
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
ELECTRÓNICAS Y OPTO-ELECTRÓNICAS DE
PELÍCULAS DE SILICIO POLIMORFO
NANOESTRUCTURADO, OBTENIDAS POR
DEPÓSITO QUÍMICO EN FASE VAPOR ASISTIDO
POR PLASMA (PECVD).**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:

Ing. M. Sc. Aduljay Remolina Millán

Tutor: Dr. Guillermo Santana Rodríguez

MÉXICO D.F, MARZO 2010





Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

*Gracias a Dios,
Gracias al Universo
Gracias a la Vida
que me han dado tanto
que me han dado todo*

*A mi amada esposa, la llevo en el corazón.
Me ha enseñado a valorar la vida y a luchar por nuestros sueños
Te amo profundamente.*

*A mi familia:
Mi madre, María del Carmen Millán Sandoval
Mis hermanos: Martha, Ramiro, Aldemar, Nelson, Alexander y Janeth.
Son las bases de lo que hoy soy
Los amo a todos*

*A mi padre, Ramiro Remolina Patiño (Q.E.P.D)
Quien siempre nos inculco valores morales*

Familia es Familia.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Guillermo Santana Rodríguez, mi tutor, gracias a su apoyo incondicional, por su comprensión en momentos difíciles, gracias a toda su ayuda fue posible culminar satisfactoriamente este proyecto de vida, esta etapa de mi vida. Muchísimas gracias Profe por sus enseñanzas, su conocimiento compartido y por su amistad.

A la Dra. Araceli Ordoñez (Q.E.P.D) por su amistad, por sus enseñanzas muchísimas gracias.

Al jurado evaluador, La Dra. Alicia Oliver, La Dra. Pilar Ortega, La Dra. Renela Valladares y El Dr. Jorge Aguilar, por sus valiosos aportes a mi trabajo de tesis y por su comprensión sobre mi situación familiar. Muchísimas gracias.

Al Dr. Tatsuo Acachi coordinador del posgrado, por todo el apoyo y la comprensión brindada, muchísimas gracias Dr. Acachi.

Al Dr. Ilya Kaplan por su ayuda incondicional durante mis primeros meses en México, muchísimas gracias Dr. Ilya.

A la Dra. Sandra Elizabeth Rodil por su ayuda y colaboración en las mediciones de elipsometría, por compartir su conocimiento y por su apoyo brindados incondicionalmente muchísimas gracias Dra. Sandra.

Un agradecimiento especial Al proyecto DGAPA 102907I, de la Dra. Sandra Rodil, por el cual fue posible realizar las mediciones de elipsometría.

Al Dr. José Ocotlán por el préstamo del equipo FTIR, por su paciencia y enseñanzas brindadas, muchísimas gracias Oco.

Al Dr. Stephen Muhl por su apoyo y colaboración brindados, por el préstamo de sus equipos de laboratorio, muchísimas gracias.

Al Dr. Doroteo Mendoza por el préstamo de sus equipos de laboratorio y su apoyo brindado muchísimas gracias.

Al Dr. Enrique Sansores, por todo el apoyo brindado, muchísimas gracias.

Al Dr. Canseco por su ayuda y colaboración en la mediciones de UV-Visible y FTIR, muchísimas gracias.

Al Dr. Arturo Ponce por su ayuda, colaboración y aportes en las mediciones de HRTEM, muchísimas gracias.

Al Dr. Michel Piquart (UAM), por su ayuda y colaboración en las mediciones de Raman, muchísimas gracias.

Al Dr. Ricardo Vera Graciano por su ayuda, orientación y apoyo recibido desde mí llegada al posgrado, muchísimas gracias.

Al Dr. Juan Carlos y el Dr. Armando por su acogida en su laboratorio, muchísimas gracias.

Al Dr. José Jiménez Mier y Terán, por su apoyo y la invitación al Laboratorio: Lawrence Berkeley National Laboratory en Berkeley-Universidad de California-USA-. Muchas gracias Dr. Jiménez por darme la oportunidad de conocer y trabajar en el Sincrotrón. Fue una excelente experiencia para mi formación científica.

A John Jairo, por todo su apoyo y colaboración brindados que hicieron posible culminar mis estudios, muchísimas gracias John Jairo.

A la Dra. Elizabeth Chavira por todo lo que hizo por mí, Gracias Dra. Elizabeth por darme la oportunidad de realizar mis estudios en México.

A Sigi y Don Roberto, muchísimas gracias por todo, por los momentos compartidos, por la ayudada brindada, sobre todo por la amistad incondicional muchísimas gracias Sigi y Don Roberto.

A Ayda Zapata, por su gran amistad y sus oraciones muchísimas gracia Ayda.

A Chucho (el panita), Edgar, Ernesto, David, Mauricio y Sandro, grandes amigos quienes me dieron la mano en momentos difíciles, muchísimas gracias, que Dios los bendiga.

A Guillermo por todo el apoyo dado desde el primer día en que nos conocimos y hasta hoy, por sus enseñanzas, consejos y por toda su conocimiento compartido, muchísimas gracias Guillermo. Un saludo especial a su mamá y muchas gracias por su hospitalidad y calor humano.

A Bety y toda su familia, en este camino fueron un Ángel de Dios, muchísimas gracias por todo el amor y la ayuda brindada. Un saludo especial para Doña Orfelina y Lupita. Que Dios los llene de bendiciones y los guie siempre.

A mis AMIGOS con los que compartí gratos y bonitos momentos durante mi estancia en México desde el día que llegue y hasta hoy. A Magali, Alejandro, Alejandro S, Vanesa, Rodrigo, Giovanni, Cristina, Zahel, Ismael, Ernesto, David, Mauricio muchísimas gracias por su amistad.

A Ismael (el chino), por toda su paciencia, por toda su ayuda, por los sábado y domingos de estudio, muchísimas gracias. Siga siendo un chino.

A Caín González, por la amistad brindada, por toda su ayuda y paciencia, muchísimas gracias.

A mis grandes amigos de la Vigilancia, Alejandro, Elizabeth, Doña Rosa, Doña Panchita y Don Ángel, muchísimas gracias por su acogida, fueron un gran apoyo en mi vida, por las palabras y acciones de aliento que siempre me dieron cada noche que compartimos. Que Dios los guarde, los guie y bendiga.

A Sandro por su amistad, por sus consejos que han sido de gran ayuda en mi vida, muchísimas gracias hermano.

A todo el personal de instituto de investigaciones en Materiales que me colaboraron en el desarrollo de mi tesis. Chava, Carmen Vázquez, Marcela, Katia, Griselda, Don Miguel, los muchachos del taller, muchísimas gracias.

*A Adriana Báez por todo su apoyo, por su amistad, por sus oraciones muchísimas gracias.
A Luis José Rosas por su gran amistad sincera, por su apoyo muchísimas gracias Luis.*

A las secretarías del posgrado, Lilia, y Esther muchísimas gracias por toda la colaboración y paciencia, muchísimas gracias.

A Isabel por su amabilidad, por su ayuda, por su orientación y disposición en todos los asuntos relacionados con el posgrado, muchísimas gracias.

A Marel y Mario F por sus consejos, por su ayuda en el desarrollo de mi trabajo muchísimas gracias.

A los compañeros del grupo de trabajo Luis Gómez, Carlos A, Carlos, Sirio, León, Enrique muchísimas de todos aprendí algo.

A Giovanni Ramírez, por su amistad incondicional, por el apoyo y ánimos brindados siempre muchísimas gracias hermano.

A Giovanni Carabalí por la amistad, el apoyo brindado y los buenos momentos compartidos muchísimas gracias.

A María Fernanda Serrano, mi jefe en la UPB de Bucaramanga, por su apoyo incondicional y amistad, muchísimas gracias María Fernanda.

A Monseñor Primitivo, rector de la UPB de Bucaramanga, por su amistad y sus oraciones muchísimas gracias.

A los amigos colombianos que en algún momento cruzamos nuestros caminos acá en México, Dago, Yeni, Carolina, John Maldonado, Ángela, William, Fabián, Oscar J, Vanesa, Alida, Diana, Edwin, fue bueno haberlos conocido, muchas gracias por su amistad.

A los amigos del posgrado, Zeus, Omar, Fermín, Ulises, Hildebrando, Bernardo, Apolinar, Rigoberto, muchísimas gracias por su ayuda recibida y amistad.

A José Luis Benítez por su ayuda en las mediciones de conductividad, por las largas jornadas de trabajo los sábados y domingos hasta las 10pm, muchísimas gracias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo brindado a través del proyecto 48970F. Muchas gracias.

Al Programa PAPIIT de la UNAM por el apoyo brindado a través del proyecto IN 116409-2 y IN115909-2, muchísimas gracias.

Al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal por la beca brindada, sin la cual no hubiese sido posible podido culminar satisfactoriamente este proyecto de vida mis estudios, muchísimas gracias.

A Ericka y Cristina, por todo el apoyo, ayuda, por toda su comprensión y paciencia brindados durante todo este tiempo como becario del ICyTDF.

Al gobierno de la Ciudad de México por su apoyo brindado a través del Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal, muchísimas gracias.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales y al posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por la acogida y el apoyo brindado durante mi formación, muchísimas gracias por

todo el apoyo brindado, con el cual pude recorrer y finalizar de la mejor manera mis estudios de doctorado, muchísimas gracias.

A los funcionarios de la biblioteca del Instituto de Investigaciones en Materiales, La Lic. Oralia, Lic. María Teresa, Sarita, Angélica y a todos los funcionarios de la biblioteca, muchísimas gracias por su ayuda y colaboración brindadas.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM); una excelente universidad, por la oportunidad que me dio para realizar mi doctorado, muchísimas gracias.

Al Centro Latinoamericano de Física por el apoyo brindado a través de su programa CLAF-ICTP, muchísimas gracias.

Al Gobierno Mexicano por acogerme en este gran y hermoso país, y brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado, muchísimas gracias.

A mis amigos en Colombia, Rolando, Sonia, Ángela, Jorge Carreño, Carolina, Paula y Jorge A, Luis Alfonso, María Victoria, Doña Elicenia, John Paul, Ricardo Rosero, Jorge Amu, German, Esneider, Victor Hugo, Vicente, Saúl, Jairo Barón, José Marulanda, Emiliano, Pablo, Javier Estrada, Bernardo Nieva, Dario Perafán, Gabriel Otalvora, Álvaro Patiño, German Ramos, Hugo Carvajal, Wilson Sandoval, Janeth Sandoval, Ayde Sandoval, Hernando Rojas, Mauricio Moreno, y a todos a aquellos que se me escapan en este momento, muchísimas gracias por su gran amistad.

A mi familia, a toda mi gran familia, mi Mami, Nelson, Alex, Marta, Ramiro, Aldemar, Janeth, Doña Rosalba, Amanda, Leydy, Leonardo, Alex, Alibay, Gabriel, a mis sobrinos: Ithan, Maiky, Nina, Juan Esteban, Dana, Sergio Esteban, Juan David, María Camila, Daniel, Sofía, a mis cuñados: Vita, Sandra, Janeth, German, a mi mamá señora que la llevo en mi corazón siempre, a mis tíos: Orlando, Francisco, Alfonso, Rogerio, Myriam, Mariela, a mi tía Rosa, a todos muchísimas gracias por todo su apoyo incondicional brindado desde que empecé y hasta hoy.

A mi esposa, Sandrita quien desde mis primeros intentos de iniciar este proyecto de nuestra vida, me dio todo su apoyo incondicional, me apoyo en todo y a pesar de las situaciones difíciles que vivió nunca dejo de apoyarme e impulsarme a seguir adelante, Sandrita mi amor, mi gran amor, muchísimas gracias por todo, por ser mi Esposa, por ser como eres, y como siempre te digo, muchísimas gracias por existir para mí. Te amo amor, estamos donde siempre hemos querido estar. Gracias corazón.

Contenido

| | |
|--|-------------------------------|
| CAPÍTULO I | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 1.1 INTRODUCCIÓN | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 1.2 JUSTIFICACIÓN | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 1.3 META | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 1.4 HIPÓTESIS | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 1.5 ANTECEDENTES | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 1.6 OBJETIVOS | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 1.6.1 GENERAL | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 1.6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| CAPÍTULO II | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 2. DEPÓSITO QUÍMICO EN FASE VAPOR ASISTIDO POR PLASMA (PECVD).... | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 2.1 DEFINICIÓN | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 2.1.1 CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO CVD..... | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 2.1.2 PROCESO DE CRECIMIENTO | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 2.1.3 MODELOS DE CRECIMIENTO | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 2.2 METODOLOGÍA Y DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE PECVD . | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 2.2.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS SUSTRATOS UTILIZADOS. | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 2.2.2 PARÁMETROS QUE SE VARIARON EN LA SÍNTESIS ... | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 2.2.3 PARÁMETROS QUE SE MANTUVIERON CONSTANTES EN LA SÍNTESIS | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| CAPÍTULO III | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM) | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3.1.1 EQUIPO UTILIZADO | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3.2 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR). | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3.2.1 TIPOS DE MEDIDAS EN INFRARROJO | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3.2.2 MODOS DE VIBRACIÓN DE LAS MOLÉCULAS DETERMINADOS POR IR | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3.2.3 EQUIPO UTILIZADO | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3.2.4 VENTAJAS DE FT-IR SOBRE LA TÉCNICA DE BARRIDO CONVENCIONAL: | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3.3 ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS) | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3.3.1 TRANSMISIÓN/ABSORCIÓN | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3.3.2 EQUIPO UTILIZADO | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3.4 ESPECTROSCOPÍA RAMAN. | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3.4.1 EQUIPO UTILIZADO | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |

| | | |
|----------------------------|--|----------------------------------|
| 3.5 | ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA (PHOTOLUMINISCENCE, PL) | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3.5.1 | EQUIPO UTILIZADO | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3.6 | ELIPSOMETRÍA ESPECTROSCÓPICA..... | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3.6.1 | EQUIPO UTILIZADO | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3.7 | MEDIDAS ELÉCTRICAS | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3.7.1 | RESISTIVIDAD | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3.7.2 | FOTOCONDUCTIVIDAD | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 3.7.3 | EQUIPO UTILIZADO | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| | | |
| CAPÍTULO IV..... | | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 4. | RESULTADOS..... | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 4.1 | ESPEORES Y TASAS DE CRECIMIENTO | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 4.2 | CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL..... | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 4.2.1 | ESTRUCTURA DE LAS PELÍCULAS DETERMINADAS A PARTIR DE HRTEM. | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 4.2.2. | ESPECTROSCOPIA RAMAN..... | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 4.3 | CARACTERIZACIÓN QUÍMICA | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 4.3.1 | COMPOSICIÓN QUÍMICA (EDS)..... | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 4.3.2 | TIPOS DE ENLACES (FTIR)..... | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 4.4 | CARACTERIZACIÓN OPTO-ELECTRÓNICA | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 4.4.1 | COEFICIENTE DE ABSORCIÓN..... | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 4.4.2 | ANCHO DE BANDA PROHIBIDA O ANCHO DE BANDA ÓPTICA..... | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 4.4.3 | FOTOLUMINISCENCIA (PL)..... | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 4.4.4 | CONSTANTES ÓPTICAS | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 4.4.4.1 | APROXIMACIÓN DE MEDIO EFECTIVO..... | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 4.5 | CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 4.5.1 | FOTOCONDUCTIVIDAD | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| 4.5.2 | CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA..... | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| | | |
| CONCLUSIONES | | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| OBSERVACIONES | | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| REFERENCIAS..... | | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |

Resumen

El silicio polimorfo (pm-Si) ha atraído la atención, a nivel mundial, por sus mejores propiedades optoelectrónicas y de transporte frente al silicio amorfo estándar (a-Si:H) utilizado en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Este nuevo material, a película delgada, está conformado por cristales de silicio con tamaños del orden de nanómetros embebidos en una matriz de silicio amorfo. EL silicio se obtiene por el método de depósito químico en fase vapor asistido por plasma, conocido como PECVD (por su sigla en inglés: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Este método de crecimiento es muy versátil, de fácil manejo y de uso a nivel industrial para la fabricación de celdas solares a películas delgadas.

