

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**PREPARACIÓN DE MULTICAPAS TANDEM DE NITRURO DE  
SILICIO CON NANOCÚMULOS DE SILICIO PARA APLICACIONES  
FOTOVOLTAICAS**

***TESIS***

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**CARLOS DAVID RAMOS VILCHIS**

**MÉXICO, D.F.**

**AÑO**

*(En que presenta el examen profesional)*



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: HUMBERTO ARRIOLA SANTAMARÍA

**VOCAL:** Profesor: MARGARITA CHÁVEZ MARTÍNEZ

**SECRETARIO:** Profesor: BETSABEÉ MAREL MONROY PELÁEZ

**1er. SUPLENTE:** Profesor: ROSA ISELA DEL VILLAR MORALES

**2° SUPLENTE:** Profesor: MARIA DEL PILAR CONSTANZA ORTEGA BERNAL

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:** INSTITUTO DE INVESTIGACIONES DE MATERIALES

**ASESOR DEL TEMA:** BETSABEÉ MAREL MONROY PELÁEZ

**SUSTENTANTE:** CARLOS DAVID RAMOS VILCHIS

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mis padres por todo el apoyo que me han dado durante mis estudios y en toda mi vida, al igual a mi hermana Marisol por todo su apoyo incondicional que me ha dado.

A la facultad de química por haberme formado como ingeniero, así como al instituto de materiales por darme la oportunidad de ingresar y permitirme utilizar todo su equipo

Quiero darle por escrito mis agradecimientos especiales a la doctora Betsabeé Marel Monroy Peláez por haberme invitado a trabajar con ella, y sobre todo por todo su tiempo que ha invertido y seguirá invirtiéndolo durante un tiempo más. También le quiero agradecer por toda la paciencia que ha tenido para enseñarme a utilizar el equipo que utilicé durante mi estancia de proyecto para mi tesis

Al doctor Guillermo Santana Rodríguez, al igual que al doctor Mario Fidel García Sánchez, por todo su apoyo en todo el tiempo en el que la doctora Marel estuvo fuera del país, y por toda su enseñanza durante mi estancia en éste instituto, así como su paciencia que se tomaron para revisar mi tesis y darme sus opiniones y sugerencias, y sobre todo su confianza para poder terminar mi proyecto y sobre todo por su interés para que terminara mi proyecto de la multicapa, ese tipo de esfuerzo se los agradezco de corazón.

Al doctor Abdellah Benami, por su interés de mi progreso (al igual que todos mencionados anteriormente, y los que siguen) de mi trabajo en todo el tiempo que estuve en la investigación, y por sus trabajos previos, los cuales me sirvieron mucho de apoyo para empezar a hacer mi tesis

A la doctora Alejandra López-Suárez por aceptarme para mi elaboración de servicio social, (sin él no me podría titular) al igual que su interés para que aprendiera bien lo que me enseñó, al igual por la beca que me proporcionó durante mi estancia en el

servicio social en el pelletrón, y sobre todo por toda su paciencia durante parte de mi elaboración de tesis, tiempo que no podía ir a trabajar con ella.

Al doctor Aduljay y a Luis por todas sus recomendaciones, tips y sugerencias para poder terminar mi proyecto

Al maestro Humberto Arriola Santamaría por su participación en mi jurado y sus recomendaciones a lo largo de mi carrera, y por su interés para terminarla

Gracias a todas las personas que estuvieron en ésta etapa de mi vida, al igual que las personas que hice que no estuvieran a mi lado, pero conté con ellas para poder lograr lo que he logrado

Carlos Ramos

## CONTENIDO

I.	INTRODUCCIÓN	1
II.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	5
1.	Depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD).	5
➤	Vacío	6
➤	Señal de RF	7
➤	Depósito	8
2.	Métodos de caracterización de las películas.	13
➤	Espectroscopía FTIR	13
➤	Espectroscopía RBS	16
➤	Espectroscopía ERDA	20
➤	Perfilometría	22
➤	Elipsometría	23
➤	Fotoluminiscencia	27
➤	Espectroscopía UV-visible	30
III.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
1.	Tasa de depósito	34
2.	Composición de las películas	37
➤	Estequiometría	37
➤	Contenido de hidrógeno	39
3.	Propiedades ópticas	41
➤	Índice de refracción	41
➤	Fotoluminiscencia	42
➤	Banda de absorción óptica	45
4.	Multicapa “tandem”	46
IV.	CONCLUSIONES	49
V.	BIBLIOGRAFÍA	51



## I. INTRODUCCIÓN

Uno de los grandes problemas científicos de este siglo es la búsqueda de nuevas fuentes de energía que sustituyan los combustibles fósiles. Esto se debe, en primer lugar, al cercano agotamiento de estos últimos [1] y, en segundo término, al perjuicio que su uso ocasiona al medio ambiente [2].

Las celdas solares son dispositivos que convierten energía solar en electricidad, ya sea directamente vía el efecto fotovoltaico, o indirectamente mediante la previa conversión de energía solar a calor o a energía química. Por sus características, las celdas solares se encuentran entre las fuentes de energía alternativa “recomendables” tomando en cuenta factores como impacto ecológico y salud humana [3]. No obstante, la eficiencia de las celdas solares en nuestros días no es mayor al 15%-20% [4]. En estos tiempos el gran potencial económico de la energía renovable y, en particular, de las celdas solares, ha provocado interés de tal forma que tanto empresas como universidades realizan numerosas investigaciones para incrementar la eficiencia de estos dispositivos [4-7].

Las celdas solares están hechas de la misma clase de materiales semiconductores, tales como el silicio, que se usan en la industria microelectrónica. Para las celdas solares, una película delgada semiconductor es especialmente tratada para formar un campo eléctrico, positivo en un lado y negativo en el otro. Cuando la energía luminosa llega hasta la celda solar, los electrones son excitados y sacados de los átomos del material semiconductor (efecto fotoeléctrico). Si ponemos conductores eléctricos tanto del lado positivo como del negativo de la película, formando un circuito eléctrico, los electrones pueden ser capturados en forma de una corriente eléctrica, es decir, en electricidad [5].

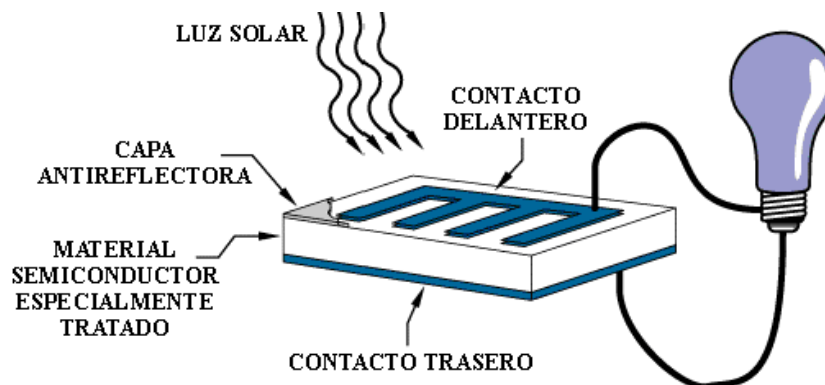


Figura 1. Esquema de una celda solar.



Hoy en día, los dispositivos fotovoltaicos más comunes usan una sola juntura o interfaz para crear un campo eléctrico dentro de un semiconductor, como se muestra en el esquema de la Figura 1. En una celda solar de una sola interfaz, solamente aquellos fotones cuya energía sea igual o mayor a la de la banda prohibida (“*gap*” en inglés – espacio de energía prohibida entre la banda de conducción y la banda de valencia) del material semiconductor de la celda, pueden liberar un electrón para ser usado en un circuito eléctrico. En otras palabras, la reacción fotovoltaica de las celdas de una sola interfaz está limitada a la porción del espectro solar (Figura 2) cuya energía pueda ser absorbida por el material activo (convertidor de fotones solares en portadores de carga i.e. corriente eléctrica) y, por lo tanto, aquellos fotones con energías más bajas o que atraviesan el material no son utilizados.

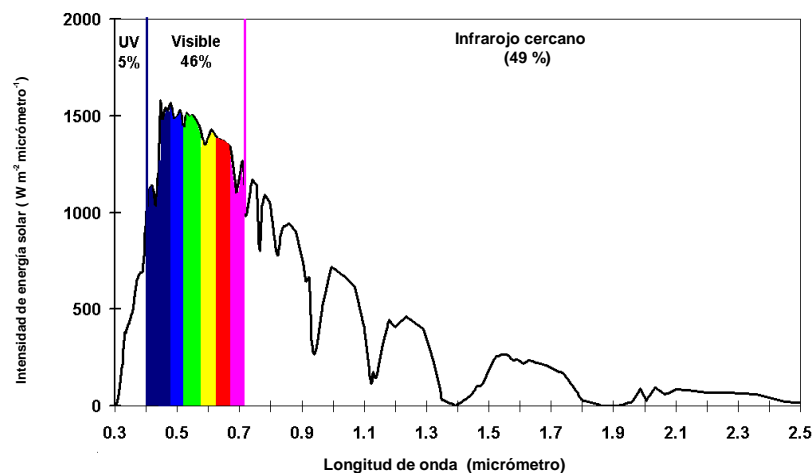


Figura 2. Espectro Solar al nivel del mar. La porción visible del espectro se encuentra entre 0.4 y 0.7  $\mu\text{m}$  (400 – 700 nm).

Una manera de soslayar esta limitación es usando dos (o más) celdas diferentes, compuestas de multicapas con diferentes bandas de absorción ( $\text{gap} = E_g$ ), para generar una corriente eléctrica. Este tipo de celdas son conocidas como celdas “de cascada” o “tandem”. Los dispositivos fotovoltaicos tandem pueden lograr una mayor eficiencia de conversión total porque pueden convertir una fracción más grande del espectro luminoso en electricidad (Figura 3). **El material con mayor banda de absorción se encuentra en la superficie permitiendo que los fotones que no se aprovechan en esta capa**

**puedan absorberse en las capas internas con bandas menores.** Este principio es muy importante ya que sienta las bases para el objetivo de este trabajo.

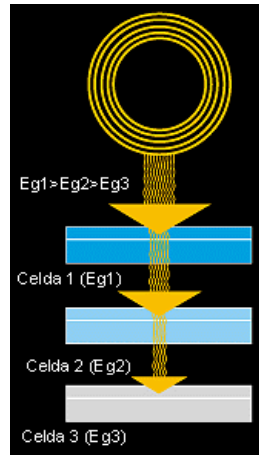


Figura 3. Conjunto de varias celdas o celda tandem para aumentar la eficiencia de un dispositivo fotovoltaico.

En trabajos recientes se ha investigado el uso de un material compuesto por nanocúmulos de silicio (nc-Si) embebidos en matrices dieléctricas basadas en silicio ( $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiN}_x$  o  $\text{SiC}_x$ ). Los nanocúmulos de silicio embebidos en este tipo de matrices pueden absorber y emitir fotones de diferentes longitudes de onda dependiendo de su tamaño de acuerdo a la teoría de confinamiento cuántico [6-8]. Por esta razón, un material de este tipo cumple la doble función de graduar el ancho de la banda de absorción en el material y, además, generar fotones adicionales por fotoluminiscencia, lo cual incrementaría – por sus propiedades ópticas – la eficiencia de la celda solar y – por su estabilidad química y estructural – les daría un mayor tiempo de vida.

En este trabajo de investigación se ha aplicado la técnica de depósito químico en fase vapor asistida por plasma PECVD – por sus siglas en inglés (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) para la fabricación de películas delgadas de nitruro de silicio con nanocúmulos de silicio embebidos. Esta técnica permite un control apropiado y sencillo de la composición de las películas a bajas temperaturas de depósito. También se puede controlar la formación de nanocúmulos de silicio de diferentes tamaños en la matriz, dando como resultado, una banda de absorción variable [8]. Además, es una técnica de bajo costo relativo y completamente compatible con los procesos utilizados en la industria fotovoltaica.

Se estudia la influencia de las variaciones de los parámetros de depósito (en particular, las tasas de flujo másico de amoníaco e hidrógeno) en las propiedades ópticas – banda de absorción y fotoluminiscencia – de las capas delgadas depositadas con la técnica PECVD. Finalmente, se realiza una multicapa tandem como las descritas anteriormente y se estudian sus propiedades ópticas.

El **objetivo** de este trabajo es diseñar una multicapa tandem que sirva como convertidora de fotones de alta energía (ultravioleta) en fotones visibles (rojo) por medio de fotoluminiscencia. La energía solar que se encuentra en el ultravioleta no se aprovecha en su totalidad en las celdas solares actuales. Esto se debe a que el material activo de la celda tiene su máxima eficiencia de conversión fotovoltaica en el rojo-infrarrojo cercano (por estar hechas de silicio cristalino o amorfo). Por lo tanto, al adicionar una capa convertidora como la que proponemos en este trabajo se podría aprovechar la energía solar en la región ultravioleta-visible mejorando la eficiencia de las celdas solares.

Las **hipótesis** de este trabajo se presentan a continuación.

1. El flujo de amoníaco tiene influencia en el tamaño de los nanocúmulos de silicio. Entre mayor sea el flujo de amoníaco, menor será el tamaño de los nanocúmulos y las películas quedarán menos enriquecidas en silicio.
2. El flujo de hidrógeno en el depósito también permite regular el tamaño de los nanocúmulos de silicio.
3. Entre más pequeños sean los nanocúmulos de silicio, se observa la emisión (fotoluminiscencia) a una longitud de onda cercana al azul o ultravioleta y una banda de absorción a mayor energía. Esta variación se podrá controlar mediante los flujos de amoníaco e hidrógeno.
4. Las condiciones propuestas para los depósitos son adecuadas para preparar películas estables (es decir que no se oxidan o degradan con su exposición al ambiente).

## II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En éste capítulo se explicará cómo se realizó la fase experimental de este trabajo, así como la explicación de las caracterizaciones hechas, su marco teórico y el funcionamiento de los equipos.

### 1. Depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD)

El depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) es una tecnología que permite depositar películas delgadas de diversos compuestos de manera muy versátil y a relativamente bajo costo por lo que es ampliamente utilizada en la industria microelectrónica y fotovoltaica. Las técnicas denominadas PECVD emplean precursores gaseosos que son descompuestos por la activación de un plasma generado sobre el material en donde se lleva a cabo el depósito, llamado sustrato. El plasma ioniza los compuestos gaseosos y/o activa las especies químicas (moléculas excitadas o en estados metaestables). Esto permite que las reacciones que tienen lugar durante el proceso de depósito se puedan llevar a cabo a temperaturas bajas del sustrato [9].

El depósito se lleva a cabo en una cámara llamada “cámara de depósito”, la cual se fabrica de acero inoxidable. Esta cámara tiene una o varias entradas por donde se introducen los gases precursores del depósito. También tiene una salida por donde se realiza la evacuación de los gases de deshecho y se regula la presión de la cámara durante el depósito (Figura 4). En el interior de la cámara se encuentran dos electrodos en los cuales se aplica una diferencia de potencial a través de una señal de radiofrecuencia (RF).

Generalmente se utiliza uno de los electrodos para colocar el sustrato y realizar el depósito. En el caso particular del sistema de PECVD del Laboratorio de Dispositivos en Película Delgada del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, el calentamiento se lleva a cabo por medio de una resistencia colocada dentro del ánodo (electrodo conectado a la tierra). Esta resistencia se acopla a un regulador con el que se puede fijar la temperatura a la que se desea depositar. La lectura de la temperatura a la cual se encuentra el sustrato se lleva a cabo por medio de un termopar colocado en la parte inferior del ánodo. El sistema cuenta con una válvula de venteo para romper el vacío en la cámara. Esto es necesario para el proceso de limpieza previo al depósito y para

sacar las muestras una vez depositadas. Además, se utilizan diversos dispositivos para poder controlar las condiciones de depósito, tales como: reguladores de flujo másico para cada uno de los gases precursores, medidor de presión, y regulador de la potencia de RF.

