida por los excitones dentro del material $d_{NC} \approx \lambda_m = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_B}}$. Esta condición corresponde a la pérdida de coherencia de la emisión excitónica dentro de los nanocristales. En este caso la Fuerza de oscilación después de hacer un análisis matemático es:

$$\Gamma_0^{QD} = \frac{\sqrt{2\pi}}{12} w_{LT} \frac{2\pi^3}{\lambda_0} \langle r \rangle^3 \exp^{-8\sqrt{\epsilon_b} \frac{\pi \langle r \rangle}{\lambda_0}} \quad (6.4)$$

El análisis de FL reveló que las bandas de energía del SiC poroso características son $\lambda_0=3.25$ eV, 3.02 eV y 2,82 eV, esto es equivalente a longitudes de onda de 382 nm, 407 nm, 439

nm respectivamente. Afuera de los nanocristales la permitividad del SiC en bulto es de 9.7 ($\epsilon_B = 9.7$).

Para obtener un radio donde la fuerza de oscilación es más grande para la emisión excitónica, se requiere derivar la ecuación (6.4) respecto a $\langle r \rangle$, e igualar a cero:

Sea:

$$A = \frac{\sqrt{2\pi}}{12} w_{LT} \frac{2\pi^3}{\lambda_0} \quad (6.5)$$

$$0 = \frac{d\Gamma_0^{QD}}{dR} = A3r^2 \exp^{-8\sqrt{\epsilon_b} \frac{r\pi}{\lambda_0}} + Ar^3 (\exp^{-8\sqrt{\epsilon_b} \frac{r\pi}{\lambda_0}}) (-8\sqrt{\epsilon_b} \frac{\pi}{\lambda_0}) \quad (6.6)$$

$$3 = 8\sqrt{\epsilon_b} \frac{r\pi}{\lambda_0} \quad (6.7)$$

$$\langle r \rangle_{max} = \frac{3\lambda_0}{8\pi\sqrt{\epsilon_b}} \quad (6.8)$$

Se calculan con la ecuación 6.8, los radios máximos para diferentes longitudes de onda de emisión de luz de excitones y se hace una tabla para visualizar los radios máximos en función de λ_0 .

Tabla 6.2: Mínimo de tiempo de vida y máximo de fuerza de oscilación en dependencia del tamaño de los nanocristales, estimada para diferentes longitudes de onda de luz (λ_0).

λ_0	382 nm	410 nm	439 nm
ϵ_0	9.7	9.7	9.7
$\langle r \rangle_{max}$	41 nm	45 nm	47 nm
Γ_0	$5.39E - 6$	$5.54E - 6$	$5.64E - 6$
Tiempo (s)	$6.1E - 11$	$5.93E - 11$	$5.83E - 11$

En las figuras 6.8, y 6.9, se presenta la dependencia de la fuerza de oscilación para excitones en nanocristales, sobre su tamaño.

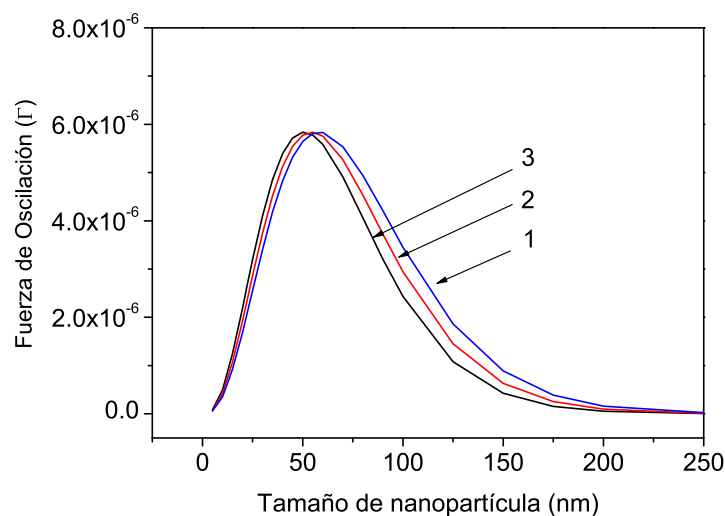


Figura 6.8: Fuerza de oscilación para excitones dentro de nanocristales de SiC en función del tamaño de la nanopartícula de acuerdo a la ecuación 6.4. Escala y lineal: 1-luz $\lambda = 439$ nm, 2-luz $\lambda = 410$ nm, 3-luz $\lambda = 339$ nm.