En el presente trabajo se obtuvo silicio polimorfo por el método de PECVD. Se obtuvieron diferentes películas, variando la potencia del plasma (Radio Frecuencia) y el flujo de gases, el cual quedo estipulado como la relación de flujo de diclorosilano entre el flujo de hidrógeno ($R = \frac{[SiH_2Cl_2]}{[H_2]}$). Otros parámetros como la presión de la cámara, la temperatura y el tiempo de crecimiento se mantuvieron constantes.

El uso de las siguientes técnicas: perfilometría, microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de fotoluminiscencia, elipsometría espectroscópica, mediciones de fotoconductividad y resistividad, nos permitió caracterizar el material con el fin de determinar propiedades físicas y químicas del material. Al mismo tiempo determinar la dependencia de éstas con los parámetros de crecimiento.

Se obtuvieron películas delgadas de silicio en su fase polimorfa a partir de diclorosilano como gas precursor de silicio. El cloro presente en el precursor, favorece la formación de los nanocristales de silicio dentro de la matriz sin la necesidad de tratamientos posteriores, como es el calentamiento a altas temperaturas ($>1000^{\circ}\text{C}$) en atmósferas de nitrógeno.

A través de mediciones de espectroscopia infrarroja se determinaron las bandas correspondientes a enlaces del tipo Si_mH_n , los cuales están asociados con la pasivación de la superficie de los nanocristales de silicio.

Se obtuvieron variaciones en la fracción cristalina en función de la potencia del plasma y la relación diclorosilano/hidrógeno, desde 19 hasta 54%, las cuales fueron determinadas por espectroscopia Raman. Al mismo tiempo por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se obtuvo que los tamaños promedio de los nanocristales de silicio variaron entre 1.5 y 6 nanómetros en función de la potencia de la fuente de RF.

Finalmente las mediciones de fotoconductividad mostraron un cambio de dos ordenes de magnitud en condiciones de iluminación con respecto a la corriente en oscuridad.

A partir de los resultados obtenidos podemos decir que el material presenta propiedades y características adecuadas para su uso en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

Abstract

The polymorphous silicon (pm-Si) has attracted attention worldwide for its best optoelectronic and transport properties compared to standard amorphous silicon (a-Si:H) used in the manufacture of photovoltaic devices. This material consists of a thin film of silicon crystals with sizes on the order of nanometers embedded in a matrix of amorphous silicon. This material is obtained by chemical vapor deposition assisted by plasma, known as PECVD (for its acronym in English). This method of growth is very versatile, easy to use and used by industry, for the manufacture of thin film silicon solar cells.

In the present work was obtained polymorphous silicon by PECVD. Different films were obtained varying the plasma power (Radio Frequency) and the gas flow, which is its the ratio between dichlorosilane and hydrogen flow ($R = \frac{[SiH_2Cl_2]}{[H_2]}$). Other factors such as chamber pressure, temperature and growth time were kept constant.

The following techniques were used: profilometry, transmission electron microscopy high-resolution, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, photoluminescence spectroscopy, spectroscopic ellipsometry, photoconductivity and resistivity measurements for to determine physical and chemical properties of the material. At the same time, was determined the relationship between the growth parameters, internal structure and properties of the grown films.

The polymorphous silicon thin films were obtained from dichlorosilane as silicon precursor. The formation of silicon nanocrystals in the matrix is promoted by the

chlorine present into the precursor gas, without need of annealing, such as heating at high temperatures ($>1000^{\circ}\text{C}$) in nitrogen atmospheres.

Infrared spectroscopy measurements was used for to determine the corresponding bands of the type Si_mH_n bonds, which are associated with the surface passivation of the silicon nanocrystals.

The variation of the crystalline fraction was determined as a function of plasma power and the dichlorosilane/hydrogen ratio by Raman spectroscopy. At the same time, the sizes of the nanocrystals were obtained by the same technique, showing excellent agreement with results obtained by transmission electron microscopy at high resolution.

Finally photoconductivity measurements showed a change of two orders of magnitude in light conditions on the flow is darkness.

From the results we can say that the material has properties and characteristics suitable for use in the manufacture of photovoltaic devices

1.1 Introducción

A nivel mundial se está trabajando en la obtención y estudio de diversos materiales obtenidos por la técnica de depósito en fase vapor asistido por plasma PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), como es conocida por sus siglas en inglés. Esta técnica permite la obtención de una gran variedad de compuestos de silicio a partir de la descomposición en un plasma de distintos haluros como son: silano (SiH_4), diclorosilano (SiH_2Cl_2), tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y tetracloruro de silicio (SiCl_4); con los que se logran obtener películas con diferentes composiciones y estados cristalinos^[1-5]. En dependencia de la mezcla de gases realizada, las películas de compuestos

de silicio así obtenidas pueden contener, oxígeno, hidrógeno ó nitrógeno en diferentes proporciones, según la variación de los parámetros del proceso (temperatura del substrato, presión dentro de la cámara de crecimiento, potencia de la fuente de RF, distancia entre electrodos, etc.) y los tratamientos posteriores; como son los tratamientos térmicos a altas temperaturas en atmósferas controladas.

Recientemente, y con el gran auge de la nanotecnología en nuestros laboratorios, se han comenzado investigaciones para la obtención de nanopartículas de silicio embebidas en diferentes matrices de compuestos de silicio. En este proyecto se reporta por primera vez la obtención de silicio polimorfo nanoestructurado a partir del diclorosilano como gas precursor ^[6-9].

Aprovechando la amplia experiencia adquirida en los procesos de plasma por PECVD, y en la obtención de películas delgadas nanométricas de óxido de silicio y nitruros de silicio, se está trabajando en la obtención de nanoclusters de silicio embebidos en matrices de estos dos materiales.

La formación de nanopartículas de silicio en plasmas de diclorosilano (SiH_2Cl_2) y silano (SiH_4) presenta un gran potencial para la obtención de películas de silicio con nuevas e interesantes propiedades tanto optoelectrónicas como eléctricas ^[1-5,10]. La densidad de las nanopartículas, sus tamaños, la proporción de las fases de silicio amorfo (matriz), de silicio nanocristalino (nanoclusters) y microcristalino, generan un cambio importante en las propiedades de estas películas.

Capítulo I

| | | |
|-------|-----------------------------|----|
| 1.1 | INTRODUCCIÓN..... | 15 |
| 1.2 | JUSTIFICACIÓN | 16 |
| 1.3 | META | 17 |
| 1.4 | HIPÓTESIS | 17 |
| 1.5 | ANTECEDENTES | 17 |
| 1.6 | OBJETIVOS | 29 |
| 1.6.1 | GENERAL | 29 |
| 1.6.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 29 |

Capítulo I

1.1 Introducción

A nivel mundial se está trabajando en la obtención y estudio de diversos materiales obtenidos por la técnica de depósito en fase vapor asistido por plasma PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), como es conocida por sus siglas en inglés. Esta técnica permite la obtención de una gran variedad de compuestos de silicio a partir de la descomposición en un plasma de distintos haluros como son: silano (SiH_4), diclorosilano (SiH_2Cl_2), tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y tetracloruro de silicio (SiCl_4); con los que se logran obtener películas con diferentes composiciones y estados cristalinos^[1-5]. En dependencia de la mezcla de gases realizada, las películas de compuestos de silicio así obtenidas pueden contener, oxígeno, hidrógeno ó nitrógeno en diferentes proporciones, según la variación de los parámetros del proceso (temperatura del substrato, presión dentro de la cámara de crecimiento, potencia de la fuente de RF, distancia entre electrodos, etc.) y los tratamientos posteriores; como son los tratamientos térmicos a altas temperaturas en atmósferas controladas.

Recientemente, y con el gran auge de la nanotecnología en nuestros laboratorios, se han comenzado investigaciones para la obtención de nanopartículas de silicio embebidas en diferentes matrices de compuestos de silicio. En este proyecto se reporta por primera vez la obtención de silicio polimorfo nanoestructurado a partir del diclorosilano como gas precursor^[6-9].

Aprovechando la amplia experiencia adquirida en los procesos de plasma por PECVD, y en la obtención de películas delgadas nanométricas de óxido de

silicio y nitruros de silicio, se está trabajando en la obtención de nanoclusters de silicio embebidos en matrices de estos dos materiales.

La formación de nanopartículas de silicio en plasmas de diclorosilano (SiH_2Cl_2) y silano (SiH_4) presenta un gran potencial para la obtención de películas de silicio con nuevas e interesantes propiedades tanto optoelectrónicas como eléctricas^[1-5,10]. La densidad de las nanopartículas, sus tamaños, la proporción de las fases de silicio amorfo (matriz), de silicio nanocristalino (nanoclusters) y microcristalino, generan un cambio importante en las propiedades de estas películas.

1.2 Justificación

Recientemente, el silicio polimorfo hidrogenado nanoestructurado (pm-Si); ha tomado gran interés para los fabricantes de estructuras fotovoltaicas basadas en silicio, ya que con este material se pueden obtener interfaces y uniones p-i-n con muy baja velocidad de recombinación mediante procesos de crecimiento a muy baja temperatura (menores a 200°C). También se han comprobado los efectos de conversión de fotones altamente energéticos en fotones de menor energía que incrementan la respuesta en corriente de los dispositivos en la región de longitudes de onda cortas. Lo anterior se debe a su estructura única que consiste de una mezcla de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), silicio microcristalino ($\mu\text{c-Si}$) y nanocristalino (nc-Si)^[11,12].

Así, el silicio polimorfo nanoestructurado se convierte en un material prometedor para los dispositivos optoelectrónicos (sensores de luz, emisores de luz, celdas solares, etc.), ya que éste presenta ventajas frente al a-Si:H

estándar, debido a su mejor estabilidad, baja densidad de defectos y mejores características de transporte, entre otras ^[1,2].

1.3 Meta

Obtener películas de silicio polimorfo hidrogenado (pm-Si:H) con propiedades opto-electrónicas comparables o mejores a las del silicio amorfo hidrogenado estándar (a-Si:H), usando como precursores de silicio gases de fácil descomposición y bajo costo.

1.4 Hipótesis

La utilización de compuestos clorados como el diclorosilano, permite la fácil obtención de silicio polimorfo nanoestructurado con una amplia gama de fracciones cristalinas a bajas temperaturas sin necesidad de sucesivos tratamientos térmicos, logrando una fuerte emisión en la zona del visible, así como mejores propiedades optoelectrónicas.

1.5 Antecedentes

Actualmente el silicio polimorfo hidrogenado (pm-Si:H) es un material que se estudia a nivel mundial, debido a que presenta mejores propiedades opto-electrónicas, y mejor estabilidad a la exposición a la luz solar, que el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H); material actual de las celdas solares de silicio a películas delgadas ^[1-5].

La degradación bajo exposición solar del a-Si:H es el mayor problema en la industria fotovoltaica de celdas basadas en silicio. Las propiedades electrónicas son metaestables a prolongada exposición a iluminación solar, lo que produce un deterioro del material [5]. EL efecto Staebler-Wronski, es uno de los principales problemas, el cual se manifiesta como un decaimiento de la conductividad después de la exposición a la luz. Este fenómeno fue reportado por Staebler y Wronski en 1976; por lo que este efecto se conoce con el nombre de sus descubridores. En la figura 1.1 se muestra este efecto, donde se aprecia el decaimiento de la conductividad después de algunas horas de exposición a la luz en una celda solar fabricada de a-Si:H a partir de silano como gas precursor de silicio^[13,14]. El experimento consiste en realizar mediciones de conductividad en obscuridad, después en iluminación durante tiempos prolongados y finalmente en obscuridad nuevamente, para determinar la disminución de la conductividad en obscuridad después de la exposición a la luz.

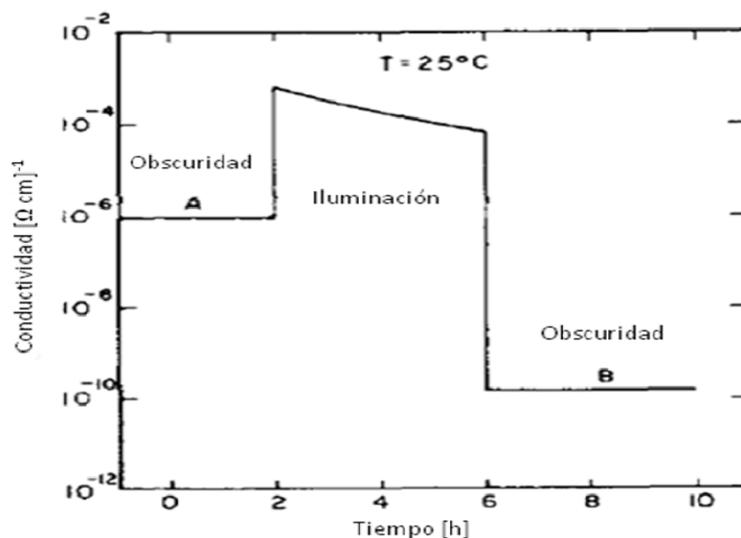


Figura 1.1 Efecto Staebler-Wronski^[13-14].

La degradación puede estar provocada por acumulación de defectos dentro del material los cuales pueden ser de tres tipos:

- Blandos: Relacionados a pequeñas imperfecciones como esfuerzos residuales.
- Estables: Huecos, impurezas.
- Duros: Enlaces no saturados.

Los defectos llamados duros, hacen referencia a enlaces no saturados. El silicio tiene valencia 4, es decir que puede formar 4 enlaces; pero durante el crecimiento de la película puede formar menos de 4 enlaces, a esto se le conoce como enlaces no saturados. En la figura 1.3 se muestra un esquema de un enlace insaturado^[15].

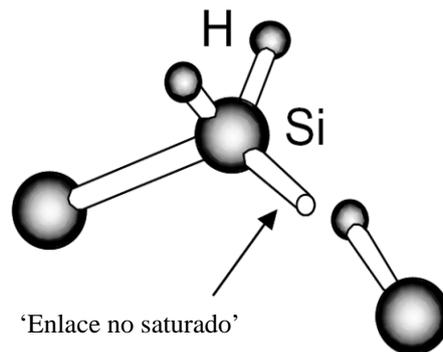


Figura 1.2. Esquema de enlace no saturado en a-Si:H^[15]

La figura 1.3a muestra un modelo, obtenido por simulación, del a-Si:H, desarrollado por *Biswas et al*^[16,17]. Muestra en gris átomos de silicio en una estructura amorfa, y en blanco átomos de hidrógeno; donde estos átomos de hidrógeno completan los cuatro enlaces que el silicio puede formar. En la figura 1.3a se muestra una fase denominada: 'clustered', la cual presenta dos átomos de hidrógeno para completar los enlaces del silicio y otra fase denominada: 'isolated'. Esta última es la responsable de los enlaces no saturados; al

calentarse la muestra el hidrógeno de la fase 'isolated' sale de esta fase, dejando un 'enlace no saturado'.

La figura 1.3b muestra como aumenta la densidad de defectos con el aumento de hidrógeno.

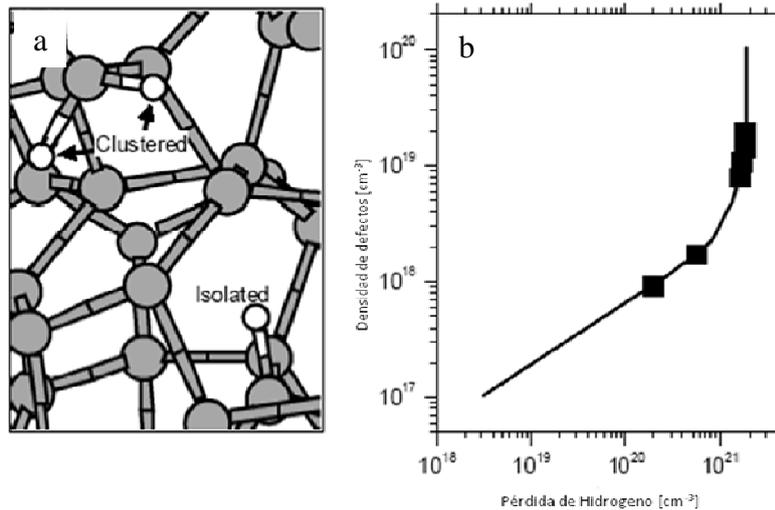


Figura 1.3. a) Simulación de a-Si:H con enlaces de hidrógeno^[16]. b) Variación de defectos en a-Si:H en función de la cantidad de hidrogeno^[18,19].