A continuación se muestra un esquema de la cámara de depósito utilizada en este trabajo donde se pueden apreciar las partes que la componen.

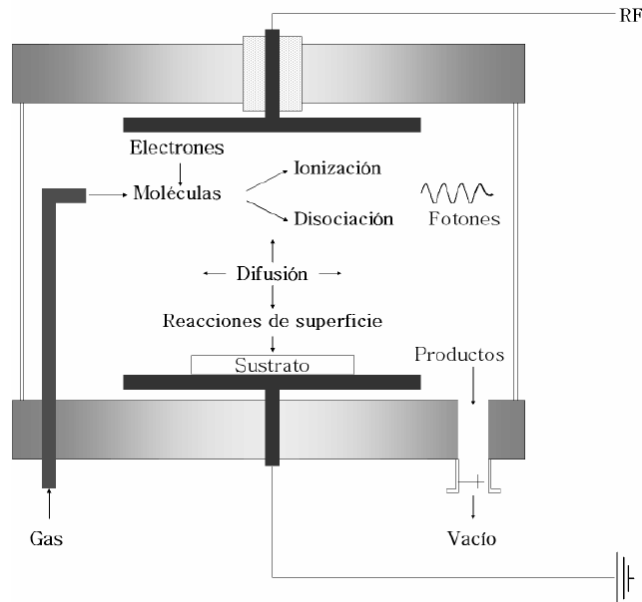


Figura 4. Sistema de depósito por PECVD del Laboratorio de Dispositivos en Película Delgada del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

### ➤ Vacío

El vacío del sistema PECVD mostrado en la Figura 4 se produce con 3 bombas: una bomba mecánica y una bomba ROOTS que hacen un vacío primario ( $\sim 10^{-3}$  Torr) y una bomba turbomolecular que realiza un alto vacío ( $\sim 10^{-6}$  Torr) en la cámara. Las conexiones requeridas para hacer el vacío en este sistema son dos: una entre la cámara de depósito y las bombas de vacío primario y otra entre la cámara de depósito y el sistema de alto vacío. La compuerta que aísla el sistema de alto vacío es necesaria para su protección ya que la bomba turbomolecular no puede operar en presiones mayores a unos cuantos mTorr.

Previo al depósito se realiza una limpieza minuciosa del sistema y una evacuación primaria de la cámara. Una vez que se obtiene una presión en el interior de ~1 mTorr se realiza un calentamiento de la cámara que elimina los restos de humedad dentro del sistema. Durante este proceso de calentamiento es necesario realizar el bombeo con el sistema de alto vacío para asegurarse que no queden impurezas en fase gaseosa dentro de la cámara que puedan incorporarse al momento del depósito.

Una vez realizado el calentamiento de limpieza se fija la temperatura del sustrato y se cierra la compuerta del sistema de alto vacío. Los gases precursores se introducen en la cámara y la presión de depósito se regula mediante una válvula automática conectada al sistema de vacío primario. El bombeo durante el depósito y la evacuación posterior de los gases de deshecho se realizan con este sistema.

#### ➤ **Señal de RF**

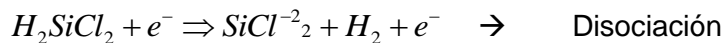
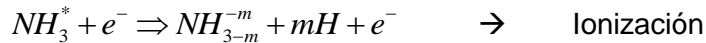
La señal de RF es lo principal para poder producir el plasma dentro de la cámara. Esta señal es generada por una fuente de alto voltaje (alterno) a una frecuencia de 13.56 MHz. La fuente de alto voltaje se conecta a un circuito eléctrico que permite maximizar la transmisión de la señal de RF a uno de los electrodos (cátodo) dentro de la cámara. De esta manera se puede regular de manera precisa la potencia suministrada al cátodo. Una vez que se tienen las condiciones deseadas dentro de la cámara, es necesario activar el plasma para empezar el depósito.

La energía de la señal de RF en el cátodo se transmite a los electrones libres presentes dentro de la cámara. Estos electrones se aceleran y colisionan con otros electrones y con las moléculas de los gases precursores. La energía transferida en estas colisiones puede producir la excitación y/o ionización de estas moléculas. Puesto que se alcanza un cierto grado de ionización en la mezcla de gases se llega al estado de plasma.

Una vez que se activa el plasma se produce una gran variedad de reacciones dentro de la cámara. Las especies activas (átomos y moléculas excitadas y/o en estados metaestables) se difunden y llegan al sustrato donde se deposita la película. En este caso particular se utilizó el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) como fuente de nitrógeno y el diclorosilano

(SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) como fuente de silicio. También se utilizaron dos gases de dilución: hidrógeno (H<sub>2</sub>) y argón (Ar).

Una vez que los gases reactantes son activados en el plasma, las reacciones más probables son del tipo que se muestra a continuación [9]:



También se producen reacciones químicas entre especies neutras o ionizadas formando compuestos tanto en la zona del plasma como en la superficie del sustrato. Estas reacciones se describen detalladamente en la sección siguiente. Sin embargo, es importante notar que las especies en fase gaseosa (átomos o moléculas) activadas en la zona del plasma son muy reactivas y pueden dar lugar a reacciones químicas en la superficie cuya probabilidad de suceder sería mucho menor en condiciones de equilibrio.

Al activarse el plasma se emite una luz correspondiente al espectro de emisión de los gases ionizados que están en la cámara de depósito. La luz emitida por relajación radiativa de los átomos y moléculas del plasma se puede observar a través de una ventana lo cual permite cronometrar el tiempo de depósito de manera precisa. El espesor del depósito depende del tiempo que se deje el plasma activado.

### ➤ **Depósito**

Las propiedades de la película depositada se ven directamente relacionadas con los parámetros del depósito que son: las tasas de flujo másico de los gases precursores, la temperatura del sustrato, la potencia de RF, la presión de la cámara y el tiempo de depósito.

Las tasas de flujo másico determinan la abundancia relativa de las especies precursoras dentro de la cámara y, por lo tanto, la composición de la película. La temperatura del sustrato determina la movilidad de los átomos o moléculas sobre la superficie del sustrato

y su adsorción en la superficie. La potencia de RF determina la tasa de ionización y el tipo de especies generadas en el plasma. La presión de depósito determina la velocidad y homogeneidad de difusión de las especies en fase gaseosa hacia el sustrato [9].

En este trabajo se realizaron depósitos de películas delgadas de nitruro de silicio ( $\text{SiN}_x$ ) con nanocúmulos de silicio (nc-Si) embebidos sobre sustratos de silicio cristalino tipo n de alta resistividad y cuarzo. Previo al depósito se realizó una limpieza de los sustratos que consiste en un lavado sucesivo con cada uno de los siguientes solventes: tricloroetileno, alcohol etílico, agua destilada y acetona. En el caso del silicio, se termina con un ataque de la superficie con una solución de ácido fluorhídrico y ácido nítrico, para quitar el óxido que se haya podido formar durante el lavado y otras posibles impurezas.

Antes del depósito, se cubrió parte del sustrato con un pedazo del mismo material para obtener un escalón durante el depósito y medir el espesor de la película. Los parámetros de temperatura de sustrato, presión de la cámara y potencia de RF se fijaron de acuerdo a los resultados observados en investigaciones previas [10, 11] para la obtención de películas químicamente estables.

Para explicar la formación de la película y la química involucrada en el depósito recurrimos a un estudio teórico que detallada el proceso de CVD a partir de diclorosilano (DCS) y amoníaco y muestra las reacciones químicas que dan lugar a la película de nitruro de silicio [12]. Estas reacciones se reproducen en la Tabla 1. Cabe resaltar algunos puntos importantes que se discuten en [12]:

1. A bajas temperaturas de depósito dominan las reacciones bimoleculares entre DCS y  $\text{NH}_3$  que dan lugar a enlaces Si-N y eliminación de HCl.
2. La adsorción química en la superficie de los grupos del tipo  $-\text{SiH}_2\text{Cl}$  es mayor que la de grupos  $-\text{NH}_2$  para bajos flujos de  $\text{NH}_3$ .
3. Cada átomo de Si y/o N incorporado a la superficie sufre una serie de reacciones que incrementa el número de enlaces que lo conectan con el bulto de la película.
4. Dos diferentes tipos de reacciones químicas en la superficie dan lugar a la incorporación de un nuevo enlace Si-N:
  - i) Reacciones entre centros de Si y N con eliminación de HCl o  $\text{H}_2$ , de las cuales es energéticamente más favorable la desorción de HCl.



- ii) Reacciones de adición que involucran un grupo de tipo silileno (  $-\text{SiHCl}$ , o  $-\text{SiH}_2\text{Cl}$ )
5. Para la superficie terminada en átomos de H o Cl también son más favorables las reacciones que eliminan HCl que  $\text{H}_2$ .
  6. La inserción de sililenos en un enlace N–H tiene una barrera energética mayor que su inserción en un enlace Si–H.
  7. **La inserción de sililenos en un enlace Si–H produce defectos no estequiométricos que involucran enlaces Si–Si por lo que la presencia de sililenos en la fase gaseosa, especialmente  $\text{SiHCl}$ , resulta en una película rica en silicio.**

Es importante hacer notar que el HCl que se libera en varias de las reacciones de la Tabla 1 puede atacar la película. Por otro lado, el hidrógeno (atómico y/o molecular) y el Ar ganan energía en la zona del plasma y cuando impactan sobre la superficie pueden romper los enlaces superficiales y dejar enlaces sueltos en la superficie que incrementan la reactividad de esos sitios. Esto favorece el crecimiento de la película pero si estos enlaces sueltos no son pasivados de manera apropiada pueden quedar enlaces inestables que reaccionen con el oxígeno del aire al exponer las muestras a la intemperie.

El punto 7 abordado anteriormente explica la formación de los nanocúmulos de silicio dentro de la matriz de nitruro de silicio mediante la incorporación de los grupos sililenos en fase gaseosa a los enlaces Si–H de la superficie. Este mecanismo es particularmente favorecido en el proceso de CVD asistido por plasma ya que el hidrógeno atómico o el Ar pueden romper los enlaces Si–Si o Si–H de la superficie favoreciendo los sitios de nucleación de nc-Si. Como se observa en la Tabla 2 la energía de enlace de los dímeros Si–Si o Si–H son menores a otras energías de enlaces que pueden estar presentes en la superficie.

Energías de activación ( $E_a$ ) y de reacción ( $E_r$ ) para diferentes reacciones de superficie (kcal/mol)

Número	Reacción en la superficie	$E_a$	$E_r$
<b>Reacciones con los átomos de la superficie</b>			
SII.1	$H[N-Si]-Cl + NH_3 = H[N-Si]-NH_2 + HCl$	25.1	10.3
SII.2	$H[N-Si]-H + NH_3 = H[N-Si]-NH_2 + H_2$	49.4	-7.5
SII.3	$H[Si-N]-H + SiH_2Cl_2 = H[Si-N]-SiH_2Cl + HCl$	11.6	0.0
SII.4	$H[Si-N]-H + SiHCl = H[Si-N]-SiH_2Cl$	9.4	-64.9
SII.5	$H[Si-N]-H + SiH(NH_2) = H[Si-N]-SiH_2NH_2$	19.3	-54.1
SII.6	$H[N-Si]-H + SiHCl = H[N-Si]-SiH_2Cl$	0.9	-43.9
SII.7	$H[N-Si]-H + SiH(NH_2) = H[N-Si]-SiH_2NH_2$	11.9	-29.0
<b>Reacciones de quimisorción con grupos de la superficie</b>			
SIII.1	$Cl[Si-N]-SiH_2Cl + NH_3 = Cl[Si-N]-SiH_2-NH_2 + HCl$	13.2	8.5
SIII.2	$H[Si-N]-SiHCl_2 + NH_3 = H[Si-N]-SiHCl-NH_2 + HCl$	21.5	6.4
SIII.3	$H[N-Si]-NH_2 + SiH_2Cl_2 = H[Si-N]-NH-SiH_2Cl + HCl$	7.6	0.3
SIII.4	$Cl[Si-N]-SiH_2Cl = Cl[Si-N]-(HSi) + HCl$	72.2	63.1
SIII.5	$Cl[Si-N]-SiH_2Cl = Cl[Si-N]-(ClSi) + H_2$	76.9	30.6
SIII.6	$H[Si-N]-SiHCl_2 = H-[Si-N]-(ClSi) + HCl$	72.1	55.7
<b>Reacciones que involucran enlaces de puente</b>			
SIV.1	$\{Si\}-NH_2 + \{N\}-SiH_2Cl = \{Si\}-NH-SiH_2-\{N\} + HCl$	18.4	5.1
SIV.2	$\{Si\}-NH_2 + \{N\}-SiH_2Cl = \{Si\}-NH-SiHCl-\{N\} + H_2$	44.7	-22.6
SIV.3	$\{Si\}-NH_2 + \{N\}-SiH_2(NH_2) = \{Si\}-NH-SiH-(NH_2)-\{N\} + H_2$	41.5	-18.5
<b>Reacciones con átomos de Si que forman puente</b>			
SV.1	$H[N-Si](H)(H) + NH_3 = H[N-Si](H)(NH_2) + H_2$	38.2	-17.4
SV.2	$H[N-Si](H)(H) = H[N-Si:] + H_2$	76.9	28.9
SV.3	$H[N-Si:] = [N=Si]H$	77.0	13.5
SV.4	$H[N-Si](H)(Cl) = H[N-Si:] + HCl$	70.8	56.6
SV.5	$H[N-Si](H)(NH_2) = H[N-Si:] + NH_3$	78.6	46.3

Tabla 1. Reacciones posibles en la superficie de crecimiento de la película de nitruro de silicio reproducida de la referencia [12].

Enlaces	Energía (kJ/mol)
$N \equiv N$	946
H-H	436
H-Cl	431
$N = N$	418
Si-Cl	391
N-H	391
Si-O	368
Si-N	335
Si-H	328
Cl-Cl	242
Si-Si	226
N-N	160

Tabla 2. Energía de algunos enlaces que pueden presentarse en la superficie del depósito por PECVD de una película de nitruro de silicio a partir de diclorosilano y amoníaco [13].

La composición final de la película va a depender de las proporciones relativas entre DCS y  $NH_3$ . Por lo tanto, al variar las tasas de flujo másico de estos gases se puede variar la composición de la película. Por otro lado, al variar el flujo de hidrógeno se pueden incrementar los sitios de nucleación de nc-Si. Se estudiarán estos efectos en las

propiedades ópticas de las películas. A tal efecto, en las primeras dos corridas se varió el flujo de hidrógeno manteniendo el flujo de NH<sub>3</sub> constante y, en la otra corrida se varió el NH<sub>3</sub> manteniendo el flujo de hidrógeno constante. Las condiciones de depósito para las películas estudiadas en este trabajo se presentan a continuación.

Fr [H <sub>2</sub> ] (sccm)	Fr [NH <sub>3</sub> ] (sccm)	Fr [SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (sccm)	Fr [Ar] (sccm)	P <sub>plasma</sub> (Watts)	P <sub>cámara</sub> (mTorr)	T <sub>sustrato</sub> (° C)	t <sub>depósito</sub> (min)
<b>10</b>	<b>10</b>	5	50	10	200	300	30
<b>20</b>	<b>10</b>	5	50	10	200	300	30
<b>40</b>	<b>10</b>	5	50	10	200	300	30
<b>60</b>	<b>10</b>	5	50	10	200	300	30
<b>80</b>	<b>10</b>	5	50	10	200	300	30

Tabla 3. Condiciones de depósito para la primera corrida de hidrógeno.