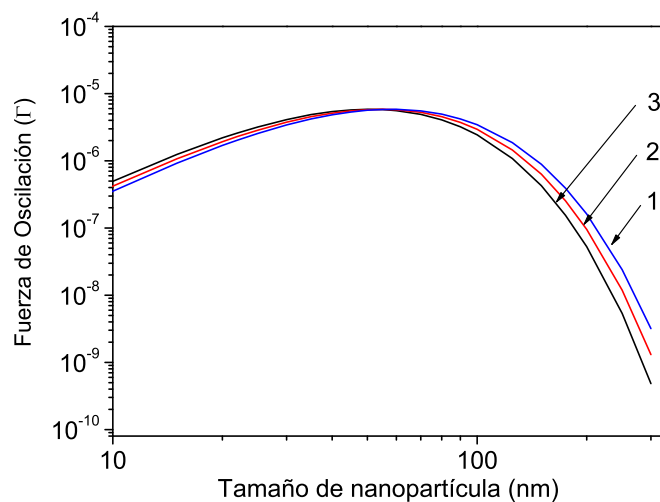


Figura 6.9: Fuerza de oscilación para excitones dentro de nanocristales de SiC en función del tamaño de la nanopartícula de acuerdo a la ecuación 6.4. Escala y logarítmica: 1-luz $\lambda = 439$ nm, 2-luz $\lambda = 410$ nm, 3-luz $\lambda = 339$ nm.

6.4. Cálculo del tiempo de vida de los excitones en nanocristales.

En base a la ecuación 6.9 podemos estimar el tiempo de vida de los excitones [64], dentro de los nanocristales de SiC.

$$\tau_0^{QD} = \frac{\hbar}{2\Gamma_0^{QD}} \quad (6.9)$$

Para estimar los tiempos de vida con la ecuación 6.9, y visualizar la dependencia de estos valores con el tamaño de los nanocristales de SiC, se sustituyen los valores de algunas constantes ($\hbar=4.136 \text{ eVs}$) en la ecuación 6.9 para obtener la ecuación 6.10 (ver tabla 6.2 y Figura 6.10)

$$\tau_0^{QD} = \frac{\hbar}{2\Gamma_0^{QD}} = \frac{h}{2\pi} \frac{1}{\Gamma_0^{QD}} = \frac{3.29E-16}{\Gamma_0^{QD}} \quad (6.10)$$

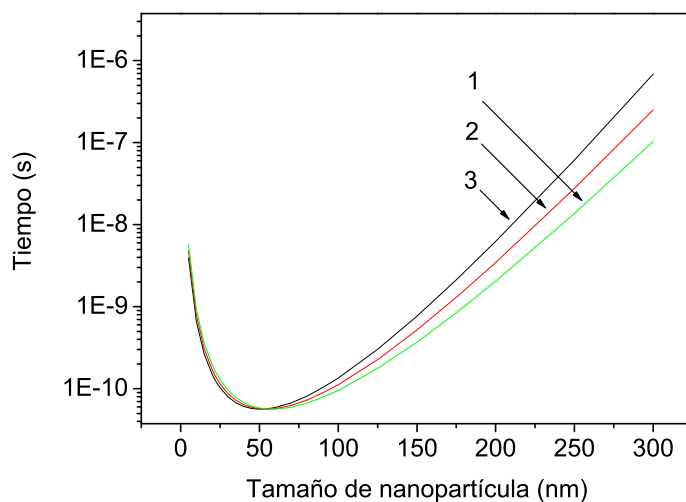


Figura 6.10: Tiempo de vida de las recombinaciones radiativas en función del tamaño de la nanopartícula: 1-luz $\lambda = 439 \text{ nm}$, 2-luz $\lambda = 410 \text{ nm}$, 3-luz $\lambda = 339 \text{ nm}$.

6.5. Cálculo de la Intensidad de FL de los excitones libres en nanocristales de diferente tamaño y comparación con resultados experimentales

La concentración de excitones puede modelarse mediante la ecuación 6.11 la cual indica una relación con la porosidad.

$$\frac{dC}{dt} = (1 - c_0)G - \frac{C}{\tau_{ex}} - \frac{C}{\tau_{NR}} \quad (6.11)$$

Donde:

G = Generación de portadores [$cm^{-3}s^{-1}$].

c_0 = Porosidad.