Una forma de mejorar las propiedades del a-Si:H es incluir dentro de la matriz amorfa, micro y nanocristales de silicio. La incorporación de micro y nanopartículas de diferentes tamaños dentro de la película, produce un nuevo material llamado silicio polimorfo que tiene un coeficiente de absorción similar al del silicio amorfo, pero con mejores propiedades de transporte. Esta mejoría se atribuye a una mejor organización del material y a una disminución de la densidad de defectos ^[1-3,6, 21-22].

El silicio polimorfo hidrogenado (pm-Si) es una película nanoestructurada conformada por pequeñas fracciones de partículas de silicio cristalino y/o nano cristalino, cuyos tamaños varían desde algunos nanómetros hasta algunos

micrómetros, embebida en una matriz de silicio amorfo. Este material se produce bajo condiciones cercanas a la de formación de polvos ^[1-3,6, 21-22].

La incorporación de nanopartículas de silicio cristalino dentro de la matriz de a-Si:H, produce una estructura más relajada, con baja concentración de hidrógeno en forma de Si-H y Si-H₂, y nuevas formas de enlace de hidrógeno Si_mH_n, mejorando el transporte de huecos^[1,3].

El pm-Si en dependencia de su estructura interna puede poseer una mayor banda prohibida, (limitando la eficiencia en una celda solar estándar), pero esto puede ser una ventaja en celdas de uniones triples o multicapas, cuando este material se utiliza en la parte superior de la unión como “capa ventana”, donde la estabilidad y la velocidad de recombinación es un problema, como sucede con el a-Si:H; el cual se degrada fácilmente con la exposición a la luz solar ^[22-23].

Los parámetros del proceso PECVD como: temperatura de depósito, presión total de la cámara, la velocidad de crecimiento, concentración de gases precursores (SiH₂Cl₂, SiH₄, SiF₄), dilución en hidrógeno, en helio, temperatura del sustrato, potencia de la fuente de RF, y los postratamientos (tratamientos térmicos, tratamientos con plasmas de hidrógeno o helio), entre otros, son factores muy importantes en la generación y producción de nanopartículas embebidas dentro la matriz de silicio amorfo.

Los parámetros que actualmente se estudian y que se reportan en la literatura, los cuales presentan un alto impacto en la formación y crecimiento de las nanopartículas dentro de la matriz amorfa, son: temperatura de depósito, concentración del gas precursor (SiH₄ el más usado), concentración de

hidrógeno [H₂] y/o concentración de helio [He], distancia entre electrodos, presión total de la cámara y la potencia ^[1-5,20-24].

De estos factores dependen la cantidad, tamaño promedio o distribución de tamaño de las nanocristales de silicio y la velocidad de crecimiento de la película; siendo este último uno de los parámetros importantes en el estudio de este material para su uso industrial donde este parámetro se hace crítico.

El aumento en la velocidad de depósito, puede ser causado por un aumento en la concentración de radicales (H, H₂, Si-H, Si-H₂, Si-H₃, etc) en la fase gaseosa. Al aumentar la presión se aumenta el tiempo de residencia de dichos radicales sobre el sustrato, facilitando la formación de aglomerados nanocristalinos de silicio. De esta forma se obtienen mayores velocidades de crecimiento.

Otro factor importante que contribuye a la formación de nanocúmulos sobre el sustrato, es la disminución del camino libre medio al aumentar la presión de la cámara. Al mismo tiempo, con el aumento de la presión, el hidrógeno se consume en reacciones secundarias en fase gaseosa, reduciendo el ataque por hidrógeno, aumentando de esta forma la velocidad de depósito y el crecimiento de cristales.

El aumentar la presión conlleva a que el gas sea más reactivo, intensificando las colisiones entre radicales, lo que produce polvos sobre la superficie disminuyendo la calidad superficial de la película ^[1-4]. Al aumentar la presión se adicionan nanocristales de silicio de la fase gaseosa a la película, creándose las condiciones adecuadas para formar pm-Si, y así se produzca la transición de a-Si:H a pm-Si. De lo anterior podemos inferir que la concentración de 'clusters' de Si en la película es una función del contenido de hidrógeno en la cámara durante el crecimiento.

Otra alternativa para aumentar la velocidad de depósito, es usar helio como gas de dilución (favorable tecnológicamente), el cual aumenta drásticamente la velocidad de deposición con respecto al hidrógeno. Por otro lado se ha reportado que han sido encontradas transiciones de silicio amorfo a silicio cristalino, por PECVD, incrementando la concentración de hidrógeno en la cámara, pero esto a su vez disminuye drásticamente la velocidad de crecimiento del material por efectos de dilución de los gases precursores^[25].

Para determinar las propiedades y características de las películas de silicio polimorfo hidrogenado, se usan diferentes métodos y técnicas experimentales, como: Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Fotoluminiscencia (PL), espectroscopia UV-Visible (UV-Vis), perfilometría, espectroscopias Raman, microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), medidas eléctricas (conductividad y fotoconductividad).

Con estas técnicas se determinan las características morfológicas y propiedades optoelectrónicas de las películas del silicio polimorfo, como el tamaño y distribución de las nanopartículas de silicio en la matriz, determinación de la banda prohibida (E_g^{op}), determinación del coeficiente de absorción (α), energía de los picos de emisión de PL, conductividad eléctrica, etc.

Utilizando FTIR podemos determinar los tipos de enlaces presentes (Si-H, Si-H₂, Si-H₃, Si_m-H_n, Si-O, Si-OH y Si-Si), los cuales se relacionan con la estructura de la película y la química superficial de los nanocristales (enlaces presentes en la superficie de éstos).

Los modos de vibración de los diferentes enlaces Si-H se presentan a números de onda específicos, y los corrimientos de estas bandas están íntimamente

relacionados con la formación de nanoestructuras; los cuales se reportan en la literatura ^[26]. La tabla 1.1 muestra algunos modos de vibración fundamentales, para enlaces Si-Si, Si-H, Si-Cl, y Si-O.

Tabla 1.1. Modos de vibración fundamental de algunos tipos de enlaces del silicio ^[26].

| Enlace | Modos vibracionales | Número de onda (IR) [cm^{-1}] |
|--------------------------------|---------------------|--|
| Si-Si | Respiración | 460 |
| Si-Cl | Doblamiento | 527 |
| Si-Cl | Estiramiento | 584 |
| Si-O | Doblamiento | 810 |
| Si-O | Estiramiento | 1040-1100 |
| SiH _n | Estiramiento | 1900-2200 |
| Si _m H _n | Balanceo (Wagging) | 600-650 |

S. B. Li et al ^[10], reporta enlaces de silicio-hidrógeno como: Si-H, Si-H₂, Si₁₀H₁₆, Si₁₄H₂₀, Si₁₈H₂₄, para el pm-Si, preparado a alta presión. S. B. Li reporta que las bandas de absorción se hacen más fuertes con el aumento de la presión total. También atribuye el modo de vibración de balanceo (wagging) correspondiente a enlaces del tipo Si_mH_n, a la presencia de nanocristales en el pm-Si. Este tipo de enlace se encuentra entre 600 y 650 cm^{-1} .

La banda de 2040 cm^{-1} se asocia a uniones de silicio-hidrógeno en la superficie de la matriz amorfa. Estos enlaces son los responsables de la degradación del a-Si:H.

En el silicio polimorfo la banda correspondiente al modo de vibración de estiramiento de los enlaces Si-H (stretching) presenta corrimientos hacia números de onda mayores. Este modo de vibración presenta bandas en:

2000 cm^{-1} , y 2090 cm^{-1} , donde la primera se atribuye a enlaces Si-H, independientes de la radiofrecuencia (RF) muy cercanos al a-Si:H; sugiriendo una matriz similar a la del a-Si:H. La banda asociada a 2090 cm^{-1} es mayor que para el a-Si:H, indicando una mayor fracción de huecos o superficies internas en el pm-Si.

Por otro lado, la fotoluminiscencia (PL), es otra propiedad de las películas de pm-Si, con la que se correlacionan los nanocristales de silicio dentro de la matriz amorfa, y sirve para explicar los fenómenos que suceden dentro de la película. La fotoluminiscencia (PL) está relacionada íntimamente con el número, tamaño, forma y distribución de los nanocristales; estos a su vez dependen de las condiciones de depósito, donde la potencia del plasma es un factor importante ^[27]. Manteniendo constante los flujos, los centros de nucleación aumentan durante el proceso de crecimiento al aumentar la potencia, lo que hace que disminuya el tamaño de los nanocristales. El tamaño de los aglomerados aumenta con la potencia, mientras que el tamaño de los nanocristales, que conforman los aglomerados, disminuye ^[9,28, 29].

La presencia de los nanocristales juega un papel importante en la disminución del desorden estructural. La presencia de defectos puede amortiguar los procesos de recombinación radiativa, se esperaría que un tratamiento posterior con plasma de hidrógeno, ayude a pasivar los enlaces en la vecindad de los nanocristales, reduciendo así la recombinación no radiativa ^[30, 31].

Mossad A ^[32], reporta dos bandas de PL, una entre 1.7-1.75 eV y otra entre 2.2-2.3 eV. La primera presenta un corrimiento al modificar la temperatura de depósito ó la concentración de hidrógeno ^[23]. Al aumentar la concentración de $[\text{H}_2]$ aumenta la banda prohibida y la energía de la emisión de PL (E_{PL}); como

consecuencia del aumento de la energía de PL, hay una relación con la transición entre las dos bandas, y esto a su vez está relacionado con la formación de nanocristales. Basado en esto, propuso que una baja temperatura de depósito y una alta concentración de hidrógeno [H₂], permiten la formación de nanocristales de silicio ^[32].

La intensidad de la PL es sensible a la química en la superficie de los nanocristales de silicio, con respecto a las cantidades de H₂ y O₂ presentes sobre la superficie lo que establece su estado de pasivación ^[32]. La PL cambia drásticamente dependiendo del tratamiento térmico posterior aplicado, sirviendo como pasivadores y oxidantes en las interfaces de los nanocristales. Aumentar la densidad de los enlaces Si-H sobre los nanocristales, aumenta la intensidad de la fotoluminiscencia. Esto se debe a la completa pasivación de las superficies de los nanocristales de silicio. Granos muy pequeños causan un espectro de PL corrido hacia el azul, bajo una densidad fija de granos. Esto soporta la asignación de que el corrimiento de la banda de 1.7 a 1.75 eV se atribuye a granos de tamaño nanométrico, junto con un incremento en la banda prohibida (E_g^{op}) ^[32]. Así las características de esta banda están muy ligadas a los cambios en el tamaño de grano. Este resultado implica contribuciones de efecto de confinamiento cuántico.

Otra de las técnicas importantes es la espectroscopia Raman. Esta técnica permite identificar las transiciones de silicio amorfo a cristalino, incluso es parte de los objetivos fundamentales del trabajo determinar la coexistencia de las tres fases; amorfa, nanocristalina y microcristalina del material en estudio.

Mossad Ati ^[23], estudió las propiedades del silicio nanocristalino obtenido por PECVD. Encontró por espectroscopia Raman que la fase cristalina se presenta a 520 cm^{-1} , la fase amorfa a 480 cm^{-1} , y las transiciones de amorfo a cristalino se presentan en dicho intervalo. Estimó la fracción de volumen cristalino, integrando la intensidad Raman para la componente cristalina y su relación con la intensidad integrada de la fase amorfa así como las componentes que aparecen en el intervalo entre 500 y 519 cm^{-1} .

La aplicación de altas diluciones de hidrógeno, juega un papel importante en el mejoramiento de la cristalinidad a baja temperatura de depósito. Aumentar la concentración de hidrógeno disminuye el tamaño de grano y los enlaces Si-H, mientras que la fracción de volumen cristalino aumenta. La intensidad de la PL es sensible a la concentración de hidrógeno $[\text{H}_2]$ y a la temperatura de depósito. La PL, debida a los nanocristales de silicio (nc-Si), no depende únicamente del tamaño y densidad de éstos sino también del estado y naturaleza de la pasivación superficial (cantidad de enlaces no saturados en la interfase matriz-nanocristal) de los nanocristales ^[23, 33-35].

En nuestro caso un factor importante es reemplazar enlaces de Si-H por enlaces Si-Cl, los cuales son enlaces más estables, desde el punto de vista energético.

Otro factor importante en el crecimiento de las nanopartículas, es el tipo de sustrato (vidrio, cuarzo, silicio cristalino), del cual también va a depender la forma de nucleación de los nanoclusters y su posterior crecimiento. Las características superficiales del sustrato, como rugosidad y química de la superficie, tienen influencia sobre la forma, densidad y tamaño de los clusters de silicio en sus primeros instantes de crecimiento ^[36].

Podemos concluir que el silicio polimorfo hidrogenado (pm-Si:H), es un material de estudio actual, con un gran potencial para aplicaciones fotovoltaicas y otros dispositivos, por sus mejores propiedades opto-electrónicas y estabilidad a la exposición de la luz solar.

Aun son tema de estudio, las propiedades y características de este material a nivel mundial, con el fin de entender procesos como: la fotoluminiscencia (PL) y los factores que influyen en ella, como el confinamiento cuántico, procesos de recombinación radiativa y no radiativa; velocidades de crecimiento de las películas, formación de nanopartículas de silicio dentro de la matriz amorfa, tamaños de grano y cantidad de fracción volumétrica cristalina. Otros factores como dilución de gases (relación hidrógeno a gas precursor) y potencia de RF son muy importantes en la formación de las películas y sus propiedades, y que aun son tema de estudio e investigación.

1.6 Objetivos

1.6.1 General

- ✓ Preparar películas delgadas de silicio polimorfo nanoestructurado con diferentes estructuras internas, utilizando la técnica de Depósito Químico en Fase Vapor Asistido por Plasma (PECVD), usando como precursor de silicio el diclorosilano, diluido en hidrógeno y argón, para su posible aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

1.6.2 Objetivos específicos

- ✓ Determinar las condiciones de proceso adecuadas en la que se produzcan películas de silicio en su fase polimorfa nanoestructurada, para su posible uso en dispositivos fotovoltaicos.
- ✓ Realizar un estudio desde el punto de vista morfológico – estructural de las películas obtenidas bajo diversas condiciones y parámetros de crecimiento.
- ✓ Determinar las propiedades ópticas y eléctricas de las películas obtenidas en su fase polimorfa.

Capítulo II

| | | |
|--------------|---|----------|
| 2. | DEPÓSITO QUÍMICO EN FASE VAPOR ASISTIDO POR PLASMA (PECVD) | 2 |
| 2.1 | DEFINICIÓN | 2 |
| 2.1.1 | CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO CVD..... | 3 |
| 2.1.2 | PROCESO DE CRECIMIENTO | 4 |
| 2.1.3 | MODELOS DE CRECIMIENTO | 4 |
| 2.2 | METODOLOGÍA Y DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE PECVD | 5 |
| 2.2.1 | CARACTERÍSTICAS DE LOS SUSTRATOS UTILIZADOS..... | 8 |
| 2.2.2 | PARÁMETROS QUE SE VARIARON EN LA SÍNTESIS | 8 |
| 2.2.3 | PARÁMETROS QUE SE MANTUVIERON CONSTANTES EN LA SÍNTESIS..... | 8 |

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

2.1 Definición

El crecimiento de las películas se realizó por el proceso de depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés: Chemical Vapor Deposition). Este es un proceso donde una o más especies gaseosas reaccionan químicamente sobre una superficie sólida (sustrato) y uno de los productos es un material en fase sólida. Las reacciones químicas pueden iniciarse por activación térmica o radiación de alta frecuencia o asistida por plasma, entre otras.

En nuestro caso se utilizó activación asistida por plasma: Depósito Químico en Fase Vapor Asistido por Plasma más conocido como PECVD (por sus siglas en Inglés Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition); esta es una técnica en la que se utiliza energía eléctrica en lugar de energía térmica, para iniciar reacciones homogéneas para la producción de especies químicamente activas (iones y radicales) que pueden participar en reacciones heterogéneas, que a su vez conduzcan a la formación de la capa sobre un sustrato. Una importante ventaja del PECVD, es que los procesos ocurren a muy bajas temperaturas y pueden utilizarse sustratos que no soportan altas temperaturas ^[37].