Fr [H <sub>2</sub> ] (sccm)	Fr [NH <sub>3</sub> ] (sccm)	Fr [SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (sccm)	Fr [Ar] (sccm)	P <sub>plasma</sub> (Watts)	P <sub>cámara</sub> (mTorr)	T <sub>sustrato</sub> (° C)	t <sub>depósito</sub> (min)
<b>30</b>	<b>2.5</b>	5	50	10	200	300	30
<b>40</b>	<b>2.5</b>	5	50	10	200	300	30
<b>50</b>	<b>2.5</b>	5	50	10	200	300	30
<b>60</b>	<b>2.5</b>	5	50	10	200	300	30

Tabla 4. Condiciones de depósito para la segunda corrida de hidrógeno.

Fr [H <sub>2</sub> ] (sccm)	Fr [NH <sub>3</sub> ] (sccm)	Fr [SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (sccm)	Fr [Ar] (sccm)	P <sub>plasma</sub> (Watts)	P <sub>cámara</sub> (mTorr)	T <sub>sustrato</sub> (° C)	t <sub>depósito</sub> (min)
<b>40</b>	<b>1.5</b>	5	50	10	200	300	30
<b>40</b>	<b>2.5</b>	5	50	10	200	300	30
<b>40</b>	<b>5</b>	5	50	10	200	300	30
<b>40</b>	<b>10</b>	5	50	10	200	300	30
<b>40</b>	<b>25</b>	5	50	10	200	300	30
<b>40</b>	<b>50</b>	5	50	10	200	300	30

Tabla 5. Condiciones de depósito para la corrida de amoníaco.

## 2. Métodos de caracterización de las películas.

En esta sección se presentan las diferentes técnicas de caracterización que se utilizaron para conocer la composición y propiedades ópticas de las películas de  $\text{SiN}_x$  con nc-Si. Se utilizaron las técnicas de FTIR, RBS, ERDA y perfilometría para conocer la composición química y el espesor de los depósitos. Las propiedades ópticas se estudiaron a través de elipsometría de nulidad, fotoluminiscencia y espectroscopía UV-visible.

### ➤ Espectroscopía FTIR

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR - Fourier Transform Infra-Red spectroscopy) permite conocer el tipo de enlaces que se encuentran presentes en la película y su concentración.

Un espectrómetro FTIR es un equipo cuyo diagrama se observa en la siguiente figura:

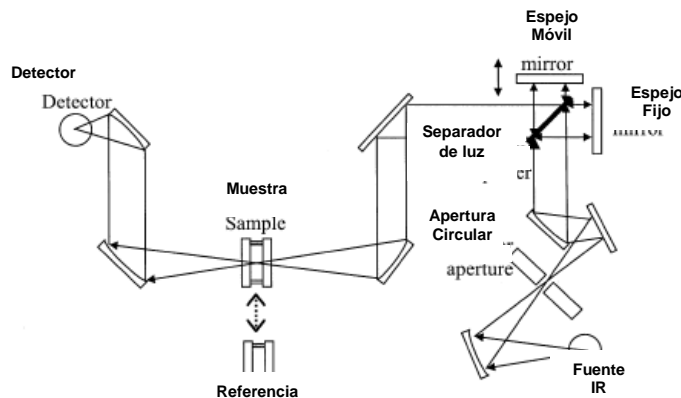


Figura 5. Esquema de un espectrómetro FTIR

Como se puede apreciar en la Figura 5, el espectrómetro FTIR consta de: una fuente de radiación infrarroja, la cual nos proporciona el haz incidente en la muestra; un colimador, que se utiliza para dejar pasar un haz fino de luz; un separador de luz, el cual se va a encargar de dividir en dos el haz. Una parte de esta luz se va a reflejar hacia un espejo fijo, mientras que la otra parte de la luz se va a transmitir a un espejo móvil. El espejo móvil tiene como función generar un espectro de interferencia (interferograma) entre los dos haces de luz (Figura 6). La luz combinada de ambos haces, se transmitirá hacia la

muestra, la cual va a absorber parte de esta intensidad, transmitiendo otra. La luz transmitida se detectará por medio de un fotomultiplicador, el cual se encarga de convertir la señal en una intensidad eléctrica que da lugar a un espectro que se puede analizar con una computadora [14].

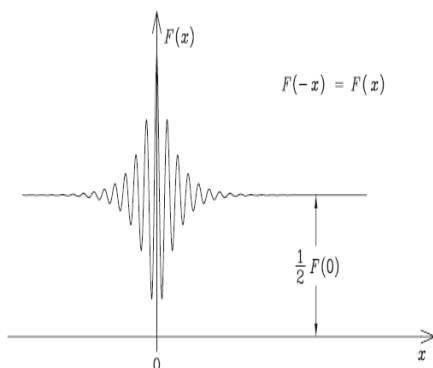


Figura 6. Interferograma generado en el espectrómetro de FTIR.

Las moléculas del material de la muestra sufren un cambio neto en su momento bipolar como consecuencia de su vibración o rotación inducida por la energía de la radiación incidente. Dado que las moléculas vibran, se produce una constante variación del momento bipolar, lo que genera un campo eléctrico que puede interactuar con el campo eléctrico asociado a la radiación infrarroja. Si la frecuencia de la radiación incidente coincide exactamente con la frecuencia de vibración de las moléculas, se transfiere una energía neta que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, lo que da lugar a la absorción de la radiación infrarroja [14]. A continuación se muestra un espectro de FTIR donde se pueden apreciar claramente las bandas de absorción.

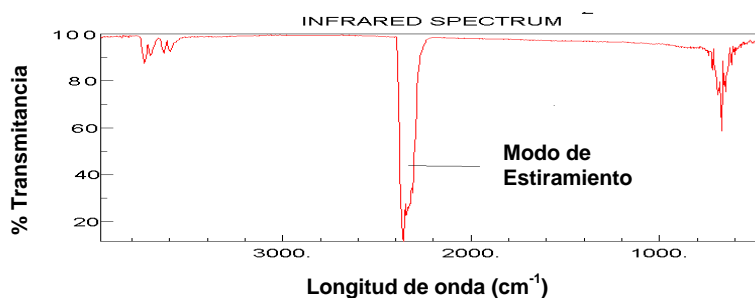


Figura 7. Espectro de FTIR de dióxido de carbono

Cada desplazamiento recorrido del espejo móvil, proporcionará una señal en el interferograma. Esta señal es completamente sensible al entorno en que se esté haciendo la lectura. El haz de luz, además de interactuar con la muestra, puede chocar con las moléculas que estén en el aire y dispersarse, causando una señal nociva en el espectro, llamada “ruido”.

La espectroscopía FTIR nos proporciona información cualitativa al identificar el tipo de enlaces presentes en la muestra. Cada modo de vibración o rotación de las moléculas presentes absorbe radiación a una frecuencia característica lo que permite identificarlos. El espectro de FTIR también nos proporciona información cuantitativa, ya que el área de cada pico de absorción es proporcional a la concentración de esos enlaces presentes en la muestra.

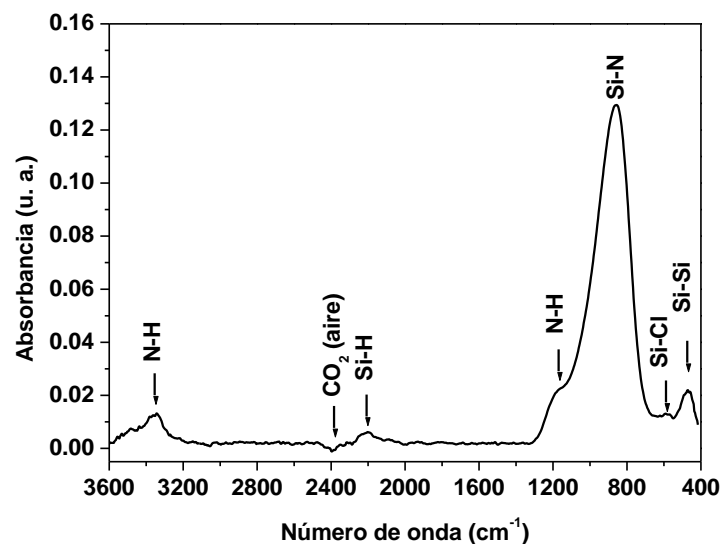


Figura 8. Espectro de FTIR de una película de  $\text{SiN}_x$  con nc-Si depositada por PECVD.

En nuestro caso, la obtención de un espectro de FTIR, se hace colocando en primer lugar un sustrato de silicio y posteriormente, la muestra. Esto es para que el espectrómetro tome la absorción del sustrato como referencia. Así, en el momento en que se toma el espectro de la muestra, se sustrae la absorción del sustrato y nos queda únicamente la absorción de la película. Para ésta caracterización se utilizó un espectrómetro FTIR Nicolet 210. La Figura 8 muestra un espectro de FTIR típico de una película de  $\text{SiN}_x$  con nc-Si.

En particular, los espectros de FTIR nos permitieron cuantificar la cantidad de hidrógeno incorporado en la película a través de las bandas de absorción de los modos de estiramiento de Si-H y de N-H alrededor de  $2160 \text{ cm}^{-1}$  y  $3350 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (Figura 8). Para cuantificar estos enlaces se utilizaron las siguientes ecuaciones [15]:

$$[Si-H] = \frac{2.303}{t} k_{[Si-H]} \int \alpha(\omega) d\omega \quad (1)$$

$$[N-H] = \frac{2.303}{t} k_{[N-H]} \int \alpha(\omega) d\omega \quad (2)$$

Donde  $\int \alpha(\omega) d\omega$  es el área bajo la curva del pico de absorción del enlace correspondiente,  $[Si-H]$  y  $[N-H]$  es la concentración de los enlaces Si-H y N-H, respectivamente, mientras que  $k$ , es una constante determinada empíricamente [15]:

$$k_{[Si-H]} = 7.1 \times 10^{16}$$

$$k_{[N-H]} = 8.2 \times 10^{16}$$

Puesto que el hidrógeno está presente en ambos enlaces, deducimos que la concentración de hidrógeno enlazado  $[H]$  en la muestra se puede representar por:

$$[Si-H] + [N-H] = [H] \quad (3)$$

### ➤ Espectroscopía RBS

La espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS – Rutherford Backscattering Spectroscopy) consiste en el análisis atómico de la muestra por medio de la dispersión de un haz de partículas cargadas debido a un choque elástico entre las partículas del haz y los átomos de la muestra. Generalmente se utilizan partículas alfa (núcleos de helio) o protones acelerados por una terminal de alto voltaje y colimados por electroimanes para hacer el haz de partículas cargadas. En la Figura 9 se muestra un esquema de los fenómenos que ocurren durante el proceso de retrodispersión [16].

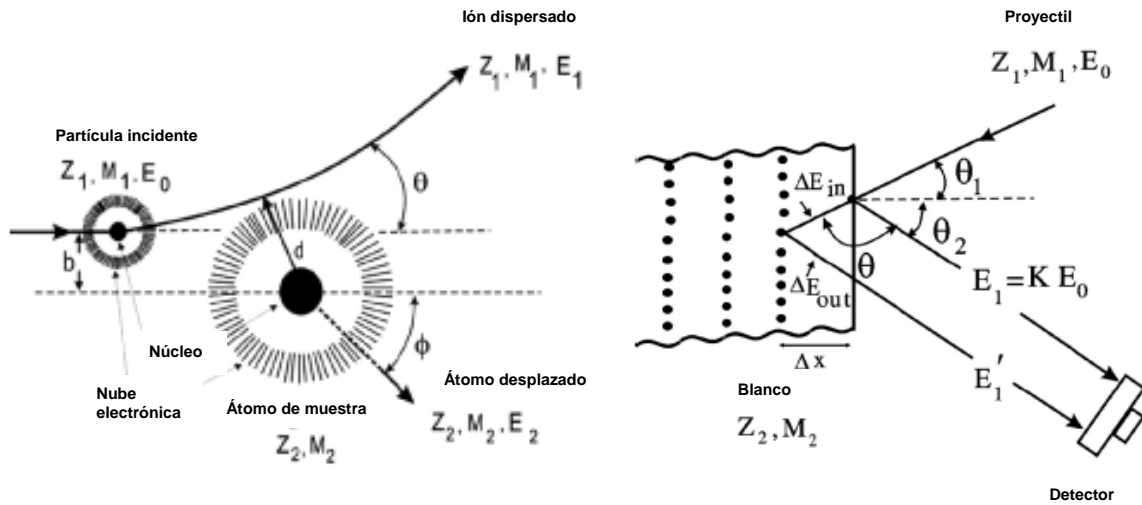


Figura 9. Representación esquemática de los fenómenos involucrados en la espectroscopía RBS.

Al llegar el proyectil con cierta masa  $M$ , carga  $Z$ , velocidad  $v$  y energía cinética  $E$ , choca con el átomo que está en la muestra, transfiriendo parte de la energía que tenía inicialmente, y la partícula incidente, saldrá de la película con una cierta energía  $E_1$  y un cierto ángulo  $\theta$  después de la colisión.

La energía del proyectil después de la colisión está dada por:

$$E_1 = K E_0 \quad (4)$$

donde  $E_1$  es la energía con la que sale la partícula incidente,  $E_0$  es la energía con la que llega la partícula y  $K$ , se le conoce como el factor cinemático de dispersión, factor que depende de las masas atómicas del proyectil ( $M_1$ ) y el elemento del material ( $M_2$ ) así como del ángulo  $\theta$ :

$$K(\theta, M_1, M_2) = \frac{E_1}{E_0} = \left( \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right) \quad (5)$$



Como se aprecia en la imagen de la Figura 9, de las partículas que inciden en el material, hay partículas que penetran el mismo en una determinada área, esto se conoce como la sección eficaz diferencial para la dispersión:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{partículas incidentes}}{\text{partículas que entran al material}} \quad (5.a)$$

En el laboratorio, la sección eficaz se puede determinar de la siguiente manera:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{E_0} \right)^2 \frac{1}{\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (5.b)$$

donde  $Z_1$  y  $Z_2$  son números atómicos de la partícula incidente y la partícula de la muestra, y  $e$  es la carga del electrón,  $-1.6 \times 10^{19}$  C.

La energía con la que los iones del haz salen del material es menor debido a que los átomos con los que se va encontrando cada partícula incidente, tanto en la entrada como en la salida del material, van adquiriendo parte de la energía que tiene la partícula del haz después de las colisiones.

Las interacciones que ocurren durante el tiempo en el que la partícula está dentro del material, pueden ser tanto con el núcleo como con los electrones de los átomos de la muestra. Sin embargo, los electrones intervienen más en las interacciones, y por lo tanto, en la pérdida de energía de la partícula. De manera rigurosa, tomando en cuenta la pérdida de energía causada por los electrones  $\left(\frac{dE}{dx}\right)$ , la energía de salida de las

partículas del proyectil ( $E_1'$ ) estaría dada por [16]:

$$E_1' = KE - \frac{t}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Bigg|_{KE_0} \quad (6)$$

donde  $t$  representa el espesor de la muestra,  $K$  es el factor cinemático descrito por la ecuación (5),  $E_0$  es la energía incidente del proyectil, y el ángulo  $\theta_2$  es la dirección de salida del proyectil.

Y por lo tanto, el balance de energía queda:

$$\Delta E = KE_0 - E_1' \quad (6.a)$$

Para la caracterización por RBS, se utilizó el acelerador de partículas Pelletron del Instituto de Física de la UNAM. Este acelerador produce un haz de partículas alfa de  $\sim 1$ mm de espesor. La energía incidente del haz fue de 3.045 MeV ya que a esta energía se produce la reacción nuclear  $^{16}O(\alpha, \alpha)^{16}O$  que incrementa la sensibilidad en la detección del oxígeno en la muestra. De esta manera se puede medir de manera muy precisa la oxidación de las películas.