C = Concentración de excitones [cm^{-3}].

τ_{ex} = Tiempo de recombinación de excitones [s].

τ_{NR} = tiempo de recombinación no radiativa [s].

Si tomamos la condición de estado estacionario, esto es en número de excitones constante, se tiene:

$$\frac{dC}{dt} = 0 \quad (6.12)$$

$$0 = G(1 - c_0) - C \frac{\tau_{ex} + \tau_{NR}}{\tau_{ex}\tau_{NR}} \quad (6.13)$$

$$C = G(1 - c_0) \frac{\tau_{ex}\tau_{NR}}{\tau_{ex} + \tau_{NR}} \quad (6.14)$$

Se sabe también que la intensidad de FL de los excitones ($I(R)$) es directamente proporcional a la concentración de excitones e inversamente proporcional al tiempo de vida de las recombinaciones no radiativas (Ecuación 6.15).

$$I(R) = \frac{C}{\tau_{ex}} \quad (6.15)$$

Donde:

$I(R)$ Intensidad de FL del exciton.

Sustituyendo la ecuación 6.14 en la ecuación 6.15 se tiene la ecuación 6.16, con ella podemos estimar de manera adimensional la intensidad integrada de los excitones:

$$I(R) = (1 - c_0)G \frac{\tau_{NR}}{\tau_{ex} + \tau_{NR}} \quad (6.16)$$

Sabemos del análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) que la porosidad varia monotonicamente con la corriente de anodizado, por lo que podemos proponer valores de porosidad como se ilustra en la Figura 6.11.

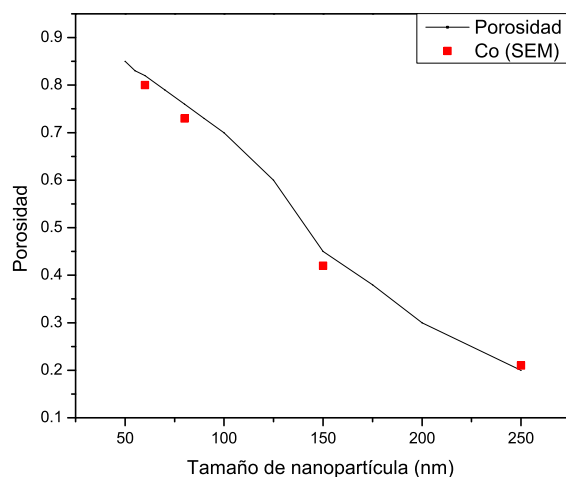


Figura 6.11: Dependencia de la porosidad de pozos de PSiC, con el tamaño de la nanopartícula.

Además tenemos los tiempos de recombinación radiativa calculados con la ecuación 6.10, que se visualizan en la tabla 6.3:

Se tiene con ayuda de la fórmula 6.16 y $\tau_{NR} = 1 * 10^{-12}s$ y porosidad presentada en la figura 6.11, la intensidad calculada cuyo comportamiento se resume en la tabla 6.4.

La figura 6.12, presenta la comparación de la intensidad integrada de la FL y la intensidad integrada de la FL experimental, en dependencia de los tamaños de nanocrystal, para diferentes

Tabla 6.3: Tiempo de vida de los excitones, para diferentes longitudes de onda de emisión 2.82(439nm), 3.02(410nm) y 3.25eV(382nm)