2.1.1 Características del proceso CVD

Los estudios sobre los procesos CVD han demostrado la existencia de una capa gaseosa sobre la superficie en crecimiento. Dicha capa, denominada capa límite, no se renueva por la circulación general de los gases y presenta diferentes espesores según las condiciones del proceso. La transferencia de masa entre la fase gaseosa y la capa en crecimiento se realiza por difusión a través de dicha capa límite. En la figura 2.1 se muestra los fenómenos y parámetros que intervienen durante el crecimiento de la película por el proceso CVD [37].

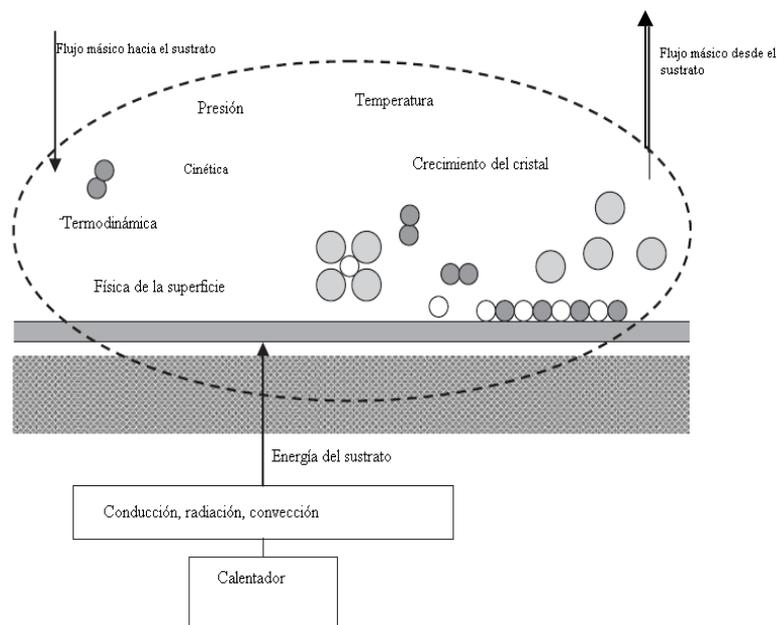


Figura 2.1 Esquema del proceso de crecimiento y parámetros en CVD [37].

2.1.2 Proceso de crecimiento

- a) Especie gaseosa que libera el material que conformará la capa.
- b) Reacción química que tiene lugar sobre ó próxima a la superficie del sustrato.
- c) Condiciones de crecimiento (presión, temperatura, flujos, etc.).
- d) Creación de un depósito adherente donde todas las especies, excepto el producto deseado, son volátiles a la temperatura del proceso para asegurar la pureza del mismo.

Los núcleos de crecimiento pueden estar constituidos bien sea por átomos individuales o bien por pequeñas agrupaciones de átomos. Para unas condiciones dadas de depósito (temperatura, presión de los gases en la cámara etc.), los factores más importantes que controlan la cinética de formación de los núcleos son la naturaleza del precursor, el estado de la superficie y las energías de adsorción a la superficie y de cohesión o enlace entre ellos. De ahí que el cálculo teórico del tamaño y de la densidad de núcleos que se forman en la superficie del sustrato sea extremadamente complejo.

2.1.3 Modelos de crecimiento

Existen tres modelos básicos de nucleación según sean los valores relativos de las energías de adsorción (E_{ads}) y de enlace (E_{enl}) entre los átomos que forman la capa.

En la figura 2.2 se muestran los tres modelos de crecimiento que se pueden dar en un proceso CVD^[38-40].

- a) El modelo de Volmer-Weber, que consiste en un crecimiento por islas.
- b) El modelo de Frank- Van der Merwe, que consiste en un crecimiento por capas. (crecimiento ideal)
- c) El modelo de Stranski-Krastanov, que consiste en una mezcla de los dos anteriores; es decir se produce un crecimiento por islas y capas.

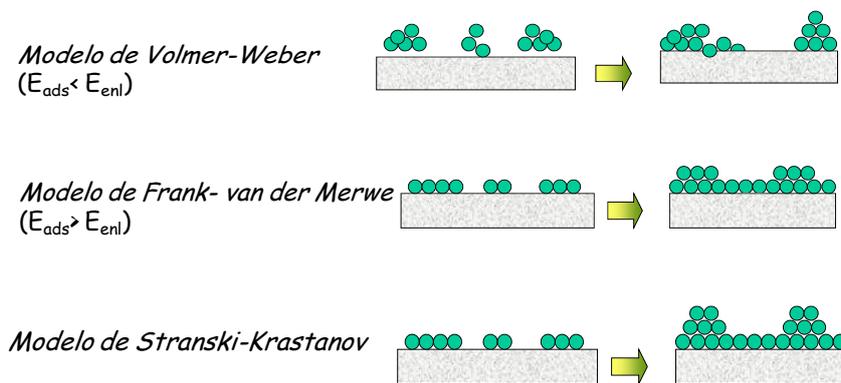


Figura 2.2 Modelos de crecimiento de películas delgadas por CVD [38-40]

2.2 Metodología y descripción del sistema de PECVD

Las películas fueron preparadas usando un sistema de PECVD capacitivo, con placas paralelas de 150 cm² de área y 1.5cm de separación entre electrodos, activado por una radiofrecuencia de 13.56 MHz. En la figura 2.3 (fotografía) se muestra un esquema general de sistema utilizado.

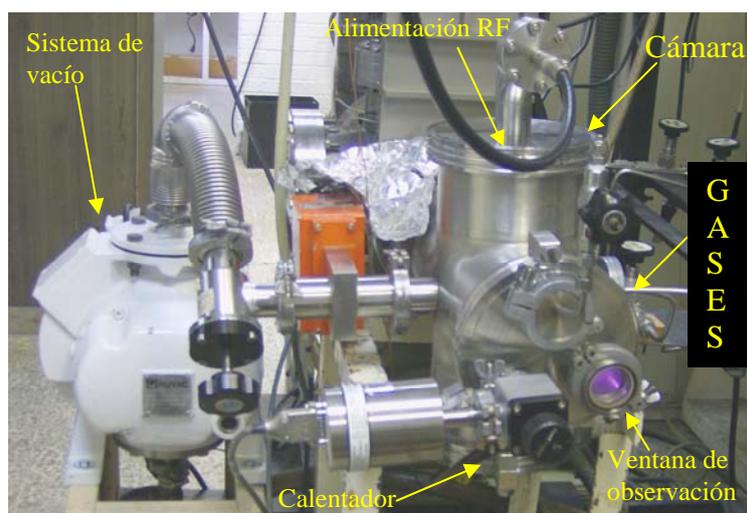


Figura 2.3 Sistema PECVD utilizado en el crecimiento de las películas

Las películas fueron crecidas sobre diferentes tipos de sustratos, se depositaron sobre NaCl monocristalino; para análisis de microscopía electrónica de alta resolución, silicio monocristalino (100) de alta resistividad para análisis de espectroscopia infrarroja y estudios de luminiscencia y sobre cuarzo para estudios de UV-visible; además de otros tipos de caracterización como: Raman, elipsometría espectroscópica y medidas eléctricas.

Los sustratos de silicio y cuarzo fueron sometidos a un procedimiento estándar de limpieza. En la figura 2.4 se muestra el procedimiento utilizado para la limpieza de los sustratos.

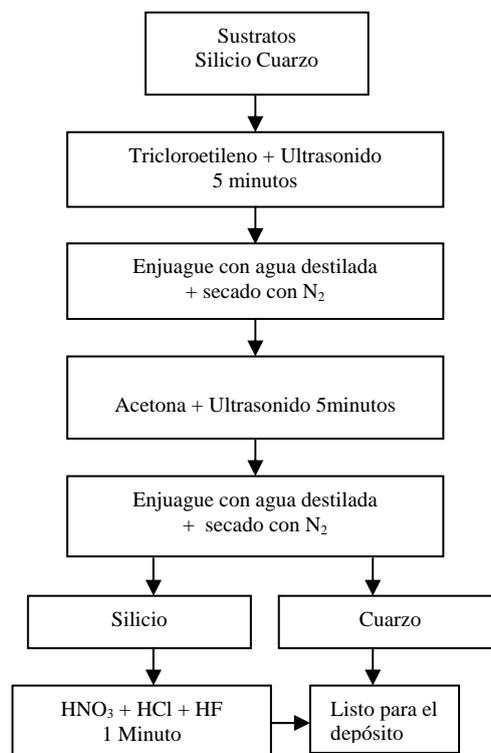


Figura 2.4 Diagrama de flujo, método de limpieza de los sustratos.

Después de la limpieza anterior, los sustratos se encuentran listos para realizar el respectivo depósito.

En la figura 2.5 se muestra el esquema del sistema PECVD utilizado en la síntesis de las películas. El sistema es alimentado por una fuente de radiofrecuencia de 13.56 MHz. Se realiza un pre-vacío a través de una bomba mecánica, ésta a su vez es respaldada por una bomba de apoyo de vacío intermedio, para después producir alto vacío ($\approx 10^{-6}$ Torr), a través de una bomba turbo-molecular, con el fin de disminuir la contaminación por oxígeno y otras impurezas.

Los gases utilizados en la síntesis de las películas en este trabajo fueron: diclorosilano (SiH_2Cl_2); como precursor de silicio; hidrógeno (H_2) y argón (Ar) como gases diluyentes. Todos los gases utilizados fueron de ultra alta pureza; es decir, 99.999% de pureza.

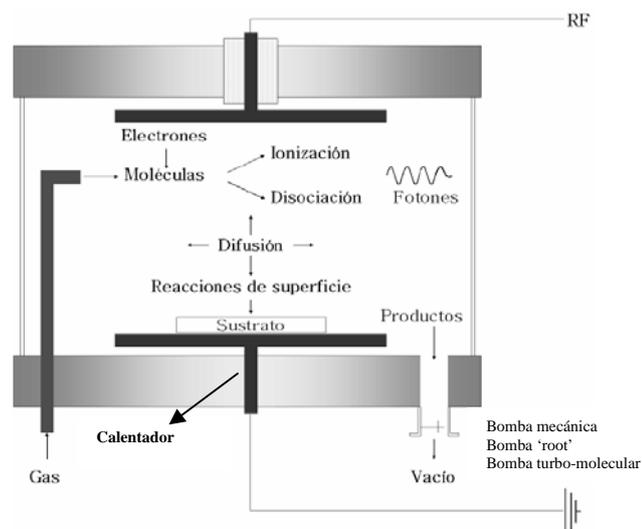


Figura 2.5 Esquema del sistema PECVD utilizado en la fabricación de las muestras.

En la fabricación de las muestras se modificó la presión de la cámara, el flujo de diclorosilano, el flujo de hidrógeno, mientras se mantuvo constante la temperatura, el flujo de argón (50sccm) y el tiempo de depósito (30 minutos).

2.3 Síntesis de las películas (muestras obtenidas)

Para la síntesis de las películas se seleccionó como gas precursor de silicio, el diclorosilano, tomando como referencia estudios anteriores, donde se han obtenido muy buenos resultados con el uso de este gas para el crecimiento de películas de nitruro de silicio con inclusiones de nanocristales ^[41-43].

Se utilizó hidrógeno, con el fin de producir cristalización, y obtener nanocristales de silicio dentro de la matriz amorfa.

2.2.1 Características de los sustratos utilizados

1. Silicio monocristalino (100), con una resistividad de 200 Ω -cm. Dimensiones ~1cm x1cm.
2. Cuarzo. Dimensiones ~1cm x1cm.
3. Cloruro de sodio monocristalino (100). Dimensiones ~0.5cm x 0.5cm (aproximadamente).
- 4.

2.2.2 Parámetros que se variaron en la síntesis

1. Potencia del plasma.
2. Flujo de diclorosilano
3. Flujo de hidrógeno
4. Presión de la cámara

2.2.3 Parámetros que se mantuvieron constantes en la síntesis

1. Tiempo de crecimiento : 30minutos
2. Flujo de Argón : 50sccm
3. Temperatura del sustrato : 200°C

La presión total de la cámara se varió en una primera aproximación para determinar el mejor valor para esta variable, por lo que se hicieron corridas a

250mT y 500mT, con el fin de escoger el mejor valor para esta variable. Las primeras muestras obtenidas fueron sometidas a un tratamiento térmico; que consistió en calentar la muestra a 1050°C durante una hora, en una atmósfera de nitrógeno, para evitar oxidación de la película.

Después de realizar algunas caracterizaciones como: fotoluminiscencia, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y Raman, se determinó que el tratamiento térmico no era necesario, y al mismo tiempo se escogió 250mT como la presión de la cámara para la síntesis de las películas pues nos otorgaba, una velocidad de crecimiento razonable sin crear un exceso de cristalización y con películas más compacta y sin procesos de oxidación.

En la figura 2.6 se muestra el espectro Raman para una muestra tal cual fue crecida y después de ser tratada térmicamente a 1050°C durante una hora. Como se puede apreciar después del tratamiento térmico la muestra se vuelve totalmente policristalina lo cual no es el objetivo de nuestro trabajo, mientras que en la muestra sin tratamiento térmico se observan claramente las tres fases presentes, amorfa (480 cm^{-1}), nanocristalina ($490\text{ a }519.6\text{ cm}^{-1}$) y microcristalina (520 cm^{-1}).

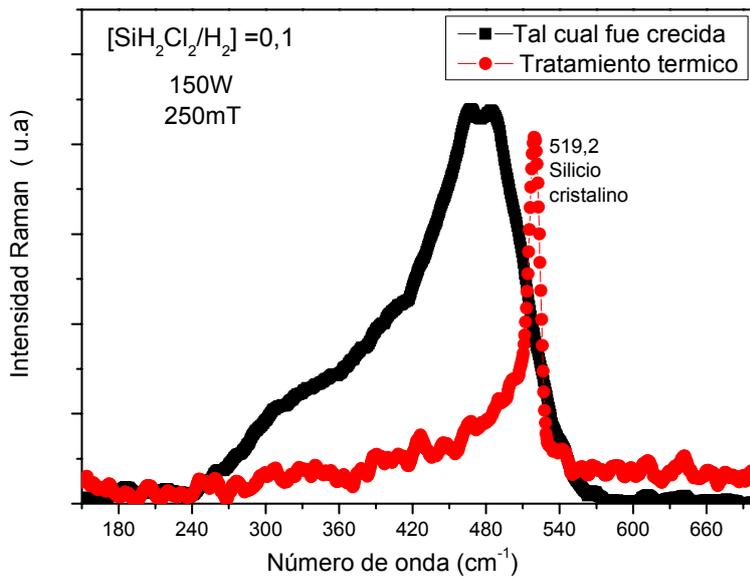


Fig. 2.6 Caracterización por espectroscopia Raman de muestras con y sin tratamiento térmico.

La tabla 2.1 muestra un resumen de las películas sintetizadas con los mejores resultados en el desarrollo de esta tesis, y las condiciones de proceso establecidas para el crecimiento de dichas películas. Es importante recalcar que durante todo el trabajo de tesis se realizaron más de 50 crecimientos con sus respectivas caracterizaciones.

De ahora en adelante denominaremos R , a la relación entre flujos de diclorosilano (SiH_2Cl_2) e hidrógeno (H_2) $R = \frac{[SiH_2Cl_2]}{[H_2]}$; donde $[SiH_2Cl_2]$ hace

referencia al flujo de diclorosilano y $[H_2]$ al flujo de hidrógeno. Los flujos están dados en sccm (por sus siglas en inglés: standard cubic centimeter per minute).

Las condiciones de crecimiento fueron 200°C, 250mT de presión total de la cámara y 30 minutos de crecimiento.