La detección de las partículas retrodispersadas se llevó a cabo con un detector de barrera superficial marca OXFORD a un ángulo  $\theta = 168^\circ$ . Este detector se conecta a un dispositivo multicanal que separa las energías detectadas (de manera equivalente a un monocromador con las longitudes de onda de un espectro). Para la medida de los espectros de RBS se calibra primero el controlador multicanal. Esto es, se introducen los datos correspondientes a una muestra patrón con composición conocida. De esta manera se puede saber a qué elemento corresponde cada energía del espectro.

En nuestro caso, el espectro de RBS corresponde a un espectro de energías contra intensidad como el que se muestra en la Figura 10. Los elementos que componen la muestra se encuentran en posiciones determinadas, con excepción del hidrógeno cuyo límite de detección está fuera del alcance de esta técnica. Para poder calcular la concentración atómica se utiliza un programa de simulación teórica que se basa en las ecuaciones presentadas anteriormente (4 a 6.a). En este caso se utilizó el programa SIMNRA al que se le introducen los datos de: energía incidente, ángulo de detección, masas atómicas de proyectil, elementos presentes en la muestra, etc. El programa realiza una simulación del espectro experimental ajustando los valores de las concentraciones atómicas de los elementos presentes en la muestra.

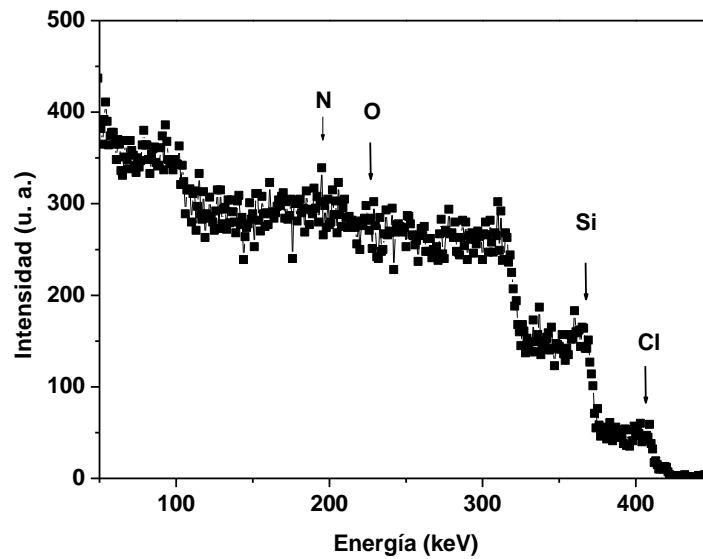


Figura 10. Espectro de RBS de una película de  $\text{SiN}_x$  con nc-Si depositada por PECVD

### ➤ Espectroscopía ERDA

La Espectroscopía de Análisis de Retrodispersión de Iones (ERDA – Elastic Recoil Detection Analysis) se utiliza para cuantificar la concentración de elementos ligeros, como el hidrógeno, en una muestra. Esta técnica tiene los mismos fundamentos del análisis RBS. Sin embargo, puesto que los proyectiles solo pierden una pequeña parte de su energía al interactuar con los elementos ligeros, la técnica RBS no puede detectarlos.

En ésta técnica, el proyectil incidente puede transmitir una gran parte de energía a estos elementos ligeros al colisionar con ellos de tal manera que los “arranca” del material y salen con una energía determinada ( $E_2$ ) [16]. La Figura 11 muestra esquemáticamente el principio de funcionamiento de la técnica ERDA.

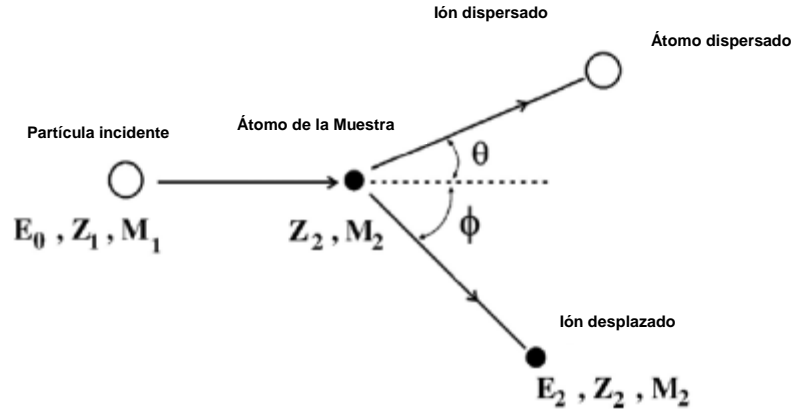


Figura 11. Representación esquemática de los principios fundamentales de la espectroscopía ERDA.

La energía que adquiere el ión después de la colisión ( $E_2$ ) con un proyectil de energía incidente  $E_0$  se puede determinar mediante la ecuación [16]:

$$E_2 = \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_0 \cos^2 \phi \quad (7)$$

O bien:

$$\frac{E_2}{M_2} = \frac{4 \cos^2 \phi}{(1 + M_2/M_1)^2} \left( \frac{E_0}{M_1} \right) \quad (8)$$

donde aparecen nuevamente las masas atómicas del proyectil ( $M_1$ ) y del ión retrodispersado ( $M_2$ ) así como del ángulo de detección de los iones retrodispersados  $\phi$ .

Para el análisis ERDA de las películas de  $\text{SiN}_x$  con nc-Si depositadas por PECVD se utilizó el mismo equipo y el mismo programa de análisis que en el caso de la técnica RBS, descrito anteriormente. Inclusive, para que la simulación del espectro de ERDA sea correcta, es necesario introducir los datos del espectro RBS al programa SIMNRA. Un espectro típico de ERDA de las películas analizadas en este trabajo se muestra en la Figura 12. En esta figura la señal detectada corresponde únicamente al hidrógeno, ya que las condiciones del análisis se ajustaron explícitamente para favorecer su detección.

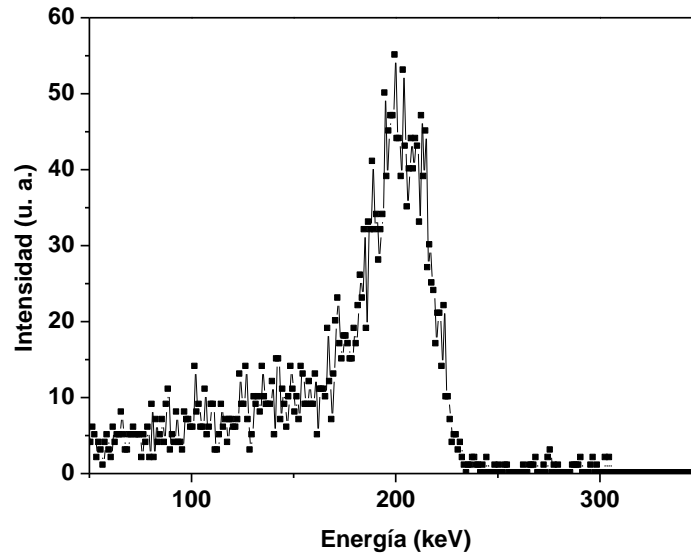


Figura 12. Espectro de ERDA de una película de  $\text{SiN}_x$  con nc-Si depositada por PECVD.

La concentración de hidrógeno obtenida mediante éste análisis corresponde al hidrógeno total en la película. Este análisis es importante ya que la incorporación de hidrógeno en grandes cantidades a la película puede favorecer su oxidación al exponerse a la humedad del ambiente. Por lo tanto, el hidrógeno total, debe ser preferentemente muy pequeño para favorecer la formación de una película químicamente estable, que es lo que se busca.

### ➤ Perfilometría

Esta es una técnica que nos permite conocer el espesor del depósito (película). La determinación del espesor es mediante un sensor de nivel (una aguja) el cual recorre la superficie de la muestra. Por medio de un convertidor piezoeléctrico, se puede transformar la variación de nivel a una señal eléctrica. Esta variación se grafica en función de la distancia recorrida por la aguja.

Para la determinación del espesor de las películas en este trabajo se utilizó un Perfilómetro Sloan Dektak IIA. La muestra se colocó en la región del escalón que se produce al tapar una zona de la muestra durante el depósito y luego quitar la cubierta. Puesto que puede haber variaciones debido a la rugosidad en la superficie, el espesor

reportado será el promedio de la altura medida en la zona de depósito. La Figura 13 muestra un perfil típico de una película de SiN<sub>x</sub> con nc-Si depositada sobre silicio. El espesor ( $d$ ) se mide como la altura promedio entre las marcas mostradas en la figura.

Con el espesor que se obtenga podemos encontrar la tasa de depósito ( $\tau$ ) de la película a partir de la siguiente relación:

$$\tau = \frac{d}{t} \tag{9}$$

donde  $d$  es el espesor de la película y  $t$  es el tiempo que duró el depósito.

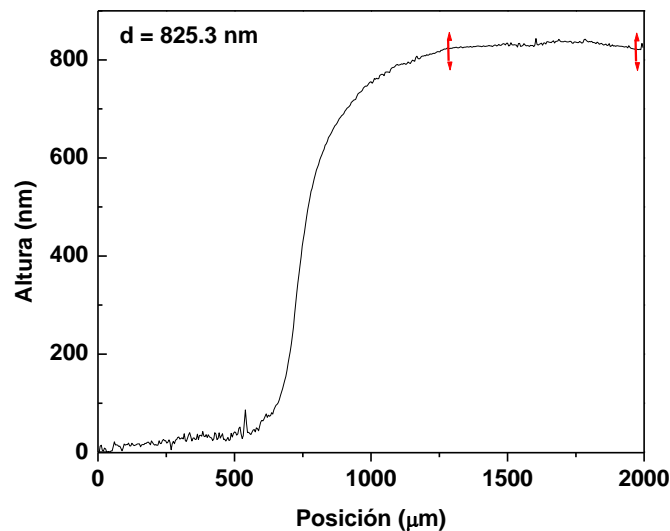


Figura 13. Perfil medido para obtener el espesor de una película de SiN<sub>x</sub> con nc-Si depositada por PECVD.

### ➤ Elipsometría

Para comprender el principio de funcionamiento de un elipsómetro de nulidad se debe empezar por ilustrar lo que es la polarización de la luz. La luz es una onda electromagnética representada por dos vectores mutuamente perpendiculares:  $E$ , la amplitud del campo eléctrico;  $B$ , la amplitud del campo magnético, y ambos,  $E$  y  $B$ , son perpendiculares a la dirección de propagación  $z$ . La onda electromagnética se describe por su amplitud y frecuencia en su forma compleja, como sigue:

$$E = E_0 e^{i(qz - \omega t)} \quad (10)$$

Donde:

$E_0$ : Máxima amplitud de  $E$  que se propaga en la dirección  $+z$ .

$\omega$ : Frecuencia angular ( $\omega = 2\pi f$ ).

$t$ : Tiempo.

$q$ : Número de ondas ( $q = 2\pi/\lambda$ ).

### Polarización de la luz

La variación con el tiempo de la orientación de  $E$  con respecto a la dirección de propagación en un lugar fijo es llamada polarización. Cualquier fuente de luz ordinaria es conocida como no polarizada, porque  $E$  oscila aleatoriamente en un plano perpendicular a la dirección de propagación. Una de las formas más comunes de producir luz linealmente polarizada a partir de luz no polarizada, es usando un polarizador que es un material que sólo permite el paso del campo electromagnético en una determinada dirección. Algunos ejemplos de luz polarizada se muestran esquemáticamente en la Figura 14.

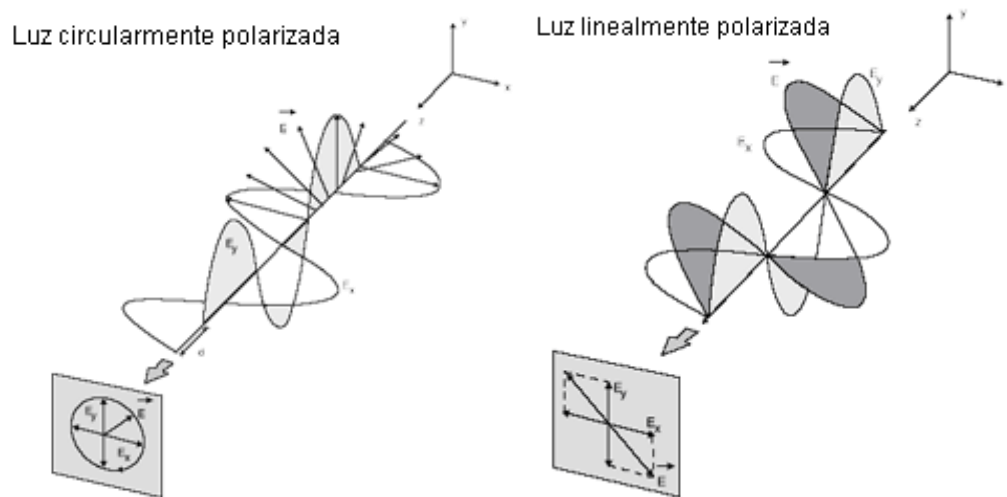


Figura 14. Esquemas representativos de luz polarizada circular y linealmente.

En la Figura 14 se considera que  $E_x$  y  $E_y$  son las proyecciones de la amplitud del campo eléctrico en las direcciones  $x$  y  $y$  del plano perpendicular a la dirección de propagación  $+z$ . Si las amplitudes de los componentes  $E_x$  y  $E_y$  son iguales, se dice que la onda está

polarizada circularmente. En el caso de luz elípticamente polarizada, el campo eléctrico  $E$  gira y cambia en magnitud, de tal manera que el extremo final del vector de  $E$  dibuja una elipse. La luz elípticamente polarizada puede ser producida por la reflexión desde una superficie plana, o usando elementos polarizador/compensador. Con esta reflexión se asocia un cambio de fase de las componentes de  $E$ , paralelo ( $E_p$ ) y perpendicular ( $E_s$ ) al plano de incidencia de la luz. Este es el principio de funcionamiento de un elipsómetro de nulidad [17].

La Figura 15 ilustra cómo un rayo de luz linealmente polarizada incide ( $i$ ) en una superficie desnuda (a) y en una superficie cubierta por una película delgada (b), y luego es reflejada ( $r$ ). El plano de incidencia incluye el rayo incidente y la normal a la superficie de la muestra  $N$ . Las componentes del campo eléctrico paralela ( $E_p$ ) y perpendicular ( $E_s$ ) al plano de incidencia están fuera de fase después de reflexión. Tanto la fase como la amplitud de la luz reflejada, cambian en una manera distinta en dependencia de las propiedades ópticas del material con el que interaccionan.

Las mediciones por elipsometría permiten cuantificar la diferencia de fase entre  $E_p$  y  $E_s$ , mediante el parámetro  $\Delta$ , y el cambio en la proporción de sus amplitudes, que está dado por  $\tan(\Psi)$ . Para una superficie reflejante desnuda, las ecuaciones que describen a  $\Delta$  y  $\Psi$  son:

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} \quad (11)$$

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (12)$$

donde  $r_p$ , y  $r_s$ , son los coeficientes Fresnel para los componentes  $p$  y  $s$  de la luz reflejada.