Tamaño	λ_0 (382 nm)	λ_0 (410 nm)	λ_0 (439 nm)	τ_{ex} (382 nm)	τ_{ex} (410 nm)	τ_{ex} (439 nm)
20	2.20E-06	1.93E-06	1.69E-06	1.50E-10	1.71E-10	1.95E-10
22	2.60E-06	2.30E-06	2.03E-06	1.26E-10	1.43E-10	1.62E-10
25	3.20E-06	2.86E-06	2.55E-06	1.03E-10	1.15E-10	1.29E-10
30	4.11E-06	3.75E-06	3.41E-06	8.00E-11	8.77E-11	9.65E-11
35	4.86E-06	4.53E-06	4.19E-06	6.77E-11	7.27E-11	7.86E-11
40	5.40E-06	5.13E-06	4.83E-06	6.10E-11	6.41E-11	6.81E-11
45	5.72E-06	5.55E-06	5.32E-06	5.75E-11	5.93E-11	6.18E-11
50	5.84E-06	5.78E-06	5.64E-06	5.64E-11	5.70E-11	5.83E-11
55	5.78E-06	5.84E-06	5.81E-06	5.69E-11	5.64E-11	5.66E-11
60	5.58E-06	5.75E-06	5.83E-06	5.89E-11	5.72E-11	5.64E-11
70	4.91E-06	5.27E-06	5.54E-06	6.70E-11	6.25E-11	5.94E-11
80	4.06E-06	4.53E-06	4.94E-06	8.11E-11	7.26E-11	6.66E-11
90	3.20E-06	3.72E-06	4.21E-06	1.03E-10	8.84E-11	7.82E-11
100	2.43E-06	2.94E-06	3.45E-06	1.35E-10	1.12E-10	9.54E-11
125	1.08E-06	1.45E-06	1.86E-06	3.02E-10	2.27E-10	1.77E-10
150	4.27E-07	6.33E-07	8.90E-07	7.71E-10	5.20E-10	3.70E-10
175	1.55E-07	2.54E-07	3.90E-07	2.13E-09	1.30E-09	8.43E-10
200	5.27E-08	9.55E-08	1.61E-07	6.25E-09	3.44E-09	2.04E-09
250	5.36E-09	1.19E-08	2.40E-08	6.14E-08	2.77E-08	1.37E-08
300	4.82E-10	1.31E-09	3.17E-09	6.83E-07	2.52E-07	1.04E-07

emisiones de excitón. La buena correlación, de los datos experimentales con los predichos teóricamente, da la posibilidad de concluir que la principal razón del incremento de la intensidad integrada de la FL con el decremento del tamaño de los nanocristales, es debida a efectos excitón-polaritón en los nanocristales de SiC

Tabla 6.4: Intensidad de FL de emisión de excitones, en función del tamaño del nanocrystal de SiC y porosidad, para diferentes longitudes de onda de emisión 2.82 eV(439 nm), 3.02 eV (410 nm) y 3.25 eV(382 nm)

Tamaño	Porosidad	Int(382)	Int(410)	Int(439)
50	0.8	3.49 E-3	3.45 E-3	3.37 E-3
55	0.8	3.45 E-3	3.49 E-3	3.47 E-3
60	0.8	3.34 E-3	3.44 E-3	3.48 E-3
70	0.78	3.24 E-3	3.47 E-3	3.64 E-3
80	0.76	2.92 E-3	3.26 E-3	3.55 E-3
90	0.73	2.6 E-3	3.02 E-3	3.41 E-3
100	0.7	2.2 E-3	2.66 E-3	3.11 E-3
125	0.6	1.31 E-3	1.76 E-3	2.25 E-3
150	0.45	7.13E-04	1.06E-03	1.48 E-3
175	0.38	2.91E-04	4.77E-04	7.35E-04
200	0.3	1.12E-04	2.03E-04	3.43E-04
250	0.2	1.30E-05	2.89E-05	5.84E-05