Tabla 2.1. Muestras sintetizadas y parámetros de crecimiento

| Potencia plasma [W] | Flujo hidrógeno [sccm] | Flujo SiH ₂ Cl ₂ [sccm] | R |
|---------------------------|------------------------------|---|--|
| | | | [SiH ₂ Cl ₂ / H ₂] |
| 10 | 50 | 2,5 | 0,05 |
| 25 | | | |
| 10 | | 5 | 0,10 |
| 25 | | | |
| 50 | | 2,5 | 0,05 |
| 100 | | | |
| 150 | | 5 | 0,10 |
| 50 | | | |
| 100 | | | |
| 150 | | | |

Capítulo III

| | |
|--|-----------|
| 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN | 2 |
| 3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM) | 2 |
| 3.1.1 EQUIPO UTILIZADO | 4 |
| 3.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) | 5 |
| 3.2.1 TIPOS DE MEDIDAS EN INFRARROJO | 8 |
| 3.2.2 MODOS DE VIBRACIÓN DE LAS MOLÉCULAS DETERMINADOS POR IR | 8 |
| 3.2.3 EQUIPO UTILIZADO | 10 |
| 3.2.4 VENTAJAS DE FT-IR SOBRE LA TÉCNICA DE BARRIDO CONVENCIONAL: | 11 |
| 3.3 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS) | 11 |
| 3.3.1 TRANSMISIÓN/ABSORCIÓN | 13 |
| 3.3.2 EQUIPO UTILIZADO | 15 |
| 3.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN | 16 |
| 3.4.1 EQUIPO UTILIZADO | 19 |
| 3.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA (PHOTOLUMINISCENCE, PL) | 19 |
| 3.5.1 EQUIPO UTILIZADO | 21 |
| 3.6 ELIPSOMETRÍA ESPECTROSCÓPICA | 22 |
| 3.6.1 EQUIPO UTILIZADO | 26 |
| 3.7 MEDIDAS ELÉCTRICAS | 27 |
| 3.7.1 RESISTIVIDAD | 27 |
| 3.7.2 FOTOCONDUCTIVIDAD | 28 |
| 3.7.3 EQUIPO UTILIZADO | 32 |

3. Técnicas de caracterización

3.1 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

El principio físico de funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión es el mismo que el del microscopio óptico, con la diferencia de que el microscopio electrónico utiliza electrones en vez de radiación visible y lentes electromagnéticas en lugar de lentes convencionales de vidrio ó cuarzo.

El microscopio electrónico, funciona con un haz de electrones generados por un cañón electrónico, acelerados por un alto voltaje y enfocados por medio de **lentes** magnéticas. Los electrones atraviesan la muestra y la amplificación se produce por un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una placa fotográfica o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones. Las imágenes en un microscopio electrónico sólo se pueden ver en blanco y negro, puesto que no utiliza radiación visible, pero estas imágenes pueden ser modificadas con programas para edición de fotografía ^[44].

La figura 3.1 muestra un esquema del funcionamiento de un microscopio, el cual consiste en la ubicación de dos lentes, una llamada lente objetivo; porque se encuentra cerca al objeto, y la otra llamada lente ocular; porque se encuentra cerca al ojo.

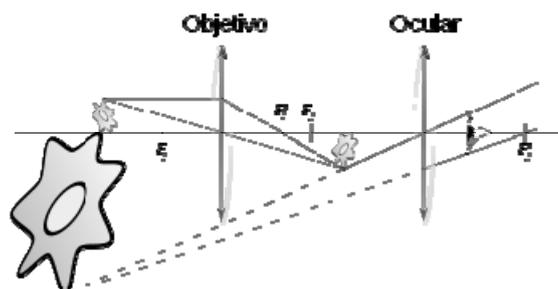


Figura 3.1. Principio físico de funcionamiento de un microscopio (óptico o electrónico transmisión).

La resolución de los microscopios ópticos está restringida por un fenómeno llamado **difracción** que, dependiendo de la **apertura numérica** (A_N) del sistema óptico y la **longitud de onda** de la **luz** utilizada (λ), establece un límite definido como la **resolución óptica** (δ). Suponiendo que las aberraciones ópticas fueran despreciables, la resolución sería:

$$\delta = \frac{\lambda}{2 * A_{/N}}. \quad \text{Ec (1)}$$

Normalmente, se supone una longitud de onda de **550 nm**, correspondiente a la luz **verde**. Si el medio es el **aire**, la apertura numérica (A_N) máxima es de 0.95 y en el caso del aceite de hasta 1.5. Ello implica que incluso el mejor microscopio óptico está limitado a una resolución aproximada de 0.2 **micrómetros**.

Para un microscopio electrónico de transmisión, la única diferencia es la fuente de iluminación, éste usa electrones y éstos tienen una longitud de onda muchísimo más pequeña, del orden de $2.5 \times 10^{-12} \text{m}$ ó 0.025\AA de valor nominal. En un microscopio electrónico los electrones se producen generalmente en un filamento, normalmente de tungsteno, parecido al de una bombilla, mediante un proceso conocido como **emisión termoiónica** o bien mediante **emisión de campo**. Los electrones emitidos se aceleran y con ayuda de un **potencial eléctrico** se enfocan mediante lentes **electromagnéticas**.

La longitud de onda del electrón se obtiene igualando la ecuación de D`Broglie a la energía cinética de un electrón. Debe introducirse una corrección relativista adicional, ya que los electrones en un equipo HRTEM alcanzan velocidades próximas a la de la luz (hasta un 70 % de C).

$$\lambda_e \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0E(1 + \frac{E}{2m_0c^2})}} \quad \text{Ec (2)}$$

Con esto se obtiene una resolución del orden de décimas de nanómetros en el microscopio electrónico de transmisión. La figura 3.2 muestra un microscopio electrónico de transmisión. A) Una fotografía del microscopio y B) corte transversal que muestra sus componentes principales.

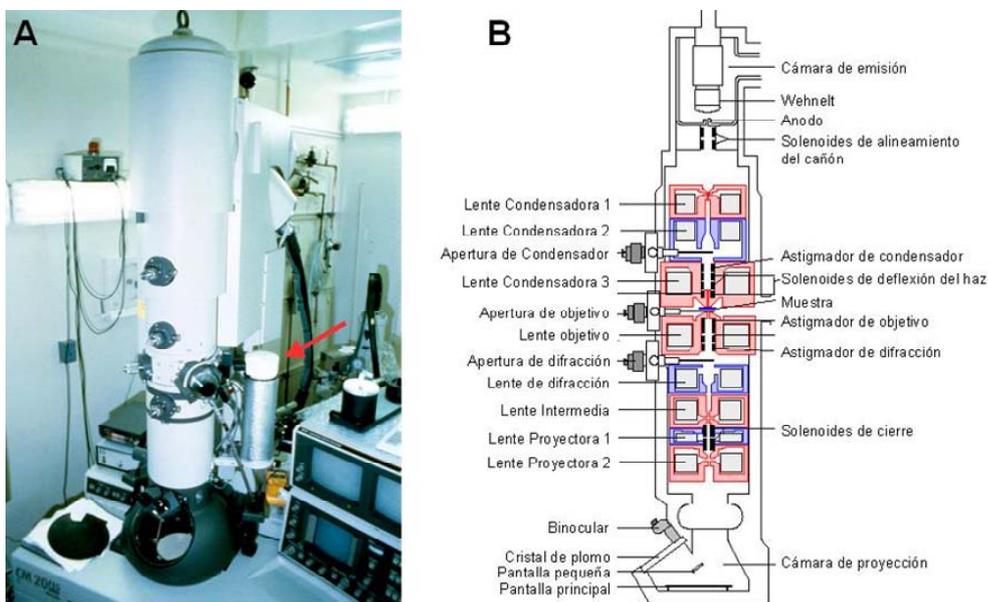


Figura 3.2. Microscopio electrónico de transmisión.(Laboratorio de Microscopia del CIQA-Saltillo)

3.1.1 Equipo utilizado

Se utilizó un microscopio TITAN-300 kV con filamento de emisión de campo el cual tiene lentes simétricas tipo S-TWIN ($C_s = 1.3 \text{ mm}$). Las imágenes fueron obtenidas en el foco de Scherzer y registradas simultáneamente con una cámara CCD (por sus siglas en inglés: Charge Coupled Device). El microscopio alcanza un aumento nominal de 40.000.000X. En el modo de campo oscuro el detector permite obtener imágenes en contraste Z con una resolución nominal

de 0.17nm. El análisis de las imágenes se hizo con el software Gatan DigitalMicrograph™.

3.2 Espectroscopía Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopía infrarrojo mide la frecuencia de vibración de un enlace en una molécula. Se caracteriza por su número de onda, ν (cm^{-1}), relacionada con la longitud de onda, λ (μm), la frecuencia, ϖ (s^{-1}) y la frecuencia angular, ω (s^{-1})

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\varpi}{c} = \frac{\omega}{2\pi c}. \quad \text{Ec (3)}$$

Donde c es la velocidad de la radiación electromagnética en el vacío ($2.99793 \times 10^8 \text{m/s}$).

Cuando la radiación IR, que contiene un amplio rango de frecuencias, pasa a través de una muestra, puede ser representada como un sistema de osciladores con una frecuencia de resonancia ϖ_{oi} . De acuerdo a la regla de Böhr:

$$\Delta E = h \varpi. \quad \text{Ec(4)}$$

Donde ΔE es la diferencia entre la energía del oscilador en el estado excitado y el estado base, ϖ es la frecuencia de los fotones y h es la constante de Planck ($6.626069 \times 10^{-34} \text{J*s}$). Los fotones con frecuencia ϖ_{oi} serán absorbidos y eliminados de la composición inicial, a partir de ahí todas las excitaciones elementales tendrán un único nivel de energía (huella dactilar). De esta forma se puede identificar información microscópica de la muestra, por ejemplo: identidad molecular y conformación intra e intermolecular^[45].

El infrarrojo presenta tres zonas conocidas como infrarrojo cercano, infrarrojo medio e infrarrojo lejano. Cada una de estas zonas se presenta en un intervalo de energía determinado así:

IR cercano: $0.78 < \lambda (\mu\text{m}) < 2.5$

IR medio: $2.5 < \lambda (\mu\text{m}) < 25$

IR lejano: $25 < \lambda (\mu\text{m}) < 50$

En la figura 3.3 se muestra las zonas del infrarrojo.

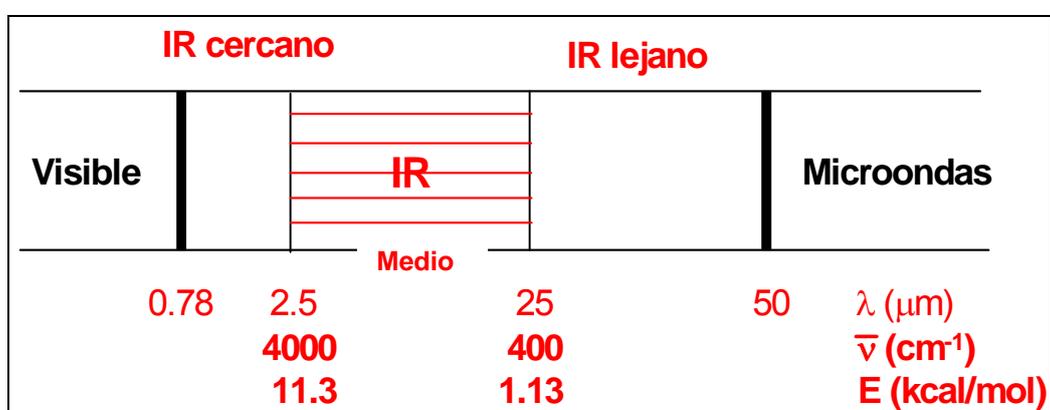


Figura 3.3. Distribución de las zonas del infrarrojo en el espectro electromagnético.

La zona de mayor interés, en el infrarrojo, para la determinación estructural es $2.5 < \lambda (\mu\text{m}) < 25$; es decir la del infrarrojo medio.

Utilizando el modelo del oscilador armónico para representar los enlaces, se demuestra que las bandas en el infrarrojo se producen como consecuencia de transiciones entre niveles de energía en los que el número cuántico vibracional (Δv) cambia en una unidad ($\Delta v \pm 1$); denominada banda fundamental, o en más de una unidad ($\Delta v = \pm 2, \pm 3 \dots$), denominadas sobretonos. Aunque técnicamente son posibles Δv superiores, en la práctica solo se observan estas tres transiciones. Las bandas de absorción aparecen aproximadamente a las frecuencias ν , la banda fundamental, 2ν y 3ν ; los sobretonos. Estos últimos

tienen una menor intensidad que la banda fundamental. Existen otros términos despreciables. También se producen bandas como consecuencia de la interacción de dos vibraciones diferentes así:

$$U_{comb} = n_1 U_1 \pm n_2 U_2 \pm \dots + n_n U_n . \quad \text{Ec (5)}$$

Cada uno de estos modos de vibración está representado por una curva de energía potencial diferente y da lugar a una banda fundamental y sus correspondientes sobretonos. Los modos de vibración que se pueden producir incluyen cambios en la distancia de enlace, conocido como estiramiento (por su nombre en inglés 'stretching') que pueden ser simétricos o asimétricos, y cambios en el ángulo de enlace (bending en inglés) que pueden ser simétricas en el plano o asimétricas en el plano, y simétricas fuera del plano o asimétricas fuera del plano.

En la tabla 3.1 se muestran las diferentes regiones del espectro infrarrojo con sus respectivas vibraciones características.

Tabla 3.1. Regiones del espectro infrarrojo y sus modos de vibración.

| Región | Transición característica | Longitud onda [nm] | Número onda [cm ⁻¹] |
|--------------------------|----------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Infrarrojo cercano (NIR) | Sobretonos y combinaciones | 700-2500 | 14300-4000 |
| Infrarrojo medio (IR) | Vibraciones fundamentales | 2500-5x10 ⁴ | 4000-200 |
| Infrarrojo lejano | Rotaciones | 5x10 ⁴ -10 ⁶ | 200-10 |

3.2.1 Tipos de medidas en infrarrojo

Cuando la radiación incide en la muestra, ésta sufre diferentes fenómenos como: absorción, transmisión y reflexión. La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es menor que la intensidad incidente. Una parte de la intensidad incidente se refleja mientras que la otra parte se absorbe en la muestra. La medida más común en el infrarrojo es la que se basa en la absorción o transmisión de la radiación incidente, aunque también se han desarrollado espectroscopías basadas en el fenómeno de la reflexión, como la técnica de reflectancia total atenuada y la reflectancia difusa, figura 3.4.

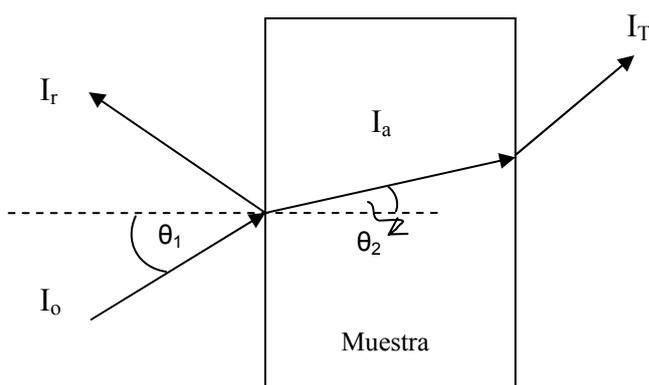


Figura 3.4. Procesos de absorción, transmisión y reflexión en la interacción del infrarrojo con la muestra.

3.2.2 Modos de vibración de las moléculas determinados por IR

Existen diferentes modos de vibración de las moléculas. Por medio de espectroscopía infrarrojo se pueden determinar los tipos de enlaces presentes en un material. Los enlaces de las moléculas poseen energías de vibración específicas, las cuales ya están bien determinadas. Estas energías pueden variar en unos cuantos números de onda, lo que indica variaciones en su ambiente químico, variación en el ángulo de enlace, entre otros. En infrarrojo

solo se observan vibraciones que originan cambios en el momento dipolar de las moléculas ^[45].

A continuación se enuncian algunos de los modos de vibración de las moléculas ^[45-46].

Según la simetría se puede diferenciar entre:

- Vibraciones simétricas: se producen con retención de la simetría molecular
- Vibraciones asimétricas: se producen con pérdida de uno o más elementos de simetría.

Según el modo de vibración:

1. Tensión: varían las distancias de enlace. Movimiento rítmico a lo largo del eje de enlace que provoca un aumento o una disminución de la distancia interatómica (figura 3.5).