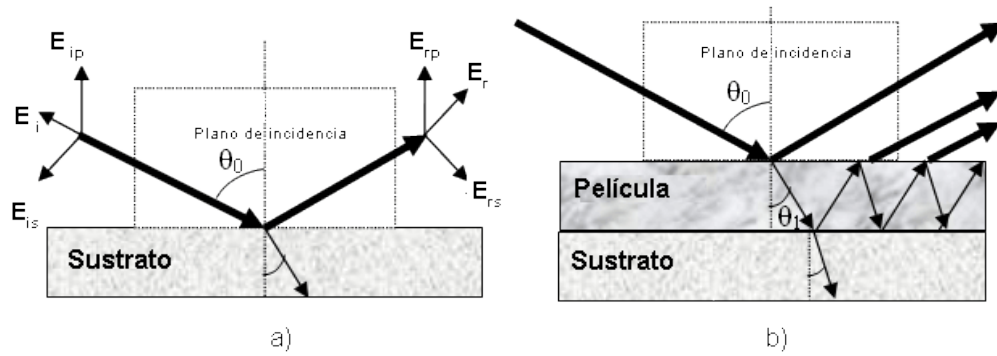


Figura 15. Representación esquemática de la luz incidente ( $i$ ) y reflejada ( $r$ ) sobre una superficie a) desnuda y b) cubierta por una película delgada.

Las expresiones para  $r_p$  y  $r_s$  consideran una interacción sencilla entre el medio 0 (ambiente) y el medio 1 (película) con índices de refracción complejos del tipo  $N=n+ik$ . El índice de refracción de un material ( $n$ ), mide el inverso de la velocidad de fase en el material con respecto a la velocidad de la luz en el vacío  $\left(n = \frac{c}{v}\right)$ , mientras que el coeficiente de extinción ( $k$ ) muestra cómo disminuye la intensidad de la luz en ese medio en función de la distancia recorrida  $\left(k = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha\right)$ .

$$r_s = \frac{I_{(r)}^{(s)}}{I_{(i)}^{(s)}} = \frac{n_0 \cos \theta_0 - n_1 \cos \theta_1}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1} \quad (13)$$

$$r_p = \frac{I_{(r)}^{(p)}}{I_{(i)}^{(p)}} = \frac{n_1 \cos \theta_0 - n_0 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1} \quad (14)$$

En las expresiones anteriores  $\theta_0$  es el ángulo de incidencia y  $\theta_1$  es el ángulo de refracción, mientras que,  $n_0$  y  $n_1$  son los índices de refracción del medio (aire,  $n=1$ ) y de la muestra (película), respectivamente.  $I_{(i)}^{(i)}$  corresponde a la intensidad que incide y la intensidad que se refleja para cada una de las componentes, mientras que  $v$  es la velocidad que tarda en llegar la luz al detector,  $\lambda$  es la longitud de onda del láser y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción, el cual es particular de cada material.

El elipsómetro es un instrumento óptico capaz de determinar el cambio del estado de polarización de un haz colimado de luz monocromática polarizada, producido por la reflexión sobre una superficie pulida. El cambio en el estado de polarización de los rayos incidente y reflejado está determinado por los llamados ángulos elipsométricos ( $\Delta$  y  $\Psi$ ) descritos en las ecuaciones (11) y (12). Estos ángulos están relacionados con parámetros físicos que caracterizan la superficie iluminada como son el espesor (por las múltiples reflexiones que ocasiona), índice de refracción y coeficiente de absorción del material como se observa en las ecuaciones (13) y (14).



Figura 16. Fotografía de un elipsómetro de nulidad.

En éste trabajo se utilizó un elipsómetro de nulidad marca Gaertner L117. La longitud de onda incidente fue de 632.8 nm y como el nitruro de silicio es transparente en ésta longitud de onda,  $k_f=0$ . La técnica de elipsometría de nulidad se utilizó precisamente para encontrar el índice de refracción de las películas de  $\text{SiN}_x$ .

Por tratarse de una película delgada, y al haber múltiples reflexiones de la luz como se muestra en la Figura 15 b), los cálculos del índice de refracción y del espesor de la película se realizan de forma iterativa con la ayuda de un programa llamado AUTOST.

#### ➤ **Fotoluminiscencia**

La fotoluminiscencia es el proceso de emisión de luz que se observa en un material después de ser excitado por fotones con energías generalmente en el ultravioleta. En un

sólido, en particular un semiconductor, la luz incidente excita a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción cuando su energía excede el tamaño de la banda de energía prohibida. Para liberarse del exceso de energía existen diferentes mecanismos de relajación de los electrones excitados que compiten entre sí. Estos mecanismos son: i) transformación de esa energía en energía térmica por medio de los fonones de la red cristalina, ii) emisión del exceso de energía en forma de fotones (luz) o iii) emisión de electrones Auger [18]. El proceso ii) es el que da lugar a la emisión fotoluminiscente y se muestra en la Figura 17.

Los electrones del sólido absorben la energía de los fotones incidentes ( $h\nu_{ex}$ ) y pasan hacia la banda de conducción pasando por una banda de energía prohibida ( $E_g$ ). Para regresar a un estado de menor energía en la banda de valencia, debe ocurrir una transición electrónica que libere un fotón de energía  $h\nu_{em}$ .

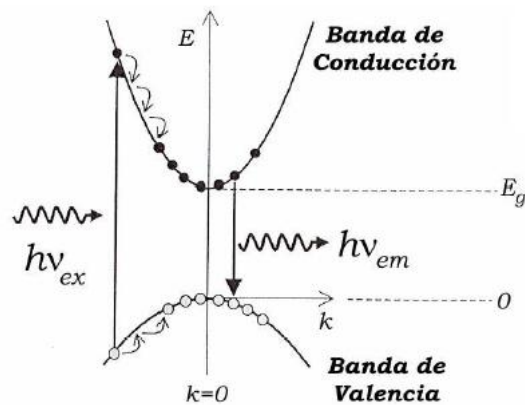


Figura 17. Representación esquemática del proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor.

### Teoría de Confinamiento Cuántico

El silicio cristalino macroscópico tiene una banda prohibida o *gap* de 1.12 eV (~1107 nm) y el silicio amorfo tiene un *gap* de 1.5 eV (~827 nm) por lo que su emisión se encuentra en el infrarrojo. Además, en estos materiales la eficiencia de emisión es muy pobre ya que la probabilidad de relajación radiativa es muy poca. Sin embargo, cuando las dimensiones del silicio se reducen se producen efectos de confinamiento cuántico. De acuerdo a este

modelo, la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) en nanocúmulos de silicio está dada por [19]:

$$E_g = E_{macro} + \frac{C}{a^2} \quad (15)$$

donde  $E_{macro}$  es la energía de la banda del silicio cristalino o amorfo de dimensiones macroscópicas,  $C$  es una constante de confinamiento que depende de la estructura del material (cristalina o amorfa) y  $a$  es el diámetro de los nanocúmulos de silicio. De acuerdo a esta teoría mientras más pequeños sean los nc-Si, más grande es la energía del *gap* y, en consecuencia, la emisión por fotoluminiscencia se encuentra más hacia la zona visible del espectro. También es importante mencionar que debido al confinamiento se aumenta considerablemente la probabilidad de recombinación radiativa en los nc-Si.

Para la caracterización por fotoluminiscencia se requiere un sistema como el que se representa esquemáticamente en la Figura 18 a). A la muestra se le hace incidir un haz de luz monocromática que se utiliza como fuente de excitación. La muestra emite luz por fotoluminiscencia y esta luz es colimada por un sistema óptico y dirigida hacia un espectrómetro y un detector. El espectro se forma como una gráfica de intensidad de luz vs. longitud de onda (o energía). En este trabajo se utilizó un láser de He-Cd a una longitud de onda de 325 nm como fuente de excitación y la detección se realizó mediante un espectrofotómetro Fluoromax. En la Figura 18 b) se muestra un espectro de fotoluminiscencia correspondiente a una de las películas de SiN<sub>x</sub> con nc-Si estudiadas en este trabajo.

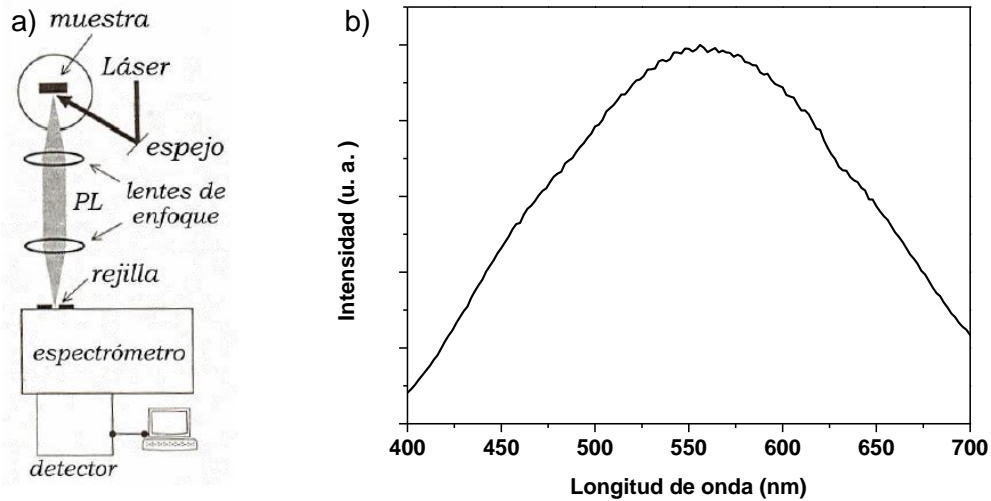


Figura 18. a) Esquema de un sistema de fotoluminiscencia. b) Espectro de fotoluminiscencia de una película de  $\text{SiN}_x$  con nc-Si depositada por PECVD.

El intervalo detectado corresponde al espectro visible.

### ➤ Espectroscopía UV-visible

Esta técnica consiste en hacer incidir luz de una fuente no monocromática sobre una muestra y analizar como es la absorción de la luz en el material en función de la longitud de onda [18]. La energía de un fotón está dada por:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (16)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío y  $\lambda$  es la longitud de onda del fotón. De esta manera, al variar la longitud de onda de los fotones incidentes, se varía también su energía.

La Figura 19 muestra esquemáticamente el equipo utilizado para obtener un espectro de absorción UV-visible. La fuente de luz de excitación en este caso no es monocromática, sino que cubre un intervalo determinado de longitudes de onda en el rango ultravioleta-visible. La luz de la fuente (generalmente una lámpara) incide sobre la muestra. La interacción de los fotones incidentes con las nubes electrónicas del material es muy similar a la descrita en la sección anterior. Producto de esta interacción el material absorbe la energía incidente de manera diferente para cada longitud de onda. El haz

transmitido por la muestra es detectado por un espectrómetro que analiza la intensidad transmitida en función de la longitud de onda.

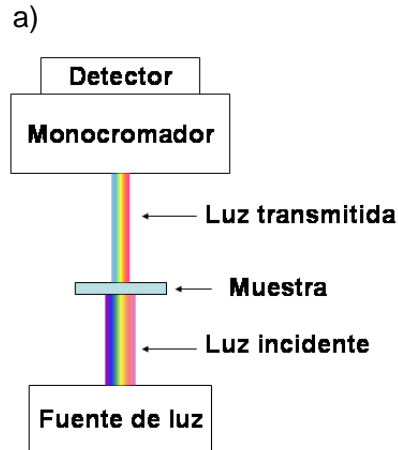


Figura 19. a) Representación esquemática de un espectrómetro UV-visible. b) Espectro de absorción de una película de nitruro de silicio con nc-Si.

Como se describió en la sección anterior, un material semiconductor como el que nos interesa, absorbe fotones siempre y cuando éstos tengan una energía mayor a la energía del *gap*  $E_g$ . La espectroscopía UV-visible permite conocer la energía a la cual se encuentra esta banda de absorción óptica en las películas de nitruro de silicio.

Puesto que se necesita que la luz atraviese la muestra, para esta caracterización se utilizaron las películas depositadas sobre cuarzo. El sustrato de cuarzo tiene una absorción en el ultravioleta lejano, mientras que la medida se realiza entre 190 y 1100 nm. Además se utiliza un cuarzo de referencia para restar cualquier absorción posible debida al sustrato como en el caso de la caracterización por FTIR. Por lo tanto, la absorción de la luz incidente ocurre únicamente en la película de nitruro de silicio. El espectro obtenido de absorción UV-visible para nuestras muestras es como aparece en la Figura 19 b).

En el caso de un material cristalino el *gap* corresponde a la banda de absorción óptica. Por lo tanto, la determinación del *gap* se realiza directamente a partir del espectro de absorción UV-visible. Sin embargo, para materiales amorfos como el nitruro de silicio se debe utilizar la gráfica de Tauc para determinar la energía de la banda de absorción óptica

ya que la banda de energía prohibida no está unívocamente determinada. La banda óptica de Tauc ( $E_{op}$ ) se calcula con la siguiente ecuación [20]:

$$\alpha(E) = B \frac{(E - E_{op})^2}{E} \quad (17)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción del material a una energía  $E$  determinada y  $B$  es un parámetro constante relacionado con el desorden estructural del material. El coeficiente de absorción  $\alpha$  se calcula a partir de la absorbancia  $A$  y el espesor de la película  $d$  como sigue:

$$\alpha(E) = \frac{A(E)}{d} \quad (18)$$

Para realizar la gráfica de Tauc hay que transformar el eje de las abscisas en el espectro de UV visible (de longitud de onda a energía) utilizando la ecuación (16). Después se calcula el coeficiente de absorción a partir de la absorbancia con la ecuación (18). La gráfica de Tauc se realiza a partir de los datos  $(\alpha(E) \cdot E)^{1/2}$  vs.  $E$ . La Figura 20 muestra la gráfica de Tauc correspondiente al espectro de absorción mostrado en la Figura 19 b). En la zona de absorción más pronunciada se realiza un ajuste lineal de los datos (línea roja). Como se puede observar a partir de la ecuación (17),  $(\alpha(E) \cdot E)^{1/2} = 0$  cuando  $E = E_{op}$  por lo que el intercepto de las abscisas de la línea ajustada se identifica con la energía de la banda óptica del material.

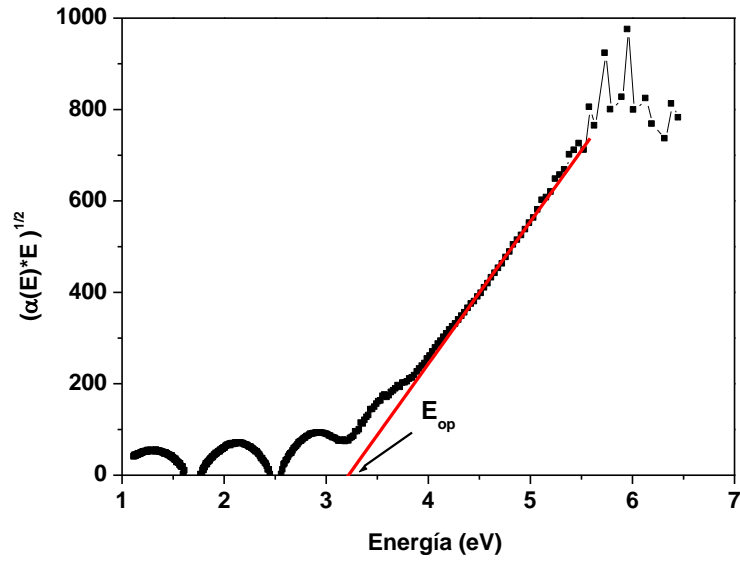


Figura 20. Gráfica de Tauc y estimación de la banda óptica de una película de  $\text{SiN}_x$  con nc-Si depositada por PECVD.



### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos mediante las técnicas de caracterización descritas anteriormente. Primero se presenta cómo se comporta la tasa de depósito en función de los parámetros variados. Después se analiza la composición de las películas y finalmente se estudian las propiedades ópticas como función de la variación de los flujos de amoníaco e hidrógeno.

#### 1. Tasa de depósito.

La tasa de depósito se define como la razón entre el espesor y el tiempo de depósito como lo indica la ecuación (9). La tasa de depósito es un parámetro importante ya que en las aplicaciones industriales se busca obtener la mayor tasa de depósito posible sin degradar las propiedades de las películas. De esta manera se puede maximizar la producción en un tiempo determinado.