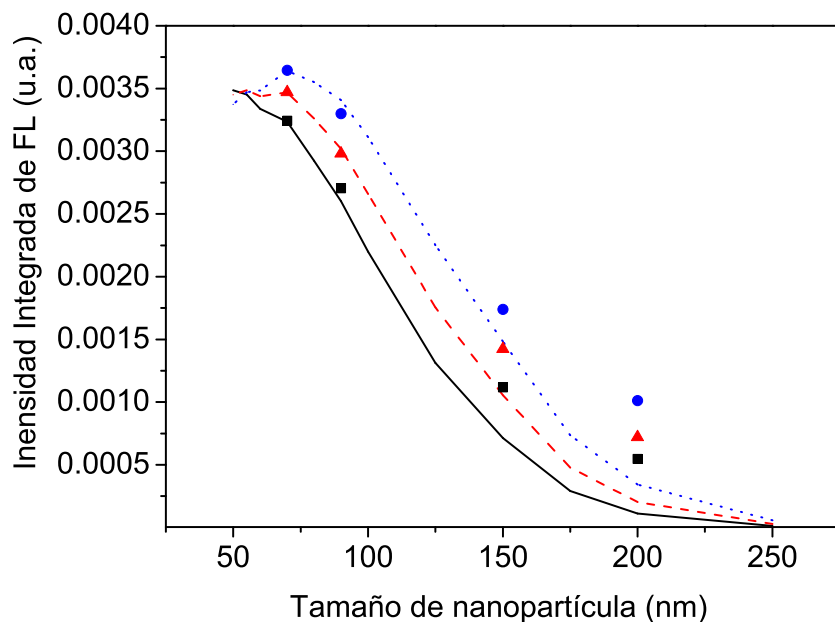


Figura 6.12: Comparación de los datos experimentales con los teóricos par las tres bandas de FL relacionadas con excitones 2.82 eV (439 nm)(.....), 3.02 eV (410 nm)(- - - - -) y 3.25 eV (381 nm)(- - - - -), los datos experimentales están indicados como 2.82(●), 3.02(▲) y 3.25(■)

6.6. Conclusiones

1. A pesar de que no se espera el fenómeno de confinamiento cuántico fuerte, investigación de la intensidad integrada de la FL de los excitones en dependencia con el tamaño de los nanocristales de SiC muestra que la intensidad incrementa con el decremento del tamaño de los nanocristales.
2. El cambio en la intensidad de la FL de los excitones con el tamaño de los nanocristales es atribuido a efectos relacionados con interacciones excitón-polaritón dentro de los nanocristales de SiC, y en resultado incremento de la fuerza de oscilación para excitones y decremento de su tiempo de vida con el decremento de tamaños de los nanocristales.
3. El máximo de la fuerza de oscilación de excitones y tiempo de vida para acoplamiento excitón-polaritón. Ha sido calculado para las tres bandas de FL excitónicas. En el caso de acoplamiento excitón-polaritón en nanocristales de SiC, se obtuvo que el mínimo de tiempo de recombinación radiativa, es de $6 * 10^{-11}$ s, $5.8 * 10^{-11}$ s y $5.83 * 10^{-11}$ s, para excitones relacionados con las bandas de FL centradas en 2.82 eV, 3.02 eV y 3.24 eV respectivamente. Se tienen radios de nanocristales de SiC donde la fuerza de oscilación es máxima de 41 nm, 45 nm y 47 nm respectivamente para las bandas de FL mencionadas.

Capítulo 7

CONCLUSIONES GENERALES

7.1. Conclusiones

1. La investigación de la modificación del espectro de FL en capas de PSiC, ha mostrado que en las capas porosas con tamaños de nanocrystal de 50-100 nm, esencialmente incrementa la intensidad de las bandas de FL de alta energía ($h\nu_m > E_g$). Este efecto, puede ser explicado: 1) confinamiento cuántico en nanocrystals, o 2) emisión de las inclusiones del politipo 4H-SiC. El gran tamaño de los nanocrystal de SiC, (50-250 nm), en comparación con el radio de Bohr, en SiC en bulto y la posición constante de la banda de FL (3.25 eV), a diferente porosidad, da la posibilidad de concluir que la banda de FL con energía 3.25 eV, está relacionada con las inclusiones del politipo 4H-SiC.
2. El estudio de FL de capas de PSiC con diferentes espesores de poro y tamaños de nanocrystal de SiC, muestra la estimulación de la intensidad de las bandas de FL relacionadas a defectos y excitones. El incremento de la intensidad de las bandas relacionadas a defectos, es asignada al crecimiento de la concentración de defectos en la superficie del SiC poroso en el proceso de anodizado electroquímico. Las bandas de FL de mayor energía son atribuidas a la emisión de excitones 2.82 eV, 3.02 eV, 3.25 eV en la matriz 6H-SiC (2.82 y 3.02 eV) e inclusiones de 4H-SiC (3.25 eV).
3. La investigación por el método de DRX muestra que las obleas utilizadas para la preparación

del SiC poroso tienen la matriz de 6H-SiC con inclusiones de 4H-SiC y 15R-SiC. Con el incremento de la corriente de anodizado, aparece grafito en estado amorfo sobre la superficie del SiC poroso. Por lo anterior, posiblemente, los defectos están conectados con carbono y las bandas de FL (2.1 y 2.54) eV, están reaccionadas con estos defectos superficiales. Con el incremento de la porosidad todos los picos de DRX se desplazan hacia ángulos más pequeños, debido al incremento de los parámetros de red cristalina, aparentemente debido al decremento del estrés, en nanocristales de SiC.