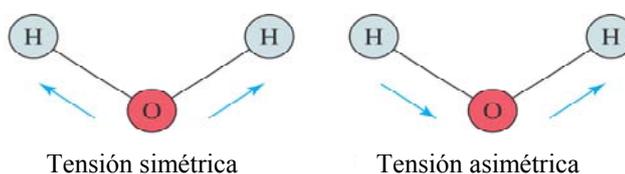


Figura 3.5 Modo de vibración de tensión simétrica y asimétrica.

1. Flexión (o deformación) en el plano (δ) o fuera del plano (γ): Consiste en un cambio en el ángulo de enlace para enlaces con un átomo en común. La cantidad de modos fundamentales de vibración depende del tipo de molécula:

- Molécula no lineal tiene $3n-6$ grados de libertad vibracionales

Ejemplo de molécula no lineal H_2O : Presenta 3 modos fundamentales de vibración, figura 3.6.

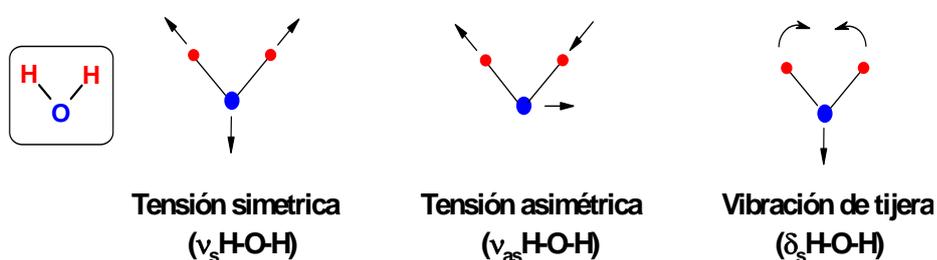


Figura 3.6. Modos fundamentales de vibración de una molécula no lineal.

b) Molécula lineal tiene $3n-5$ grados de libertad vibracionales.

Ejemplo de molécula lineal CO_2 : Presenta 4 modos fundamentales de vibración, figura 3.7.

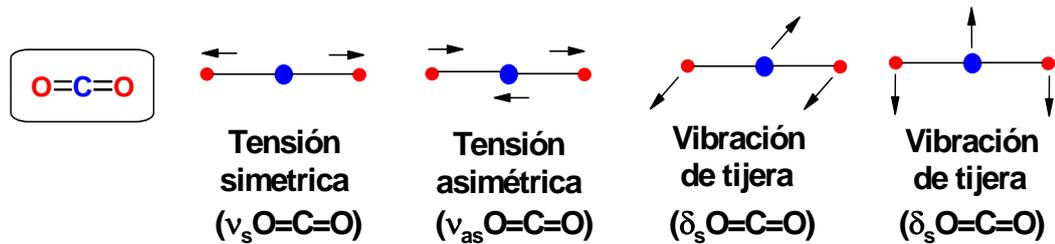


Figura 3.7. Modos fundamentales de vibración de una molécula lineal.

3.2.3 Equipo utilizado

Las mediciones se hicieron en el rango del infrarrojo medio comprendido entre 4000cm^{-1} a 400cm^{-1} , en un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) Nicolet 670 del Instituto de Investigaciones en Materiales.

Esta técnica se ha impuesto como método estándar y ha desplazado del mercado a los aparatos convencionales (de barrido). La luz IR procedente de la fuente luminosa se transforma, con un interferómetro, en un interferograma, (función del tiempo, no de la frecuencia) que después de atravesar la muestra se convierte en un espectro (dominio de frecuencia, no de tiempo) mediante una operación matemática denominada Transformación de Fourier (FT), figura 3.8.

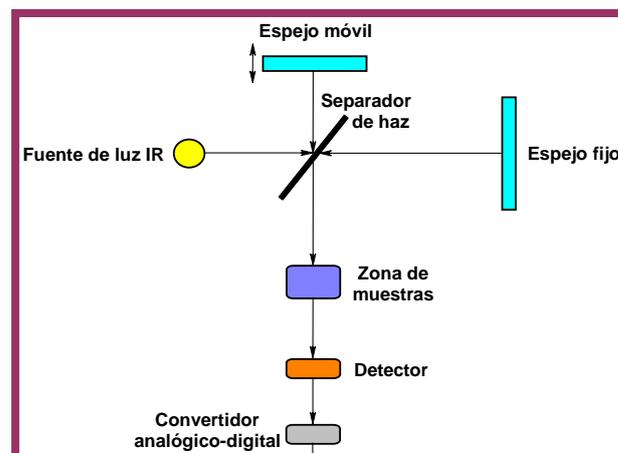


Figura 3.8 Esquema de un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

3.2.4 Ventajas de FT-IR sobre la técnica de barrido convencional:

1. Ahorro de tiempo considerable: como el espectro electromagnético con todas sus longitudes de onda (λ) se registra simultáneamente en el detector, se reduce el tiempo de medida a unos segundos, frente a ≈ 10 minutos de un barrido convencional.
2. Mejor resolución ($\leq 0.001 \text{ cm}^{-1}$) sin pérdida de sensibilidad.
3. Se pueden sumar varios interferogramas eliminándose así absorciones artificiales y mejorando la relación señal/ruido.
4. Útil para muy pequeñas cantidades de muestra.
5. Al igual que otros espectrómetros acoplados a un computador, permite ciertas manipulaciones, por ejemplo: restar el espectro de un compuesto puro del de una mezcla para analizar el resto, restar el disolvente, obtener los valores de las absorciones en ν o λ a voluntad.

3.3 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopía UV-Visible es una técnica basada en la absorción de radiación ultravioleta ó visible por parte de las moléculas de un sólido o líquido.

Esta absorción provoca transiciones electrónicas desde un orbital molecular de menor energía a uno de mayor energía. En el caso de materiales semiconductores, estos niveles corresponden a estados en la banda de valencia (BV) y estados en la banda de conducción (BC) del material.

Esta técnica es muy utilizada para determinar el borde de absorción (banda prohibida) de materiales semiconductores, que para el caso de materiales de banda prohibida directa corresponde a la diferencia entre el mínimo de la banda de conducción (BC) y el máximo de la banda de valencia (BV). Sin embargo, en materiales amorfos existen estados localizados, producidos por el desorden en la red, entre la BC y la BV, por lo que la determinación exacta del valor del ancho de banda prohibida o ancho de banda óptica (E_{op}) es más complicada.

Existen varios métodos para la determinación de la banda prohibida, las más utilizadas para semiconductores amorfos son: ^[41,47, 48].

1. Banda de iso-absorción (E^{04})

Es un valor obtenido empíricamente, definido como la energía en la cual el coeficiente de absorción $\alpha(E)$ alcanza el valor 10^4cm^{-1} .

2. Banda de Tauc: Asume que las reglas de selección se relajan en un semiconductor amorfo y la probabilidad de transiciones ópticas entre la BV y la BC son independientes de la energía en un intervalo limitado y que las densidades de estados en las bandas son funciones parabólicas de la energía. La banda de Tauc se obtiene a partir de la ecuación:

$$\alpha = B \frac{(E - E_{op})^2}{E} . \quad \text{Ec (6)}$$

α es el coeficiente de absorción para una longitud de onda determinada, E_{op} es el ancho de banda óptico del material y B es una constante, llamada pendiente de Tauc, que se relaciona con la distribución de ángulos de los enlaces presentes en el material y es un parámetro estructural^[48].

En general, este método es considerado como la mejor estimación del ancho de banda prohibida en materiales semiconductores amorfos, y en especial los relacionados con silicio.

3.3.1 Transmisión/absorción

El espectro por transmisión determina la intensidad absorbida por la muestra. Esta pérdida de intensidad en la intensidad incidente está relacionada con la concentración de la muestra. La transmitancia T se calcula como la fracción de radiación $\frac{I_0}{I_T}$ transmitida a través de la muestra. La intensidad de absorción se

calcula de la siguiente forma:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I_T}. \quad \text{Ec (7)}$$

La representación de la transmitancia como una función de la longitud de onda λ , o del número de onda ν , es lo que conforma el espectro de la muestra. La relación entre la concentración y la absorbancia esta descrita por la ley de Lambert-Beer^[48].

$$A = \alpha lc. \quad \text{Ec (8)}$$

Donde c es la concentración de la especie absorbente, l el espesor (cm), y α el coeficiente de absorción (cm^{-1}).

En la figura 3.9 se muestran los parámetros que intervienen en el proceso de absorción y/o transmisión de la radiación por una muestra dada.

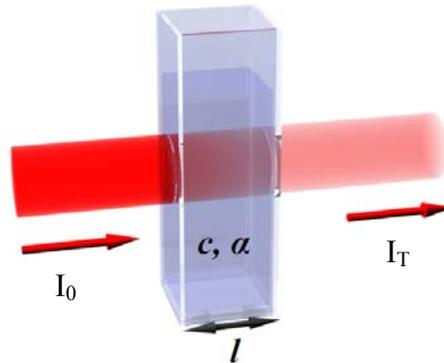


Figura 3.9. Parámetros que intervienen el proceso de absorción y/o transmisión a través de una muestra.

Así la absorción de la radiación por parte de la muestra es proporcional a la longitud del camino óptico, el espesor l de la muestra en cm, la concentración de la especie absorbente (en moles por litro, mol/l) y una constante de proporcionalidad específica de cada muestra, conocida como coeficiente de absorción (α) en cm^{-1} . El coeficiente de absorción está dado por:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{Ec (9)}$$

Donde k es el coeficiente de extinción.

A continuación en la figura 3.10 se muestran los espectros de absorción de los principales semiconductores utilizados para fabricar celdas solares incluyendo al silicio amorfo.

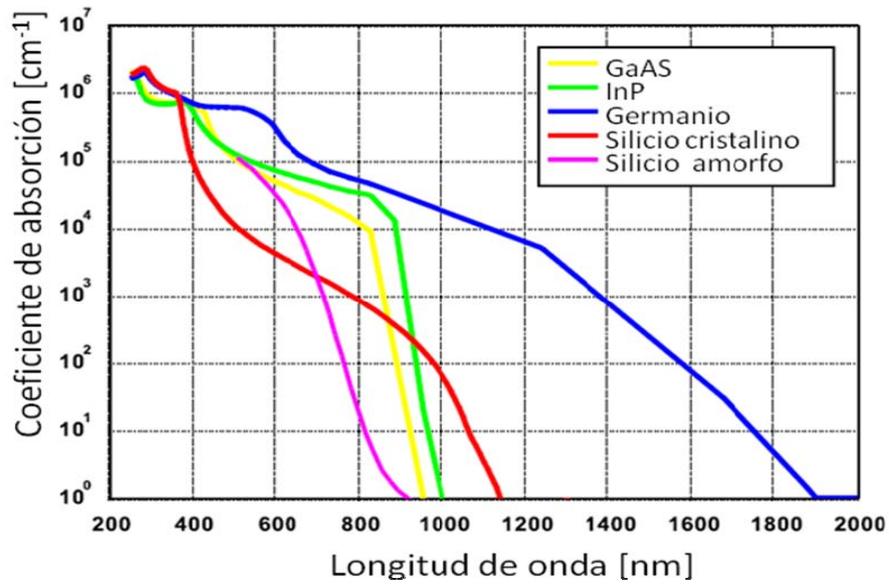


Figura 3.10 Coeficiente de absorción para diferentes semiconductores

3.3.2 Equipo utilizado

El espectrómetro utilizado fue un V630 JASCO.

Las mediciones se hicieron en películas crecidas sobre sustratos de cuarzo referencia 7515-01. Se utilizó como referencia el mismo sustrato de cuarzo, para realizar las respectivas mediciones.

En la figura 3.11 se muestra el equipo utilizado.



Figura 3.11. Espectrómetro UV-Vis. (Laboratorio Dr. Guillermo Santana y Dra. Betsabè Marel Monroy)

3.4 Espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es una técnica que proporciona información química y estructural del material en estudio. Se basa en el examen de la radiación electromagnética dispersada por un material al incidir sobre él un láser monocromático, una pequeña porción de la radiación incidente es dispersada inelásticamente produciendo cambios ligeros de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la radiación incidente^[50-52].

Es una técnica de análisis que no necesita preparación de la muestra, es decir, es una técnica no destructiva.

Los iones enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

La **dispersión Raman** espontánea es típicamente muy débil, y como resultado la principal dificultad de la espectroscopía Raman está en separar la luz débil inelásticamente dispersada, de la intensa luz dispersada de Rayleigh.

Cuando los fotones del haz incidente con energía $h\nu_0$, mucho mayor que la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales de la molécula chocan con ella, la mayor parte atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón por 10^{11} del incidente). Esta dispersión puede ser interpretada así: El fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional o rotacional superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la que es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula. Pueden distinguirse los siguientes casos ^[50-52].

1. Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético y la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh.
2. Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia diferente que la del fotón incidente, se dice que el choque es inelástico; es decir, existe transferencia de energía entre el fotón y la molécula. En este caso pueden presentarse dos fenómenos:

- a. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, que después de saltar al estado excitado, vuelve a un estado base mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes
- b. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor que la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón, esto significa que la molécula antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado, el fotón es dispersado con una frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

En la figura 3.12 se muestran un esquema de los estados energéticos que se presentan en la dispersión Raman.

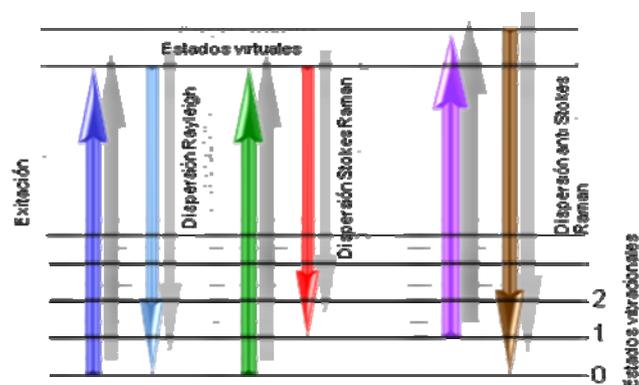


Figura 3.12. Estados energéticos presentes en dispersión Raman.

Cada material tiene un conjunto de valores ν_r característicos de su estructura y de la naturaleza de los enlaces que lo forman. El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica en función del número de onda normalizado ν , al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, y se expresa así:

$$\nu = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}; [cm^{-1}]. \quad \text{Ec (10)}$$

3.4.1 Equipo utilizado

El equipo Raman utilizado fue un T64000 Jobin-Yvon Horiba con triple monocromador usando un objetivo de 100x del departamento de Física de la UAM Iztaspalapa. La fuente de excitación fue la línea 514.5nm de un láser de Ar⁺ Lexcel. Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente en ambiente de aire. Las muestras fueron irradiadas a una potencia de 20mW. El rango de medición fue en el rango entre 10 y 1200cm⁻¹, el tiempo de integración de las mediciones fue de 1 minuto y la señal Raman fue adquirida por un detector CCD enfriado. Este equipo pertenece al Departamento de Física de la Universidad Autónoma Metropolitana de la ciudad de México.

3.5 Espectroscopía de Fotoluminiscencia (Photoluminescence, PL)

La fotoluminiscencia (PL-*Photoluminescence*) es el proceso de emisión de luz que se observa en un material después de haber absorbido fotones de mayor energía. La generación de luz por luminiscencia está íntimamente ligada a los mecanismos de relajación inherentes al material de estudio. En la Figura 3.13

se muestra una representación esquemática de un proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor de banda directa. Los fotones de excitación provienen de una fuente luminosa, generalmente un láser o lámpara. Los fotones producen electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Para que esto sea posible, la energía de los fotones de excitación debe ser mayor a la banda prohibida (E_g) del semiconductor estudiado. Los electrones inicialmente son llevados a un estado superior en la banda de conducción y casi inmediatamente pierden energía emitiendo fonones de una determinada energía y momento que satisfacen las leyes de conservación ^[41].