Puesto que el espesor de las películas se puede obtener mediante las técnicas de perfilometría y elipsometría se midió con ambas y en diversos puntos de cada película para comprobar su homogeneidad. Después se obtuvo un espesor promedio y la desviación estándar de las medidas. La tasa de depósito se calculó a partir del espesor promedio. Por otro lado, la desviación estándar muestra qué tan homogéneo fue el depósito. Para las aplicaciones industriales se desea que el espesor sea homogéneo en toda la región depositada por lo que esta propiedad también es un factor importante a estudiar en las películas obtenidas en este trabajo.

En la Figura 21 se muestra la tasa de depósito en función del flujo de hidrógeno de las muestras depositadas con un flujo fijo de amoníaco (Tablas 3 y 4). Las barras de error muestran la desviación estándar de las medidas de espesor.

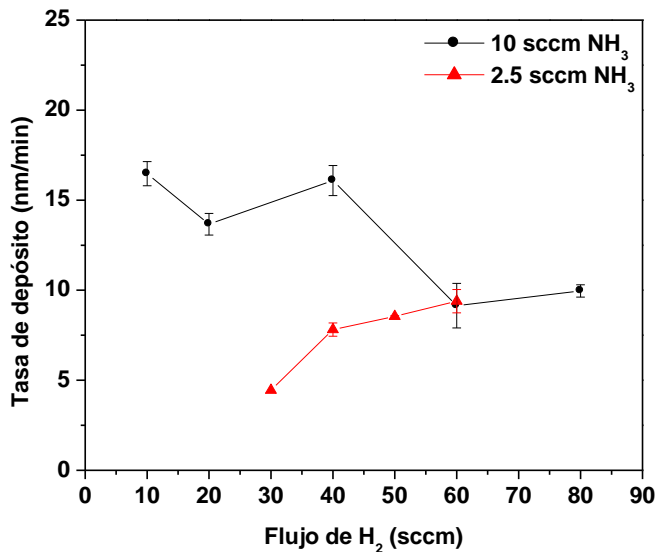


Figura 21. Tasa de depósito en función del flujo de H<sub>2</sub>.

Como se observa en la Figura 21 para las muestras depositadas con un flujo fijo de 10 sccm de NH<sub>3</sub> la tasa de depósito tiende a decrecer a mayores flujos de H<sub>2</sub>. Contrariamente, la tasa de depósito tiende a aumentar para las muestras depositadas con un flujo de 2.5 sccm de NH<sub>3</sub> para los flujos de H<sub>2</sub> estudiados (Tabla 4). También es importante notar que las barras de error son más pequeñas en el caso de los depósitos que se realizaron con menos amoniaco por lo que se puede inferir que las películas son más homogéneas en su espesor.

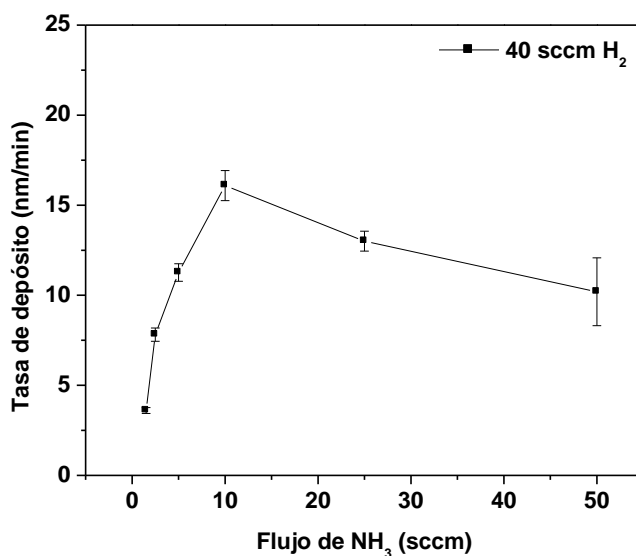


Figura 22. Tasa de depósito en función del flujo de NH<sub>3</sub>.

En la Figura 22 se muestra cómo varía la tasa de depósito en función del flujo de  $\text{NH}_3$  manteniendo un flujo fijo de  $\text{H}_2$  (Tabla 5). En esta figura se observa cómo la tasa de depósito alcanza un máximo correspondiente al depósito realizado con 10 sccm de  $\text{NH}_3$  y luego comienza a disminuir al aumentar el flujo de amoníaco. Cabe hacer notar que también en este caso la mayor homogeneidad del espesor de los depósitos se logra con menores flujos de amoníaco.

Las tendencias de crecimiento y decrecimiento de la tasa de depósito se pueden explicar en función de la química de depósito detallada en el capítulo anterior. Como se describió anteriormente varias de las reacciones involucradas en el depósito tienen como producto la eliminación de  $\text{HCl}$  en forma gaseosa (Tabla 1). En estudios anteriores ya se ha comprobado que al aumentar la cantidad de hidrógeno presente en la cámara de depósito se elimina mayor cantidad de cloro en forma de  $\text{HCl}$  [11, 15]. Al aumentar la cantidad de  $\text{HCl}$  se produce un ataque de la película lo cual disminuye la tasa de depósito. Esto es congruente con lo mostrado en las Figuras 21 y 22 puesto que las disminuciones de la tasa de depósito ocurren cuando hay mayores flujos ya sea de amoníaco, de hidrógeno o ambos.

En cuanto a la homogeneidad del espesor, se puede ver que es más sencilla de controlar cuando se usan flujos bajos de  $\text{NH}_3$ . Sin embargo, esto también disminuye la tasa de depósito con respecto a las obtenidas con flujos mayores de amoníaco. Puesto que se desea obtener películas de mayor calidad para aplicaciones industriales es recomendable que el depósito se realice con bajos flujos de  $\text{NH}_3$ .

## 2. Composición de las películas.

Conocer la composición química de las películas es importante por varias razones. Primero, se debe conocer si las películas quedan más enriquecidas en silicio al variar las razones de flujo de amoníaco e hidrógeno. Esto sería una indicación de que se forman nanocúmulos de silicio más grandes para las películas con mayor excedente de silicio con respecto a la película estequiométrica. Como se discutió anteriormente, el tamaño de los nanocúmulos formados dentro de la película es el que determina el tamaño de la banda de absorción óptica (Ecuación (15)) y, en consecuencia, la longitud de onda de emisión por fotoluminiscencia. Por otro lado, se debe estudiar si alguna de las condiciones de depósito conlleva la incorporación de demasiado hidrógeno en la película ya que esto es perjudicial para las propiedades electro-ópticas de la película [15]. Además, al largo plazo el hidrógeno enlazado débilmente en el interior de la película es fácilmente reemplazado por oxígeno por lo que las películas de este tipo tienden a oxidarse con el tiempo. Esto se debe a reacciones de hidrólisis donde se sustituyen los enlaces Si-H débiles por enlaces Si-O mucho más estables. Por lo tanto, el hidrógeno total, debe ser preferentemente muy pequeño para favorecer la formación de una película químicamente estable, que es lo que se busca. La oxidación de la película también cambia sus propiedades electro-ópticas lo que sería perjudicial para su aplicación en celdas solares cuya vida media suele ser de más de 10 años [21].

### ➤ Estequiometría.

La composición elemental de las películas se obtuvo mediante las técnicas de ERDA para conocer la concentración de hidrógeno y RBS para conocer las concentraciones de los demás elementos. Las Figuras 23 y 24 muestran la variación de la composición de la película como función de los flujos de hidrógeno y amoníaco, respectivamente.

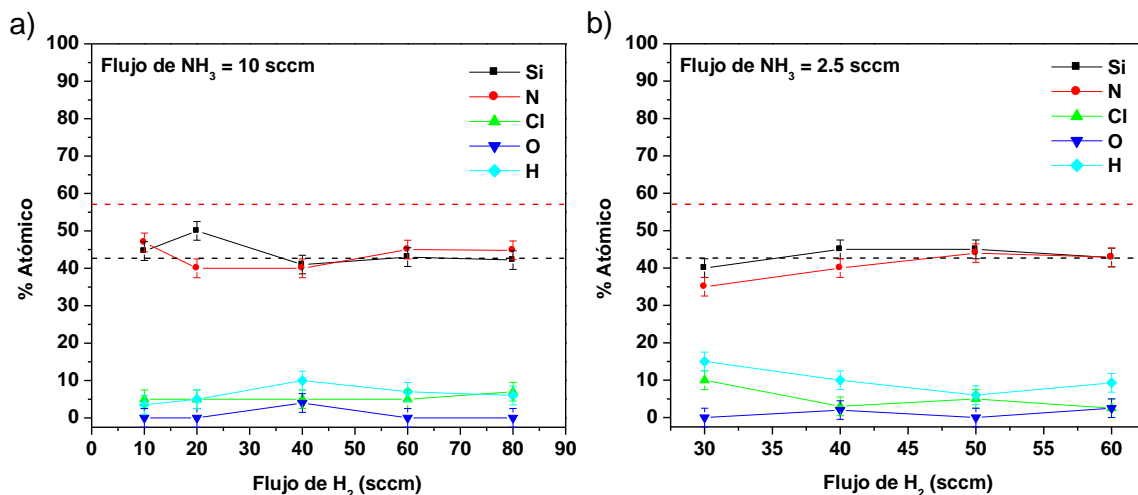


Figura 23. Variación de la composición de las películas en función del flujo de hidrógeno para un flujo fijo de amoníaco de a) 10 sccm y b) 2.5 sccm. Las líneas punteadas corresponden a la concentración atómica de la película estequiométrica.

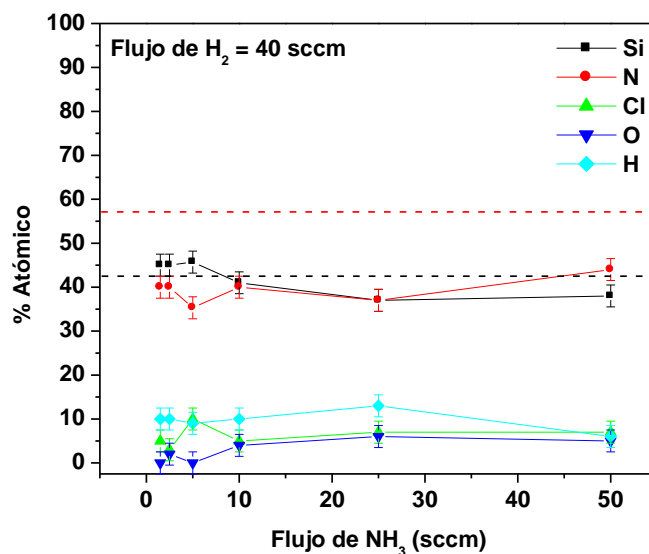


Figura 24. Variación de la composición de las películas en función del flujo de amoníaco para un flujo de hidrógeno de 40 sccm. Las líneas punteadas corresponden a la concentración atómica de la película estequiométrica.

En las Figuras 23 y 24 se puede observar que las películas en su mayoría presentan muy poco oxígeno en su composición (del orden de la incertidumbre propia de la técnica). Sin embargo, para mayores flujos de amoníaco sí se aprecia una ligera oxidación. La concentración de cloro dentro de las películas es menor al 10%. Esto se encuentra dentro

de los límites adecuados para asegurar la estabilidad de la película ya que un exceso de cloro puede degradarla al exponerla al ambiente formando sales de cloruro de amonio en la superficie [11]. También la incorporación de hidrógeno en la película es del orden del 10%.

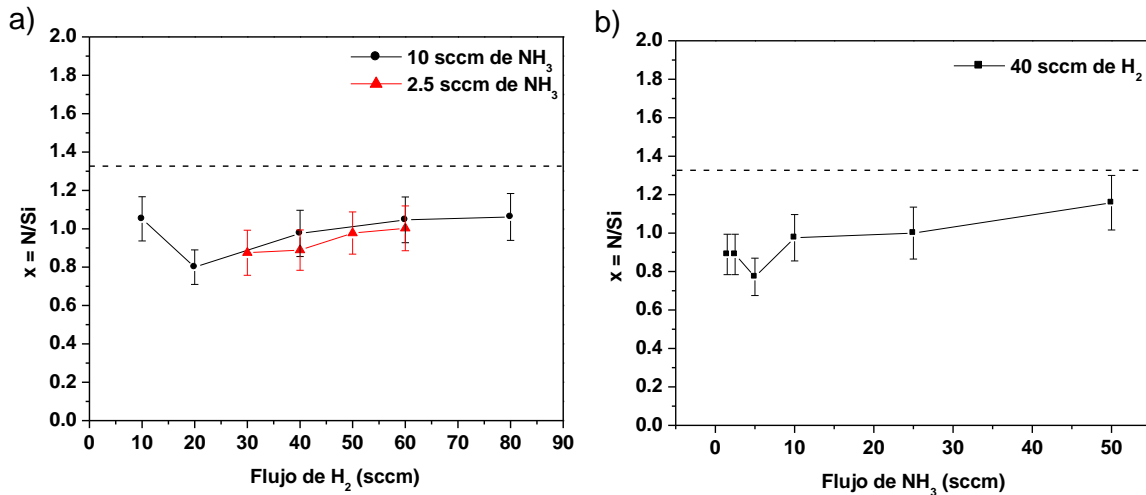


Figura 25. Variación del coeficiente de estequiometría  $x=N/Si$  con respecto a los flujos de a) hidrógeno y b) amoníaco. La línea punteada corresponde al caso de la película estequiométrica.

Para evidenciar el enriquecimiento en silicio de las películas se calculó el coeficiente de estequiometría  $x$  como la razón entre las concentraciones atómicas de  $N/Si$ . En el caso de la película estequiométrica  $x = 1.33$ . Para  $x < 1.33$  la película se considera rica en silicio. En la Figura 25 se muestra la variación de  $x$  con respecto a los flujos de  $H_2$  y  $NH_3$ , respectivamente. En ambos casos se puede ver cómo al incrementar el flujo las películas se hacen menos ricas en silicio. Esto podría asociarse a la formación de nanocúmulos más pequeños o bien una menor densidad de ellos dentro de la matriz.

### ➤ Contenido de hidrógeno.

El contenido de hidrógeno en las películas se estudió por las técnicas de ERDA (concentración de hidrógeno atómico) y de FTIR (concentración de hidrógeno enlazado). Para calcular las concentraciones de enlaces  $Si-H$  y  $N-H$  se utilizaron las ecuaciones (1) y (2), respectivamente. Las concentraciones de enlaces relacionados con hidrógeno se presentan en la Figura 26.

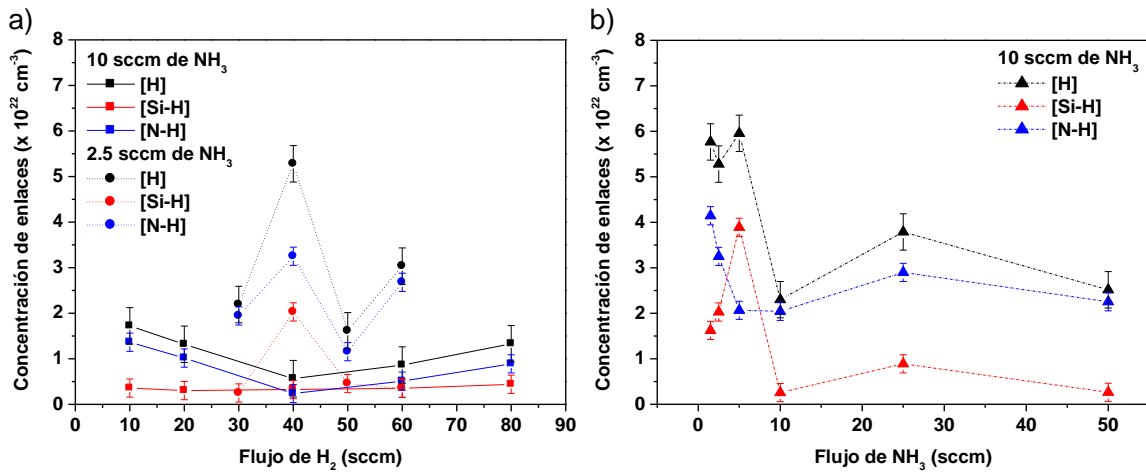


Figura 26. Concentración de enlaces de hidrógeno presentes en las películas en función del flujo de a) hidrógeno y b) amoníaco.