4. El cambio de la intensidad de las bandas de FL excitónicas (2.82, 3.02, 3.25) eV, con el tamaño de nanocristales, es atribuido al efecto de acoplamiento excitón-polaritón dentro de los nanocristales de SiC, al cambio de la fuerza de oscilación para emisión de excitones y su tiempo de vida con el tamaño de nanocristales. El máximo de la fuerza de oscilación, fue calculado para las tres bandas de FL relacionadas a excitones (2.82, 3.02, 3.25) eV en el caso de efecto de acoplamiento excitón-polaritón en nanocristales de SiC. Se obtienen radios de nanocristal donde la intensidad de FL es máxima, igual a 41 nm, 45 nm y 47 nm, para bandas de PL 3.25 eV, 3.02 eV y 2.82 eV respectivamente. El decremento de la fuerza de oscilación para emisión de excitones con el incremento del radio, es debido a la pérdida de coherencia en la emisión de excitones y del efecto de acoplamiento excitón-polaritón en nanocristales de gran tamaño.
5. Se obtiene un modelo matemático que involucra el tiempo, fuerza de oscilación, y tamaño de partícula para, detectar la intensidad integrada de FL en el P-SiC. La comparación de los resultados experimentales y obtenidos numéricamente, presenta una buena correlación.
6. La técnica de anodizado electroquímico en el SiC poroso, modifica los parámetros de red del politipo 6H-SiC reduciendo el porcentaje de empaquetamiento entre el P-SiC y GaN. Por tal motivo se tiene una potencial aplicación del P-SiC como sustrato para el crecimiento de emisores de luz a base de GaN.

7.2. Recomendaciones para trabajo futuro.

1. Investigar las capas de PSiC, en obleas con un sólo politipo 6H-SiC o 4H-SiC, con la finalidad de tener efectos más claros.
 2. Investigar el crecimiento de capas epitaxiales de GaN en la superficie de PSiC de diferente porosidad.
-

Referencias

- [1] *Low-Dimensional SiC nanostructures: Fabrication, Luminescence, and electrical properties*
- [2] *Tairov Y M and Tsvetkov V F 1978 J. Cryst. Growth 43 209-212*
- [3] *Barrett D L, Seidensticker R G, Gaida W, Hopkins R H and Choyke W, j 1991 J. Cryst. Growth 109 17-23*
- [4] *Powell J A, Petit J B and Matus L G 1991 Trans. 1st Int. High Temperature Electronic Conf. (Sandia National Laboratories: Albuquerque, NM) 192-197*
- [5] *Larkin D J, Neudeck P G, Powell J A and Matus L G 1994 to appear in Appl. Phys.*
- [6] *Larkin D J, Neudeck P G, Powell J A and Matus L G 1994 Silicon Carbide and Related Materials Institute of Physics Conference Series 137 (Bristol, United Kingdom: IOP Publishing) 51-54*
- [7] *Aarón Diaz Cano, Caracterización Óptica y Estructural de películas Nanocristalinas de Carburo de Silicio, Tesis, ESFM, 2006*
- [8] *<http://www.lerc.nasa.gov/WWW.SiC/RT1994scepi.html>: From the 1994 NASA Lewis research y Technology Report*
- [9] *Semiconductor Devices Physics and technology, Sze. 2nd Edition, Wiley*