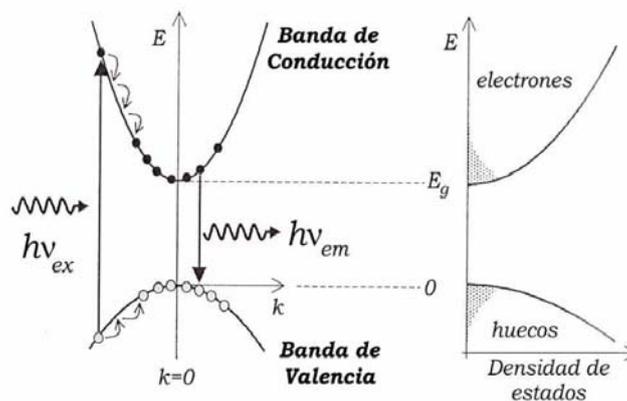


Figura 3.13. Esquema correspondiente a un proceso de fotoluminiscencia en un Semiconductor de Ancho de Banda prohibida directa ^[41].

Este proceso ocurre muy rápidamente en un sólido ($\sim 10^{-13}$ s) en comparación con los tiempos de recombinación radiativa ($\sim 10^{-9}$ s), hasta que los electrones alcanzan el mínimo en la banda de conducción (BC) ^[51]. El proceso inverso ocurre con los huecos en la banda de valencia (BV). El electrón sólo puede pasar de la BC a la BV emitiendo un fotón cuando existe un estado desocupado en la banda de valencia. Ésto produce distribuciones térmicas de electrones y huecos en los bordes de las bandas lo cual induce una distribución de energías de emisión alrededor de E_g . Sin embargo, el proceso de

recombinación de electrones y huecos puede involucrar también estados discretos en medio de la banda prohibida introducidos por defectos y/o la emisión de fonones o electrones Auger.

3.5.1 Equipo utilizado

El dispositivo experimental que se utiliza para la espectroscopía de fotoluminiscencia está esquematizado en la Figura 3.14.

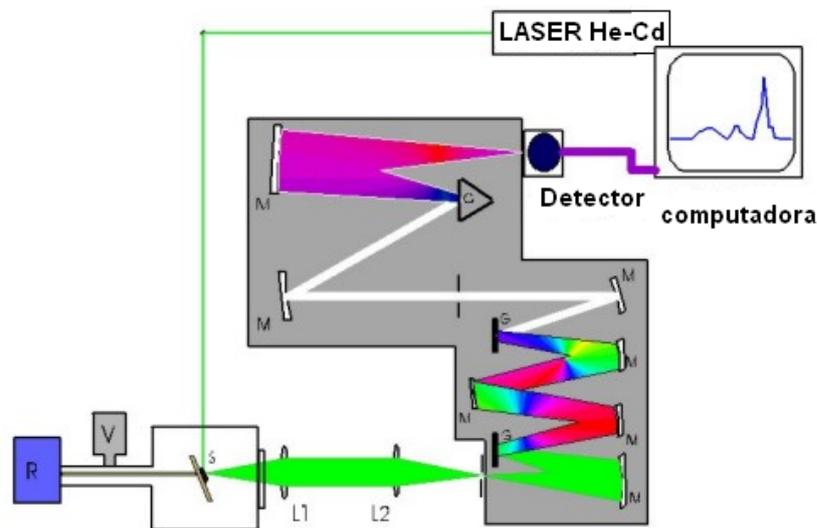


Figura 3.14 esquema del sistema de fotoluminiscencia.

La muestra es iluminada por un láser o lámpara intensa. La energía de excitación debe ser superior a E_g para que ocurra la absorción y luego la fotoemisión. La luminiscencia se produce a menor energía y en todas direcciones. Una porción de la luz emitida se enfoca mediante un sistema de lentes hacia la entrada de un espectrómetro.

El espectro se registra midiendo la intensidad emitida en cada longitud de onda con un detector que generalmente consiste en un tubo fotomultiplicador.

La fuente de excitación fue un láser He-Cd, con una potencia de excitación de 20mW, y con una longitud de onda de excitación de 325nm. La radiación

emitida por la muestra se enfocó con una lente condensadora y se introdujo a través de una fibra óptica hacia la entrada de un espectrofluorómetro (FLUOROMAX). Todos los espectros son corregidos automáticamente para eliminar las contribuciones atribuidas al dispositivo de medición.

3.6 Elipsometría Espectroscópica

La Elipsometría espectroscópica es una técnica que determina el cambio en el estado de polarización de la luz reflejada de la muestra. Es una técnica usada para caracterización de películas delgadas. Con esta técnica se pueden obtener propiedades ópticas del material, como son índice de refracción, coeficiente de extinción, ancho de banda prohibida ó ancho de banda óptica y la constante dieléctrica. También se pueden obtener modelos estructurales de las películas con sus respectivos espesores y rugosidad.

La Elipsometría Espectroscópica mide el cambio de polarización de la luz reflejada de la muestra en términos de dos parámetros: Delta (Δ) y Psi (Ψ); estos valores están relacionados con los coeficientes de reflexión de la luz polarizada p y s . El plano de incidencia de la luz es el plano que contiene la normal a la superficie de la muestra y la dirección de la luz incidente.

El plano s es perpendicular al plano de incidencia y el plano p es paralelo al plano de incidencia. En la figura 3.15 se muestra un esquema de dichos planos

[54-55]

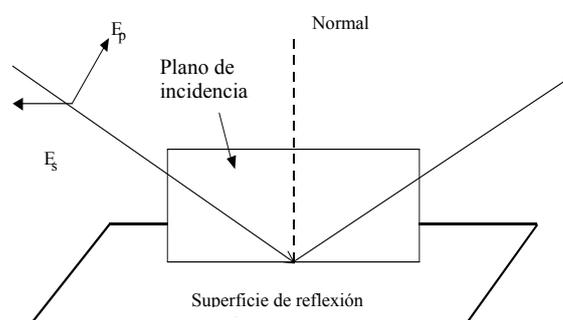


Figura 3.15. Planos de incidencia sobre la muestra en Elipsometría espectroscópica.

Los parámetros Δ y Ψ , se relacionan con los planos s y p por la siguiente ecuación, que es el cambio en la polarización, figura 3.16:

$$\frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta). \quad \text{Ec (11)}$$

R_p es la componente de oscilación en el plano de incidencia, R_s es la componente de oscilación perpendicular al plano de incidencia, $\tan \Psi$ es la relación de amplitud de la reflexión y Δ el desfase.

La $\tan \Psi$ mide la relación del módulo de amplitud de reflexión y Δ la diferencia de fase entre la luz polarizada p y s . Las componentes R_p y R_s son los coeficientes de Fresnel para la luz polarizada.

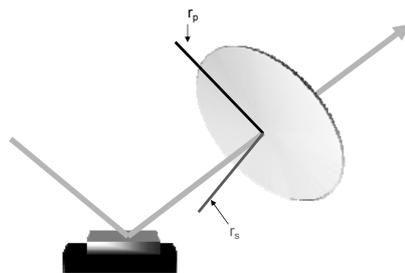


Figura 3.16. Componentes de la polarización R_p y R_s .

Una propiedad óptica importante de los materiales es el índice de refracción n ; En general, el índice de refracción es un número complejo cuya parte real es n y cuya parte imaginaria es el coeficiente de extinción (k). La parte real se define como el cociente de la velocidad de la luz en el vacío (c) y la velocidad de la luz en el medio cuyo índice se busca (v), así:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \mu_0}{\epsilon \mu}} \quad \text{Ec (12)}$$

Los coeficientes de Fresnel para los componentes p y s de la luz. Las expresiones para r_p y r_s consideran una interacción sencilla entre el medio 0 (ambiente), con un índice de refracción complejo N_0 , y el medio 1 (sustrato) con un índice de refracción complejo N_1 , están relacionados de la siguiente manera:

$$r_s = \frac{n_1 \cos \theta - n_2 \cos \varphi}{n_1 \cos \theta + n_2 \cos \varphi}, \quad \text{Ec (13)}, \quad \bar{r}_p = \frac{\bar{n}_1 \cos \bar{\Phi}_0 - \bar{n}_0 \cos \bar{\Phi}_1}{\bar{n}_1 \cos \bar{\Phi}_0 + \bar{n}_0 \cos \bar{\Phi}_1}, \quad \text{Ec (14)}$$

$$r_p = \frac{n_2 \cos \theta - n_1 \cos \varphi}{n_2 \cos \theta + n_1 \cos \varphi}, \quad \text{Ec (15)}, \quad \bar{r}_s = \frac{\bar{n}_0 \cos \bar{\Phi}_0 - \bar{n}_1 \cos \bar{\Phi}_1}{\bar{n}_0 \cos \bar{\Phi}_0 + \bar{n}_1 \cos \bar{\Phi}_1}. \quad \text{Ec (16)}$$

Donde n_0 es el índice de refracción del aire, n_1 es el índice de refracción del material, $\bar{\Phi}_0$ es el ángulo con el que incide la luz y $\bar{\Phi}_1$ es el ángulo de la luz dentro del material. Lo anterior se puede observar la figura 3.17 para una película delgada sobre un sustrato.

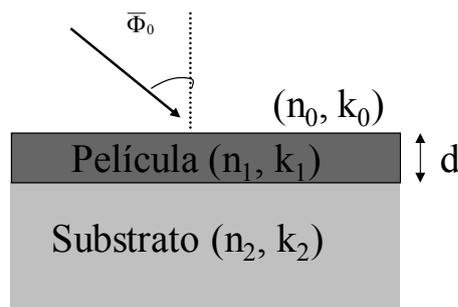


Figura 3.17. Esquema de película delgada sobre un sustrato

El elipsómetro funciona de la siguiente forma:

1. Se hace incidir luz visible sobre la muestra
2. La luz se polariza elípticamente (polarizador)

3. La luz que se refleja de la muestra es analizada por un detector (analizador), que mide el cambio en la polarización.
4. Un detector toma los datos y los envía a un procesador.

Después de realizar la medición de las muestras, y obtener los datos experimentales, estos deben ser ajustados mediante un modelo matemático que permite calcular las propiedades ópticas, espesor y estructura que se buscan. Los resultados, como las propiedades ópticas de un material, no son medidas directas, sino que son ajustes matemáticos propuestos; se considera un oscilador armónico el cual puede variar dependiendo de la complejidad del material en estudio. Uno de los modelos más usados en Elipsometría, y que se usó en este trabajo fue el modelo de Tauc-Lorentz, modelo utilizado para semiconductores amorfos, como es nuestro caso ^[56]:

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon^\infty + \frac{2}{\pi} p \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi, \quad \text{Ec (17)}$$

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \frac{1}{E}; E > E_g, \\ 0; E \leq E_g. \end{cases} \quad \text{Ec (18)}$$

$$\varepsilon_2(E) = 0; E \leq E_g. \quad \text{Ec (19)}$$

Donde ε_1 y ε_2 son las constantes dieléctricas real e imaginaria del material y están dadas en función de cinco parámetros: A es el elemento de transición en la matriz proporcional a ε_1 , relacionado con la densidad de la película, E_0 es la energía del pico de transición que representa un promedio en la separación de las bandas de energía y de conducción, C está relacionado con el grado de desorden del material, E_g es el ancho de banda óptico del material, ε^∞ es la

constante dieléctrica a alta frecuencia y p es la constante para la parte principal de la integral.

3.6.1 Equipo utilizado

El equipo utilizado para realizar las mediciones de elipsometría, se muestra en la figura 3.18. Es un elipsómetro Joriba-Yvon.

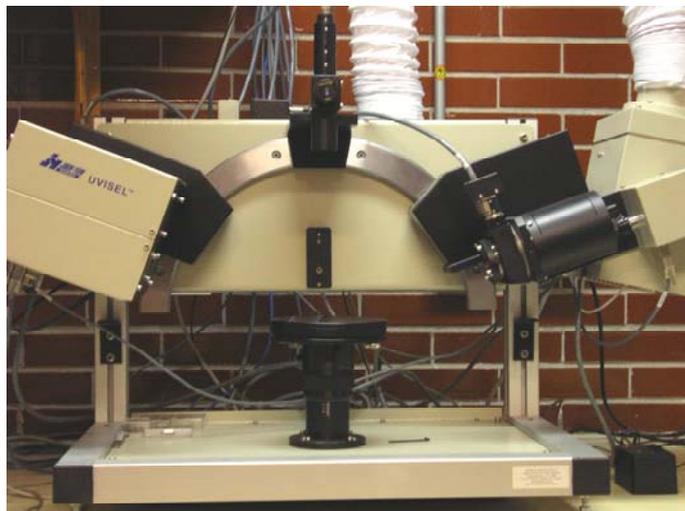


Figura 3.18. Elipsómetro espectroscópico (Laboratorio Dra. Sandra rodil y Stephen Mulh).

En la figura 3.19 se muestra un esquema general del funcionamiento del elipsómetro espectroscópico y sus partes principales.

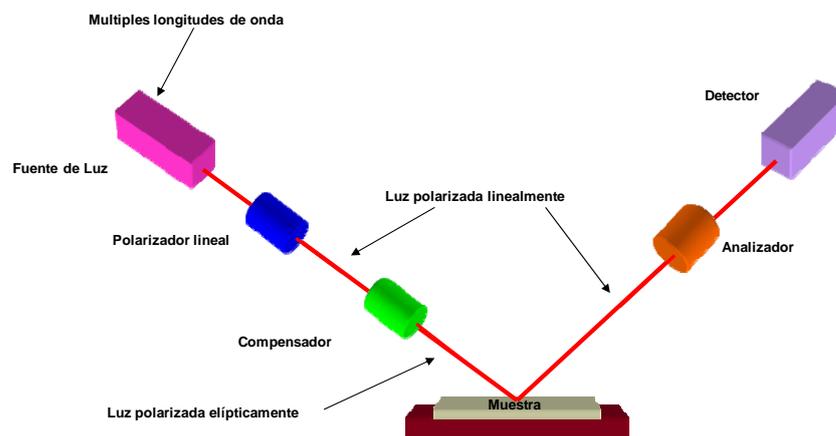


Figura 3.19. Esquema de un elipsómetro espectroscópico.

3.7 Medidas eléctricas

3.7.1 Resistividad

La conductividad en oscuridad (σ) se utiliza para determinar las propiedades de transporte de las películas. Las medidas experimentales de la conductividad normalmente se realizan por electrodos coplanares como se ilustra en la figura 3.20 el método utilizado para la realización de estas medidas fue el de dos puntas.

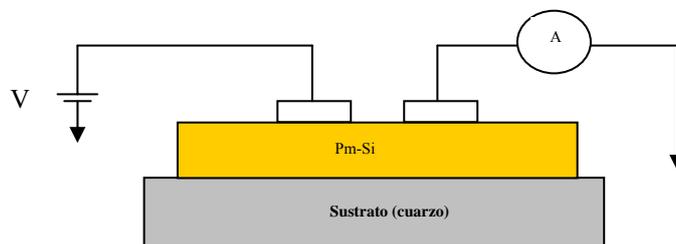


Figura 3.20. Configuración de electrodos para medidas de conductividad.

Se depositaron electrodos de plata de alta pureza (99.999% Ag) por la técnica de evaporación, con un espesor aproximado de 150nm cada una, con una separación entre electrodos de 0.1mm y un ancho de electrodos de 1mm; sobre las muestras.

Los datos de resistividad, fueron adquiridos en función de la temperatura para ser graficados como $\ln(\sigma)$ contra el inverso de la temperatura, como se muestra en la figura 3.21, y analizados de acuerdo a la expresión de Arrhenius^[27,58]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_\sigma}{k_b T}\right]. \quad \text{Ec (20)}$$

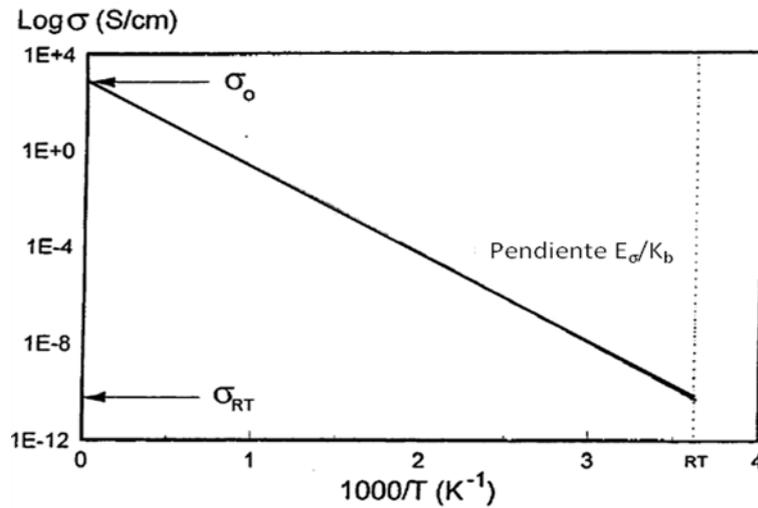


Figura 3.21. Parámetros obtenidos de mediciones de conductividad ^[27]

Las medidas de conductividad se hicieron bajo la norma: 'Standard Test Method for Resistivity of Semiconductor Materials' Designada como: ASTM F43 (American Society for Testing and Materials). De acuerdo a esta norma la resistividad (ρ) está dada por ^[58-60]:

$$\rho = \frac{V W t}{I L}. \quad \text{Ec (21)}$$

Donde V es el voltaje, I es la corriente, W es el ancho de los electrodos, t es el espesor de la muestra y L es la separación entre electrodos.