A partir de los resultados obtenidos por FTIR se puede concluir que la cantidad de hidrógeno enlazado tiende a disminuir conforme aumenta el flujo de amoníaco. Sin embargo, para un flujo fijo de amoníaco no se observa una tendencia clara al variar el flujo de hidrógeno. Estos resultados difieren con los obtenidos por ERDA (Figuras 23 y 24) en donde la concentración de hidrógeno atómico es aproximadamente constante. Sin embargo, debemos tomar en cuenta que la sensibilidad en la detección de hidrógeno es mayor en ERDA que en FTIR. Otro punto a considerar es el hecho de que existen enlaces no contabilizados como por ejemplo  $\text{N-H}_2$  que se encuentra alrededor de  $3450 \text{ cm}^{-1}$  [22]. Estos enlaces no fueron tomados en cuenta ya sea porque se encontraban por debajo del límite de detección de FTIR o bien porque su ubicación coincide con otro de los picos presentes, sobretodo a bajos números de onda.

Lo que sí es importante destacar es que también la concentración de enlaces de hidrógeno es pequeña (menor a  $10^{23}$ ). Por lo tanto, se considera que la incorporación de H en las películas se encuentra dentro de los límites aceptados para que las películas conserven propiedades electro-ópticas apropiadas para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

### 3. Propiedades ópticas.

Una vez que se conoce la composición química de las películas depositadas en función de la variación de los flujos de hidrógeno y amoníaco, nos interesa conocer sus propiedades ópticas. Como se mencionó anteriormente se pretende estudiar la variación de la banda de absorción óptica ( $E_{op}$ ) y de la fotoluminiscencia y determinar la relación de estas propiedades con los resultados mostrados anteriormente.

#### ➤ Índice de refracción.

El índice de refracción es una propiedad óptica que depende mucho de la composición del medio estudiado ya que la interacción de la luz es diferente para cada tipo de material. Por lo anterior, se midió el índice de refracción en diferentes puntos de la película y se realizó un promedio de estas medidas. También se obtuvo la desviación estándar de las medidas que nuevamente se asoció a la homogeneidad del depósito, esta vez en cuanto a composición. Las variaciones del índice de refracción con respecto a los flujos de  $H_2$  y  $NH_3$  se muestran en la Figura 27.

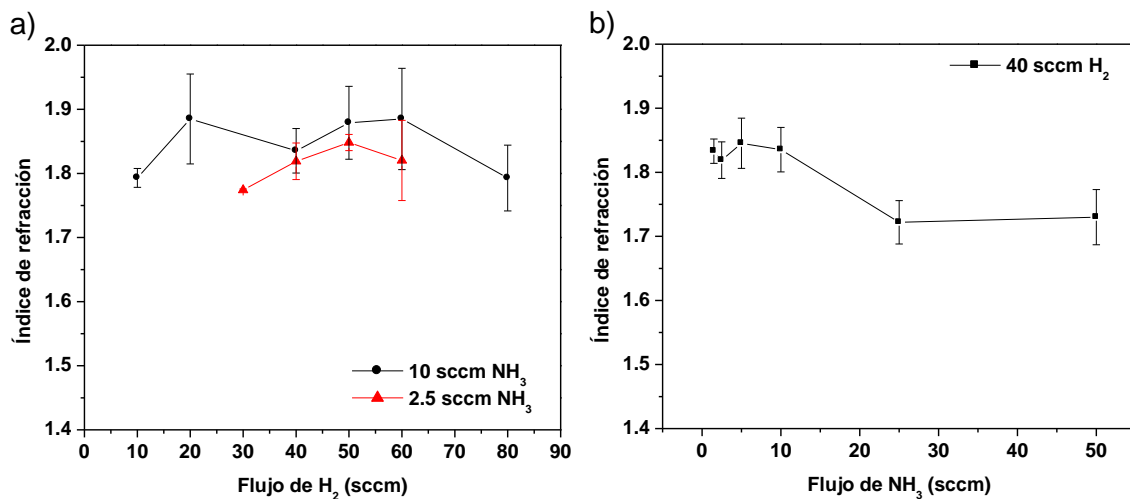


Figura 27. Variación del índice de refracción de las películas con respecto a los flujos de a) hidrógeno y b) amoníaco.

Como se observa en la Figura 27 b) a menores flujos de amoníaco el índice de refracción es mayor lo que es consistente con una película más enriquecida en silicio pues para el silicio cristalino  $n = 3.5$ . Por otro lado, para las películas crecidas con 2.5 sccm de



amoníaco se observa un ligero incremento del índice de refracción con el flujo de hidrógeno. La corrida de 10 sccm de  $\text{NH}_3$  es donde se obtuvieron las películas más inhomogéneas por lo que no serían unas buenas candidatas para su aplicación en celdas solares donde los depósitos se realizan sobre áreas muy grandes.

➤ Fotoluminiscencia.

La emisión por fotoluminiscencia se da en los materiales semiconductores cuando son excitados por una fuente de energía mayor a la energía de su *gap*. Para nuestro caso particular, también la emisión está asociada al tamaño de los nanocúmulos de silicio (Ecuación 15) de acuerdo a la teoría de confinamiento cuántico. Las Figuras 28 y 29 muestran los espectros de fotoluminiscencia obtenidos para los depósitos con distintos flujos de hidrógeno y amoníaco, respectivamente.

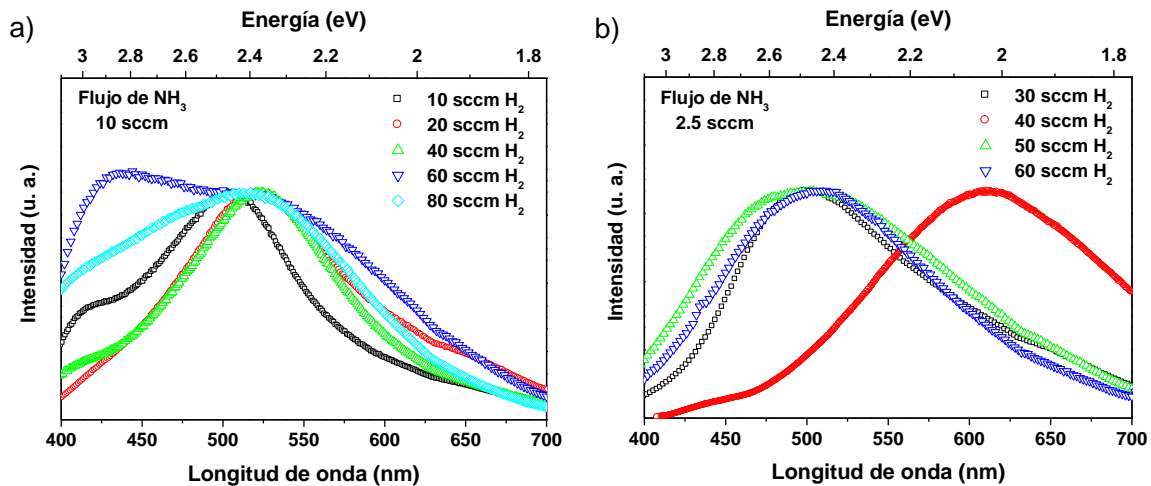


Figura 28. Espectros de fotoluminiscencia de películas de  $\text{SiN}_x$  con nc-Si depositadas con diferentes flujos de hidrógeno para un flujo fijo de amoníaco de a) 10 sccm y b) 2.5 sccm.

Una diferencia importante entre los espectros obtenidos con 10 sccm y 2.5 sccm de amoníaco es la aparición de dos bandas en el primer caso. Esto puede deberse a la formación de nc-Si con una distribución bimodal de tamaños, es decir, nanocúmulos pequeños y nanocúmulos grandes en proporciones comparables. En el caso de los depósitos realizados con 2.5 sccm de  $\text{NH}_3$  los espectros son más parecidos a una sola Gaussiana que se podría asociar también a una distribución Gaussiana de tamaños alrededor de un tamaño promedio. En el caso de los depósitos realizados variando el flujo

de amoníaco (Figura 29) se puede ver que los espectros son nuevamente de forma Gaussiana, con excepción del depósito realizado con 1.5 sccm.

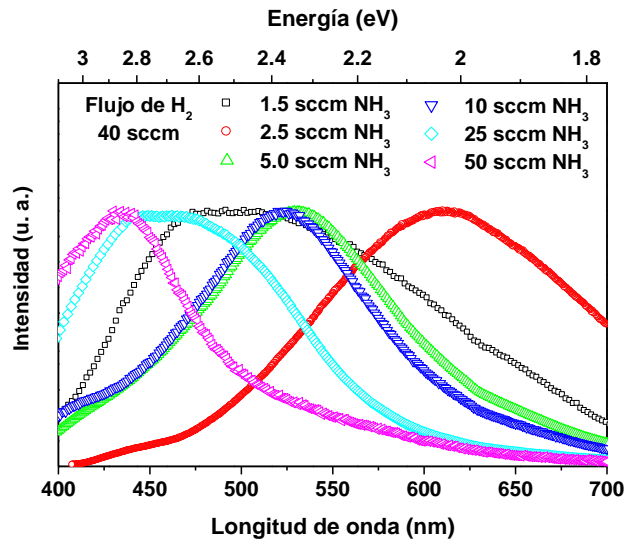


Figura 29. Espectros de fotoluminiscencia de películas de  $\text{SiN}_x$  con nc-Si depositadas con diferentes flujos de amoníaco para un flujo fijo de hidrógeno de 40 sccm.

Para analizar la relación de la emisión con los flujos utilizados durante el depósito se graficó el corrimiento del pico de fotoluminiscencia (Figuras 30 y 31). Para esta gráfica se utilizó la energía (escala superior de las gráficas en las Figuras 28 y 29) en vez de la longitud de onda. Para el caso de los espectros correspondientes a un flujo fijo de amoníaco de 10 sccm se realizó una deconvolución del espectro en dos Gaussianas y se graficaron las energías de los dos picos.

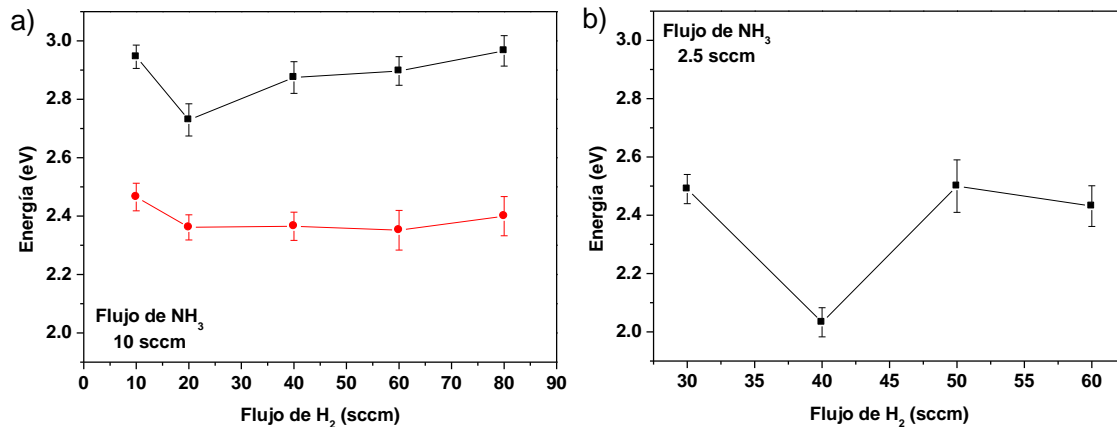


Figura 30. Corrimiento del pico de fotoluminiscencia en función del flujo de  $H_2$  de las películas depositadas con un flujo fijo de  $NH_3$  de a) 10 sccm y b) 2.5 sccm.

Como se puede observar en la Figura 30 a) el pico de menor energía no muestra un corrimiento significativo mientras que el pico de alta energía se corre ligeramente hacia el ultravioleta. En el caso de la Figura 30 b) la emisión correspondiente al depósito con 40 sccm de  $H_2$  está corrido hacia el rojo mientras que los otros picos se encuentran alrededor de la misma energía.

El comportamiento observado en los espectros de fotoluminiscencia al variar el flujo de hidrógeno puede deberse a que el hidrógeno atómico actúa como creador de sitios de nucleación en la superficie de la película durante el depósito [11]. De esta manera el hidrógeno contribuiría a la creación de nuevos enlaces Si-Si en la superficie que agrandaría los nc-Si en etapa de formación, o bien crearía nuevos nc-Si pequeños. Esto tiene un efecto en la distribución de tamaños de los nc-Si que se encuentran embebidos en el nitruro de silicio y, en consecuencia, en la forma del espectro de fotoluminiscencia.

Por otro lado, en el caso de la variación del pico de fotoluminiscencia con respecto al flujo de amoníaco (Figura 31) se ve claramente que a mayores flujos de amoníaco el pico se corre a mayor energía, con excepción del depósito realizado con 1.5 sccm. Esto es consistente con la Figura 25 b) donde se muestra que las películas depositadas con mayores flujos de amoníaco son menos ricas en silicio. Por lo tanto, los nanocúmulos que se forman en estas películas son más pequeños y su emisión ocurre a energías corridas hacia el ultravioleta.

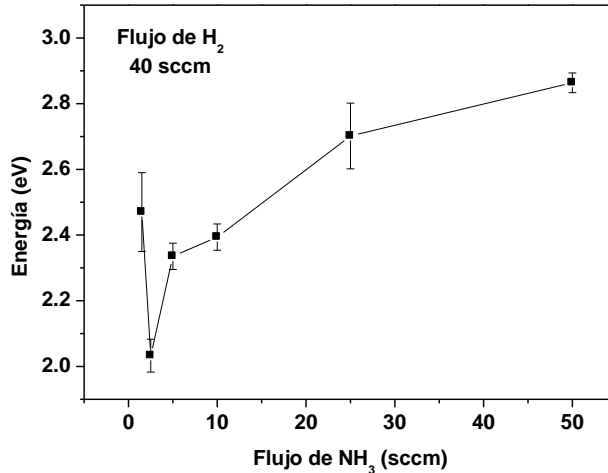


Figura 31. Corrimiento del pico de fotoluminiscencia en función del flujo de NH<sub>3</sub> de las películas depositadas con un flujo fijo de H<sub>2</sub> de 40 sccm.

➤ Banda de absorción óptica.

Las bandas de absorción óptica se calcularon como se describió en el capítulo II de acuerdo al método de Tauc (Ecuaciones (17) y (18)). En la Figura 32 se puede ver como se comporta la banda de absorción óptica como función de los parámetros de depósito. Para el caso de la variación del flujo de amoníaco (Figura 32 b) se nota un incremento en la banda óptica consistente con el corrimiento del pico de fotoluminiscencia observado en la Figura 31. En el caso de la variación del flujo de hidrógeno también se nota un incremento en la banda de absorción pero no es tan pronunciado. Además esta variación es más perceptible en el caso de la películas depositadas con 10 sccm de amoníaco que para las que se depositaron con 2.5 sccm.