- [10] G. W. Hunter, P. G. Neudeck, J. Xu, D. Lucko, A. Trunek, M. Artale, P. Lampard, D. Androjna, D. Makel, B. Ward, and C. C. Liu, "Development of SiC-Based Gas Sensors for Aerospace Applications," in *Materials Research Society Symposium Proceedings, vol. 815, Silicon Carbide 2004 - Materials, Processing, and Devices*, M. Dudley, P. Gouma, T. Kimoto, P. G. Neudeck, and S. E. Saddow, Eds. Warrendale, PA: Materials Research Society, 2004, pp. 287-297.
- [11] *Progress Towards High Temperature, High Power SiC Devices*, Institute of Physics Conf. Series 141: Compound Semiconductors 1994, pp. 1-6 Paper presented at 21st Int. Symp. Compound Semiconductors, San Diego CA, 1994
- [12] *Growth of SiC Substrates*, Adrian Powell, Jason Jenny, *International Journal of High Speed Electronics and Systems*, Vol. 16 No. 3, 2006, 751-777
- [13] *Introduction to solid state physics*, Charles Kittel, New York, John Wiley and Sons Inc., 1953
- [14] *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* ISBN: 0-08-0431526 pp. 8508-8519, elsevier
- [15] C. K. Inoki, T. S. Kuan, C. D. Lee and A. Sagar, *J. Electrón. Mater.* 32, 855 (2003).
- [16] *High-Temperature Electronics-A Role for Wide, Bandgap Semiconductors* PHILIP G. NEUDECK, SENIOR MEMBER, IEEE, ROBERT S. OKOJIE, MEMBER, IEEE, AND LIANG-YU CHEN
- [17] Shor JS, Grimberg I, Weiss BZ, Kurtz AD. *Appl Phys Lett* 1993;62:2836.
- [18] *Raman-scattering and structure investigations on porous SiC layers*
- [19] B.Pecz, Z.S. Makkai, A. Pongrács, I. Bársony, P. Deak, K.V. Josepovits; *Formation of epitaxial SiC nanocrystals 2007*

- [20] Takazawa A, Tamura T, Yamada M. *Jpn J Appl Phys* 1993;32:3148
- [21] *ApplPhys Lett* 1990;57:1046
- [22] Konstantinov AO, Harris CI, Janze 'n. *Appl Phys Lett* 1994;65:2699.
- [23] J. C. Zolper, M. Skowronski, *MRS Bulletin*, 30, 273 (2005).
- [24] S. E. Saddow, M. Mynbaeva, M. C. D. Smith, A. N. Smirnov, V. Dimitriev, *Applied Surface Science*, 184, 72 (2001).
- [25] H. K. Song, H. S. Seo, S. Y. Kwon, J. H. Moon, J. H. Yim, Jon, H. Lee, H. J. Kim, J. *Crystal Growth*, 305, 83 (2007)
- [26] A. Sagar, C. D. Lee, R. M. Feenstra, C. K. Inoki and T. S. Kuan, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 21, 1812 (2003).
- [27] M. Mynbaeva, A. Sitnikova, A. Tregubova, K. Mynbaev, *J. Crystal Growth*, 303, 472 (2007).
- [28] A. Boukezzata, G. Nezzal, A. Keffous, K. Bourenane, T. Kerdja, M. Kechouane, H. Menari, *Optics Communications*, 281, 2126 (2008).
- [29] K. Bourenane, A. Keffous, G. Nezzal, A. Bourenane, Y. Boukennous, A. Boukezzata, *Sensors and Actuators B*, 129, 612 (2008).
- [30] S. H. Chang, Y. K. Fang, K. C. Hsu, T. C. Wei, *Sensors and Actuators A: Physical*, 147, 1-5 (2008).
- [31] Shor JS Bemis L, Kurts AD, Grimberg I, Weiss BZ, Mac Millian MF, et al. *J Appl Phys* 1994; 76:4045
- [32] Wu X L, Qiu T, Hu D S, Huang G S, Yuan R K, Siu G G and Chu P K 2006 *J. Chem. Phys.* 125 054713

- [33] *Física 1 Robert Resnick, Vol 1 y 2, C.E.C.S.A., 1a edición en español*
- [34] *Elements of x-ray diffraction E.D. Cullity, ADDISON-WESLEY 1967*
- [35] *Y. Taniyas (invited), Int. Conference, Semiconducting and Insulating Materials, SINC XIV, Fayetteville, AR, USA, 2007, p.41.*
- [36] *J.B.Khurgin, E.W. Forsythe, S.I. Kim, B.S. Sywe, B.A. Khan, G.S. Tompa, Mater. Res. Symp. Proc. 358, 103(1995)*
- [37] *Institute of Physics Conf. Series 141: Compound Semiconductors 1994, pp. 1-6 Paper presented at 21st Int. Symp. Compound Semiconductors, San Diego CA, 1994*
- [38] *Optical and Structural properties of SiC nanocrystals, M. Morales Rodriguez, A. Diaz Cano, T. V. Torchynska, J. Palacios Gómez, G. Gomez Gasga, G. Polupan, M. Mynbaeva., 14-th Semiconducting and Insulating Materials Conference (SIMC-2007), Arkansas, USA, May 15-20, 2007*
- [39] *Optical and structural investigation on Porous SiC layers, 2005*
- [40] *SV Gaponenko, Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals (Cambridge University*
- [41] *Palmour JW Davis RF Astell-bourt P, Blackborow P. In : Howard RE, Hu EL, Namba S, Pang SW editor. Science and technology of microfabrication . Pittsburg: Material Research Society; 1989,89(2):727*
- [42] *Theoretical Absorption Spectra of Silicon Carbide Nanocrystals, S.L. Shi, S.J. Xu, X.J. Wang, G.H. Chen; 2005*
- [43] *Electrical Behaviour of Al/SiO/Si Structures with SiC nanocrystals; Zs.j. Horváth, Dózsa, O.H. Krafcsik, T. Mohácsy, Gy. Vida; 2004*