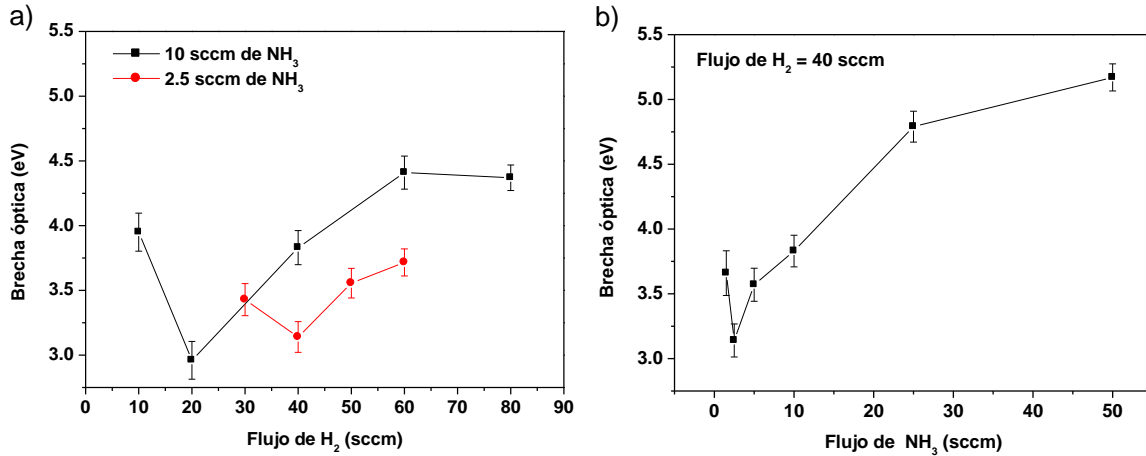


Figura 32. Variación de la banda de absorción óptica en función del flujo de a) hidrógeno y b) amoníaco.

A partir de estos resultados se puede observar que la mejor correlación entre propiedades ópticas y composición química se logró variando el flujo de amoníaco. Además, los depósitos obtenidos variando el flujo de amoníaco fueron más homogéneos que los que se obtuvieron variando el flujo de hidrógeno.

#### 4. Multicapa tandem

Después del estudio preliminar de las propiedades ópticas de las películas de nitruro de silicio con nanocúmulos de silicio en función de los parámetros de depósito se decidió diseñar una multicapa tandem para conversión de fotones de UV a rojo. A tal efecto se seleccionaron las siguientes condiciones de depósito:

Fr [H <sub>2</sub> ] (sccm)	Fr [NH <sub>3</sub> ] (sccm)	Fr [SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (sccm)	Fr [Ar] (sccm)	P <sub>plasma</sub> (Watts)	P <sub>cámara</sub> (mTorr)	T <sub>sustrato</sub> (° C)	t <sub>depósito</sub> (min)
<b>40</b>	<b>50</b>	5	50	10	200	300	30
<b>40</b>	<b>2.5</b>	5	50	10	200	300	30

Tabla 6. Condiciones de depósito para una multicapa tandem.

Como se puede observar se seleccionó depositar primero una capa menos rica en silicio (depositada con mayor flujo de NH<sub>3</sub>) con una banda de absorción mayor para dejar pasar fotones de menor energía a la capa inferior. Además la emisión por fotoluminiscencia de

esta capa superior también puede ser aprovechada en la capa inferior. En la Figura 33 se presenta un esquema de la multicapa tandem que se depositó.

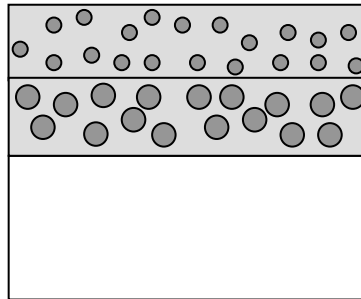


Figura 33. Esquema de una multicapa tandem de nitruro de silicio con nanocúmulos de silicio para conversión de fotones de UV a rojo.

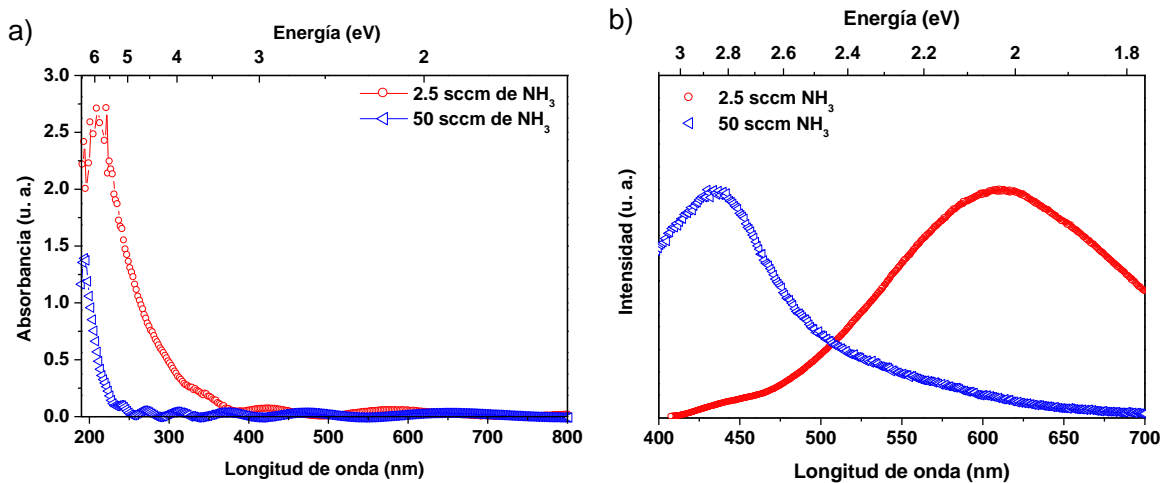


Figura 34. Espectros de a) absorción y b) emisión de las películas con las condiciones elegidas para depositar la multicapa tandem.

Para mayor claridad los espectros de absorción y emisión de cada una de las capas depositadas anteriormente con las condiciones elegidas se muestran en la Figura 34. Es claro que hay un corrimiento hacia el ultravioleta tanto en la absorción como en la emisión para la capa superior depositada con 50 sccm de amoníaco con respecto a la capa inferior depositada con 2.5 sccm de amoníaco. Por esta razón se eligieron estos flujos para depositar la multicapa tandem. El espesor de la multicapa fue de 494 nm.

Una vez depositada la multicapa se midió su absorción y su emisión para corroborar sus propiedades ópticas como un conjunto. En la Figura 35 se muestran las propiedades

ópticas de la multicapa. Se puede observar cómo el espectro de fotoluminiscencia (Figura 35 b) está claramente constituido de dos bandas de emisión como se esperaba. Se incluye una deconvolución del espectro de emisión que corresponde con las emisiones de cada una de las capas. La banda más corrida hacia el rojo tiene menor intensidad pues se encuentra más alejada de la superficie donde se realizó la detección. Por otro lado, en la gráfica de Tauc (Figura 35 a) no es posible observar dos bandas de absorción. Sin embargo, se muestra con una línea punteada un círculo en el área donde se esperaría una absorción más pronunciada correspondiente a la capa inferior.

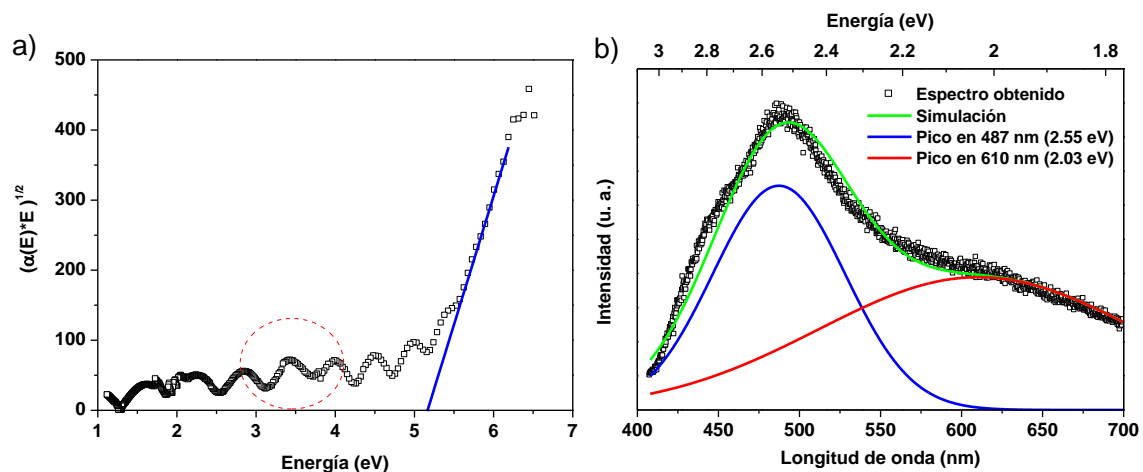


Figura 35. a) Gráfica de Tauc y b) espectro de fotoluminiscencia de una multicapa tandem de nitruro de silicio con nanocúmulos de silicio embebidos.

A partir de los resultados anteriores se puede concluir que la multicapa tandem cumple con la función de convertir fotones UV en fotones de baja energía pues su absorción se encuentra alrededor de 5.1 eV (ultravioleta). La emisión de la primera capa convierte estos fotones UV en “azules” (2.55 eV) y la segunda capa los convierte en fotones “amarillos” (2.03 eV).





## IV. CONCLUSIONES

A partir de este trabajo de tesis se puede concluir que la variación del flujo de amoníaco permite obtener películas más enriquecidas en silicio para flujos pequeños y viceversa. Para las películas enriquecidas en silicio la emisión de fotoluminiscencia ocurre en el extremo cercano al rojo y la banda de absorción óptica se corre a energías menores. Esto se puede asociar con el tamaño de los nanocúmulos de silicio que se forman dentro de la capa de nitruro de silicio mediante la teoría de confinamiento cuántico. De esta manera, los nanocúmulos que crecen en las películas depositadas con flujos menores de amoníaco son más grandes que los que se forman en las películas depositadas con flujos grandes.

Por otro lado, la variación del flujo de hidrógeno no puede regular con la misma eficacia las propiedades ópticas de las películas de nitruro de silicio con nanocúmulos de silicio. A partir de los resultados obtenidos, se observa que la influencia del flujo de hidrógeno sobre la fotoluminiscencia está más relacionada con la forma del espectro que con el máximo de la emisión. De acuerdo a la teoría de confinamiento cuántico esto significa que la cantidad de hidrógeno utilizada durante el depósito determina la distribución de tamaños de los nanocúmulos dentro de la película. Esto refuerza las observaciones de trabajos previos en este sentido [11].

Sin embargo, el uso de flujos altos de hidrógeno favorece la inhomogeneidad en las propiedades ópticas de las películas, en particular, del índice de refracción, por lo que no serían recomendables. Otra desventaja de usar flujos elevados de hidrógeno es el ataque de la película producido por el HCl liberado durante el depósito.

Cabe destacar que las películas obtenidas presentaron muy poca o nula oxidación por lo que se puede asumir que los parámetros de depósito favorecieron la obtención de películas químicamente estables. Además los contenidos de cloro e hidrógeno en la película fueron menores al 10% en la mayoría de los casos. Esto preservaría la calidad de las propiedades electro-ópticas de las películas. Sin embargo, se necesitarían estudios de la estabilidad como función del tiempo transcurrido desde el depósito para corroborar esta hipótesis.

Finalmente, se cumplió con el objetivo de diseñar una multicapa tandem depositada a partir de dos flujos muy diferentes de amoniaco. Esta multicapa cumplió con la función de convertir fotones UV en fotones de baja energía pues su absorción se encuentra en el ultravioleta y la emisión se da en la parte visible del espectro. Esto permitiría incrementar la eficiencia de una celda solar al aprovechar la energía del espectro UV y visible que actualmente se desperdicia.

## V. BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Ocampo Reyes, *“Encarecimiento del Petróleo: Preludio del Agotamiento”*, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Revista Elementos, Julio - Septiembre, (2006)  
<http://www.elementos.buap.mx/num63/htm/53.htm>
- [2] *“Global Fossil Fuel Consumption Surges”*, Worldwatch Institute, Mayo 9, (2005)  
<http://www.worldwatch.org/node/1811>
- [3] Mark Z. Jacobson, *“Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security”*, Energy and Environmental Science, (2009)  
<http://www.rsc.org/Publishing/Journals/EE/article.asp?doi=b809990c>
- [4] *“Solar Cells”*, <http://www.pvresources.com/en/solarcells.php>
- [5] Gil Knier, *“¿Cómo Funcionan las Celdas Fotovoltaicas?”*,  
[http://ciencia.nasa.gov/headlines/y2002/solarcells\\_spanisha.htm](http://ciencia.nasa.gov/headlines/y2002/solarcells_spanisha.htm)
- [6] E-C. Cho, M. A. Green, G. Conibeer, et al., *“Silicon Quantum Dots in a Dielectric Matrix for All-Silicon Tandem Solar Cells”*, Advances in OptoElectronics, Hindawi Publishing Corporation, Vol. 2007, p. 69578, (2007).
- [7] G. Conibeer, M. A. Green, R. Corkish, et al., *“Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells”*, Thin Solid Films, Vol. 511-512, p. 654, (2006).
- [8] A. Benami, G. Santana, A. Ortiz, et al., *“Strong white and blue photoluminescence from silicon nanocrystals in SiN<sub>x</sub> grown by remote PECVD using SiCl<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>”*, Nanotechnology, Vol. 18, p. 155704, (2007).
- [9] H. Riveros, J.C. Alonso, M. Escalante, G. Tolson, A. Victoria, *“Crecimiento de Cristales Artificiales y Minerales”*, Sociedad Mexicana de Cristalografía, 1997.
- [10] G. Santana, B. M. Monroy, A. Ortiz, et al., *“Influence of the surrounding host in obtaining tunable and strong visible photoluminescence from silicon nanoparticles”*, Applied Physics Letters, Vol. 88, p. 041916, (2006).
- [11] B. M. Monroy, G. Santana, A. Benami, et al., *“Photoluminescence of As-Grown Silicon Nanocrystals Embedded in Silicon Nitride: Influence of Atomic Hydrogen Abundance”*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, en prensa, (2009).
- [12] A. A. Bagatur'yants, K. P. Novoselov, A. A. Safonov, et al. *“Silicon nitride chemical vapor deposition from dichlorosilane and ammonia: theoretical study of surface structures and reaction mechanism”*, Surface Science, Vol. 486, p. 213, (2001).
- [13] R. T. Morrison, R. N. Boyd, *“Organic Chemistry”*, 6<sup>th</sup> Edition, Prentice Hall, (1992).
- [14] B. C. Smith, *“Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy”*, CRC Press, (1996).
- [15] G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz, J. C. Alonso, *“Low temperature–low hydrogen content silicon nitrides thin films deposited by PECVD using dichlorosilane and ammonia mixtures”*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 351, p. 992, (2005).

- [16] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet, *"Backscattering Spectrometry"*, Academic Press, New York, (1978).
- [17] H. G. Tompkins, W. A. McGahan, *"Spectroscopy ellipsometry and reflectometry: A User's Guide"*, John Wiley & Sons Inc., New York, (1999).
- [18] M. Fox, *"Optical properties of Solids"*, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press, (2001).
- [19] P. F. Trwoga, A. J. Kenyon, C. W. Pitt, *"Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters"*, Journal of Applied Physics, Vol. 83, p. 3789, (1998).
- [20] I. Ay, H. Tolunay, *"Optical Transmission Measurements on Glow-Discharge Amorphous Silicon Nitride Films"*, Turk Journal of Physics, Vol. 25, p. 215, (2001).
- [21] *"Photovoltaics: Solar Electricity and Solar Cells in Theory and Practice"*, <http://www.solarserver.de/wissen/photovoltaik-e.html>
- [22] F. Ay, A. Aydinli, *"Comparative investigation of hydrogen bonding in silicon based PECVD grown dielectrics for optical waveguides"*, Optical Materials, Vol. 26, p. 33, (2004).