- [44] *J. Y. Fan, X. L. Wu., H. X. Li. ,and H. W. Liu.; Luminescence from colloidal 3C-SiC nanocrystals in different solvents*
- [45] *Wang CH, ChangYH, Yen MY. Peng CW, Lee CY , Chiu HT Adv Mater 2005; 17; 419*
- [46] *J. Rams , A. Ureña, M.D. López, A.J. López Surface, Coatings Technology 201 (2006) 3715-3722*
- [47] *Lei Shi a,b, Chufeng Sun a,b, Ping Gao a, Feng Zhou a, Weimin Liu a, Applied Surface Science 252 (2006) 3591-3599*
- [48] *Principles of fluorescence Spectroscopy, Second Edition, Joseph R. Lakowics, Kluwer Academic/Plenum publishers.1999*
- [49] *S. E. Saddow, V. Kumar, T. Issac-Smith, J. Williams, A. J. Hsieh M. graves and J. T. Wolan, Proceedings of the Korean Institute of Electrical, Electronic and Materials Engineers (KIEEME), Jan. 2001.*
- [50] *C. K. Inoki, T. S. Kuan, C. D. Lee, A. Sagar and R. M. Feenstra, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 722, K131 (2002).*
- [51] *Chafai , A. Jaouhari, A. Torres, R. Anton, E. Martin, J. Jimenez and W. C. Mitchel, J. Appl. Phys, 90 (10), 5211 (2001).*
- [52] *T. Matsumoto, J. Takahashi, T. Tamaki, T. Futagi, H. Mimura and Y. Kanemitsu, Appl. Phys. Lett. 64, 226 (1994).*
- [53] *B. B. Varga, Phys Rev., 137, A1896 (1965).*
- [54] *S. Nakashima, H. Ohta, M. Hangyo, B. Palos, Phylos. Mag. B 70, 971, (1994)*
- [55] *S. Hayashi and H. Kanamori, Phys. Rev. B 26, 7079 (1982)*
- [56] *FOX, Optical properties of solids*

- [57] *Free Exciton Luminescence in 3C, 4H, 6H, and 15R SiC*, M. IKEDA and H. MATSUNAMI, *Phys. Stat. Sol. (a)* 58,657(1980)
- [58] *Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors*, Varshni *Physica* 34(1967), 149-154
- [59] *Debye temperatures for exagonal crystals*, David Singh and Y.P. Varshni *Physical Review B* Vol. 24 Number 8 (1981)
- [60] *J.Y.Fan, X.L.Wu, P. K. Chu, Prog. Master, Sci, 51 (2006) 983 42.*
- [61] *R. Rupin, J. Phys. C: Solid State Phys., 8, 1969 (1975).*
- [62] *S. Hayashi and R. Rupin, J. Phys. C: Solid State Phys., 18, 2583 (1985).*
- [63] *Size dependent photoluminescence of SiC nanocrystals M. Morales Rodriguez, A. Diaz Cano, Journal of Non-Crystalline Solids 354(2008) 2272-2275 41. J.Y.Fan, X.L.Wu, P. K. Chu, Prog. Master, Sci, 51 (2006) 983 42.*
- [64] *Giant exciton-light coupling in ZnO quantum dots, APPLIED PHYSICS LETTERS Vol. 81, Number 4, 22 july 2002.*
- [65] *Cree Research, Inc. (Durham, NC)*