Como este material es fotoconductor, todas las medidas se hicieron en oscuridad; el equipo de medición consiste en un tubo cerrado, con una ventana que se tapa al momento de realizar la medición.

3.7.2 Fotoconductividad

De manera general en los sólidos se definen dos tipos de fotoconductividad, una es llamada fotoconductividad primaria y la otra fotoconductividad secundaria. En la primera los fotoportadores transitan desde un electrodo iluminado a un contra-electrodo con los contactos bloqueados, esta técnica es utilizada para determinar la movilidad de portadores y es más útil en estructuras de dispositivos a películas delgadas. En la segunda, toda la muestra es iluminada y la fotocorriente se mide entre dos electrodos con contactos óhmicos. En general la fotoconductividad depende de la movilidad (μ) de portadores y de su tiempo de recombinación (τ), aquí el producto $\mu\tau$ empieza a ser un factor muy importante. La fotoconductividad depende fuertemente de la temperatura y la intensidad de la radiación electromagnética utilizada para la excitación.

En este trabajo se consideró únicamente la fotoconductividad secundaria, que a continuación se describe.

La fotoconductividad (σ_p) está definida por ^[60]:

$$\sigma_p = eG\mu\tau. \quad \text{Ec (22)}$$

Donde G es la velocidad de generación de los fotoportadores en cm^3/s , τ es el tiempo de recombinación en segundos, y μ es la movilidad de portadores libres

en $\frac{1}{\text{cm}^2 * \text{V} * \text{s}}$, cuando ocurre el transporte en estados extendidos. Si además

el transporte ocurre en las colas μ representa la movilidad de salto, que es mucho más pequeña que la movilidad de portadores libres. $G\tau$ es el número de exceso de portadores de carga generada en estado estacionario bajo iluminación.

Para una película de espesor d , y despreciando múltiples reflexiones, G puede escribirse como ^[61]:

$$G = \eta N_0 (1 - R) \{1 - \exp(-\alpha d)\} / d . \quad \text{Ec (23)}$$

Donde η es la eficiencia cuántica de generación de fotoportadores, N_0 es el número de fotones incidentes por unidad de área y de tiempo ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), R es la reflectividad y α (cm^{-1}) es el coeficiente de absorción. Para $\alpha \ll 1$, los fotones se absorben uniformemente a través de la película, así ^[61]:

$$\sigma_p \approx e \eta N_0 (1 - R) \mu \tau \alpha . \quad \text{Ec (24)}$$

Aquí se presentan tres cantidades básicas; fotosensibilidad, respuesta espectral y tiempo de respuesta que son parámetros importantes para caracterizar un fotoconductor ^[60-61].

a) La fotosensibilidad está definida por el producto $\mu \tau$,

$$\mu \tau = \frac{\sigma_p}{eG} . \quad \text{Ec(25)}$$

Otra definición de fotosensibilidad usada en la literatura es

$(\sigma_p - \sigma_d) / \sigma_d$ donde σ_d es la conductividad en oscuridad ^[60].

b) La respuesta espectral está definida por la relación entre fotoconductividad y longitud de onda de iluminación. Hay una correlación entre el coeficiente de absorción y σ_p . En la figura 3.22 se compara la respuesta espectral de fotoconductividad y el coeficiente de absorción.

Se distinguen tres zonas:

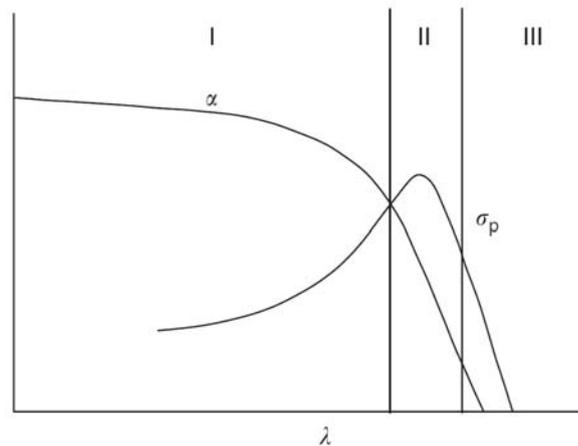


Figura 3.22. Comparación entre el coeficiente de absorción y la respuesta a la fotoconductividad ^[61].

I. Región de alta absorción: la fotoconductividad está dominada por superficies de recombinación; porque los centros de recombinación están cerca de la superficie.

II. Región intermedia: donde σ_p presenta un pico y puede ser controlada por el tiempo de vida del material en bulto.

III. Región de baja absorción, σ_p es proporcional a α .

c). El tiempo de respuesta: cuando la fotoexcitación se enciende o se apaga, la fotoconductividad alcanza su estado estable o cero respectivamente, con un tiempo de retardo, llamado tiempo de respuesta. En ausencia de trampas (estados localizados) el tiempo de vida de los portadores libres, τ (tiempo de recombinación), determina el tiempo de respuesta.

3.7.3 Equipo Utilizado

Las medidas eléctricas se hicieron en el equipo que se muestra la figura 3.23. El cual cuenta con un electrómetro para medir la corriente, una fuente de voltaje; máximo 100V y un controlador de temperatura; máximo 150°C. La cámara para ubicación de la muestras posee un ventana para realizar las medidas en obscuridad y con iluminación, y un sistema de bajo vacío. El sistema se encuentra automatizado, haciendo la adquisición de datos muy sencilla.

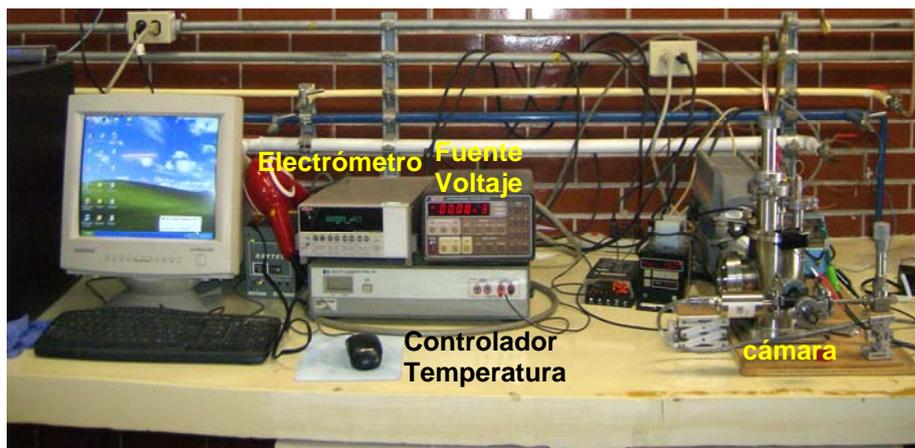


Figura 3.23. Sistema para medidas eléctricas (Laboratorio del Dr. Doroteo Mendoza)

En la figura 3.24 se esquematiza la forma como se monta la muestra en el sistema, y la forma como se ilumina la muestra.

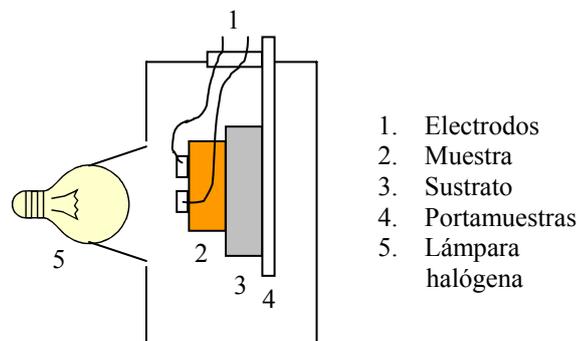


Figura 3.24. Esquema (corte lateral) del montaje de muestras para medidas eléctricas.

Capítulo IV

| | |
|---|------------|
| 4. RESULTADOS..... | 75 |
| 4.1 ESPESORES Y TASAS DE CRECIMIENTO | 76 |
| 4.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL..... | 78 |
| 4.2.1 ESTRUCTURA DE LAS PELÍCULAS DETERMINADAS A PARTIR DE HRTEM..... | 78 |
| 4.2.2 ESPECTROSCOPÍA RAMAN..... | 90 |
| 4.3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA | 96 |
| 4.3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA (EDS)..... | 96 |
| 4.3.2 TIPOS DE ENLACES (FTIR)..... | 97 |
| 4.4 CARACTERIZACIÓN OPTO-ELECTRÓNICA | 101 |
| 4.4.1 COEFICIENTE DE ABSORCIÓN..... | 101 |
| 4.4.2 ANCHO DE BANDA PROHIBIDA O ANCHO DE BANDA ÓPTICA..... | 103 |
| 4.4.3 FOTOLUMINISCENCIA (PL)..... | 107 |
| 4.4.4 CONSTANTES ÓPTICAS | 111 |
| 4.4.4.1 APROXIMACIÓN DE MEDIO EFECTIVO..... | 113 |
| 4.5 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA | 117 |
| 4.5.1 FOTOCONDUCTIVIDAD | 118 |
| 4.5.2 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA..... | 123 |

Capítulo IV

4. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados más relevantes obtenidos en el desarrollo de esta investigación, después de realizar todas las caracterizaciones mencionadas en el capítulo anterior.

En la obtención de las muestras se varió: la presión de la cámara, la potencia RF del plasma, el flujo de diclorosilano y el flujo de hidrógeno con el fin de correlacionar dichos parámetros con las propiedades de las películas obtenidas.

La selección de estos parámetros para el crecimiento de las películas se basó en la revisión bibliográfica realizada y en la experiencia propia del grupo; donde con trabajos anteriores se determinaron condiciones de proceso adecuados para el crecimiento de películas de nitruro de silicio con nanocristales embebidos en su matriz, como son flujos, potencia, presión y temperatura de los procesos ^[41-43].

A partir de los resultados de estas investigaciones, se decidió sintetizar el silicio polimorfo (pm-Si); material conformado por una matriz de silicio amorfo con nanocristales de silicio embebidos en dicha matriz. Este material tiene un gran potencial para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos, debido a sus mejores propiedades de transporte, menor densidad de defectos y una matriz menos estresada entre otras, manteniéndose a su vez con un alto coeficiente de absorción similar al del silicio amorfo tradicional.

El reto en este trabajo fue obtener las películas en su fase polimorfa (pm-Si:H), lo cual implica determinados tamaños y densidad de nanocristales de silicio

embebidos dentro de la matriz amorfa. Para lograr ésto se sintetizaron y caracterizaron una gran cantidad de películas, variando los parámetros antes mencionados, hasta lograr las condiciones adecuadas de crecimiento que produjeran el material en cuestión.

4.1 Espesores y tasas de crecimiento

De los más de 50 crecimientos realizados mostraremos un resumen de las principales características de las películas crecidas con fases polimorfas. Los espesores en general se determinaron por perfilometría y corroboradas por elipsometría espectroscópica. En esta mediciones los errores están dados por el equipo de medición que este caso es de $\pm 0.5\text{nm}$. En la tabla 4.1 se muestran los espesores y tasas de crecimiento, para un grupo de muestras que fueron crecidas utilizando diferentes potencias del plasma y diferentes razones (R) entre los flujos diclorosilano (2.5sccm y 5sccm) e hidrógeno (50sccm).

$$R = \frac{\text{SiH}_2\text{Cl}_2}{\text{H}_2} . \quad \text{Ec (26)}$$

En la tabla 4.1 se observa que los espesores son mayores para $R=0.1$, implicando mayores tasas de crecimiento; esto se debe al mayor contenido de silicio (el doble) dentro del plasma, lo que genera las condiciones para que haya un mayor crecimiento de la película. La tasa de crecimiento bajo estas condiciones presenta un rango con tasas comprendidas entre 0.2 y 0.3 nm/s, lo cual las hace adecuadas para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

Tabla 4.1 Espesores y tasas de crecimiento

| Potencia Plasma [W] | R=0.05 | | R=0.1 | |
|---------------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| | Espesor [nm] [± 0.5 nm] | Tasa [nm/s] | Espesor [nm] [± 0.5 nm] | Tasa [nm/s] |
| 10 | 137.2 | 0,76 | 368.9 | 2,05 |
| 25 | 155.2 | 0,86 | 326.0 | 1,81 |
| 50 | 170.7 | 0,95 | 246.8 | 1,37 |
| 100 | 108.3 | 0,60 | 306.3 | 1,70 |
| 150 | 180.8 | 1,00 | 552.8 | 3,07 |

Hay que tener en cuenta que en nuestro trabajo y como se mencionó anteriormente, estamos utilizando presiones relativamente bajas (250 mTorr) con respecto a las utilizadas en la industria donde se crecen películas de silicio amorfo entre 1 y 2 Torr. Utilizar presiones bajas garantiza películas homogéneas, más compacta y estables químicamente, sacrificando altas tasas de crecimiento ^[62-66].

Para las muestras con R = 0.05 se obtienen tasas de crecimiento más bajas entre los 0.07 y 0.1 nm/s; esto puede atribuirse a una menor cantidad de diclorosilano en la mezcla de gases dentro del plasma implicando menor contenido de silicio disponible para el crecimiento de la película y por lo tanto hay también una mayor dilución dentro de la mezcla de gases en el plasma.

Como en este trabajo se abarcó un rango amplio de potencia del plasma, entre 10 y 150W, ésto a su vez conlleva una diversidad de reacciones químicas diferentes dentro del plasma a la hora de formarse la película. Se pudo observar que para potencias intermedias ocurre una disminución del espesor tanto para R= 0.05 y 0.1; esto se atribuye a los procesos que suceden dentro del plasma durante el crecimiento de la película, como es la formación de HCl; el cual produce un efecto adverso en el crecimiento de la película, es decir, que se genera una competencia entre ataque y crecimiento ^[67-71].

A 150 W se vuelve a incrementar la tasa de crecimiento, esto significa que a estas potencias se favorece el crecimiento, más que el ataque de la película debido a que se producen condiciones cercanas a la formación de polvos sobre el sustrato; produciendo de esta forma mayores centros de nucleación sobre el sustrato, y de esa manera aumentan las tasas de crecimiento. Este tipo de comportamiento ha sido observado anteriormente durante el crecimiento de películas de nitruro de silicio utilizando mezclas de diclorosilano, amoníaco e hidrógeno ^[41-43].

4.2 Caracterización estructural

4.2.1 Estructura de las películas determinadas a partir de HRTEM.

Las características estructurales de las películas, se determinaron con microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Con esta técnica se corroboró la existencia de nanocristales de silicio embebidos en una matriz amorfa de silicio. En la tabla 4.2 se muestran los valores experimentales y teóricos de las distancias interplanares para las distintas familias de planos cristalinos del silicio obtenidas a partir del análisis de difracción de electrones realizadas a las películas estudiadas utilizando para ello un software Gatan DigitalMicrograph™ el cual utiliza para sus cálculos 3 cifras después de la coma y fue como son reportados los resultados de los cálculos.

Tabla 4.2 Mediciones de espaciamiento interplanar a partir del patrón de difracción.

| Anillos | Espaciamiento interplanar d (nm) | | Planos |
|---------|----------------------------------|---------|--------|
| | Experimental | Teórico | |
| 1 | 0.315 | 0.313 | 1 1 1 |
| 2 | 0.192 | 0.192 | 2 2 0 |
| 3 | 0.163 | 0.163 | 1 1 3 |
| 4 | 0.136 | 0.135 | 0 0 4 |
| 5 | 0.124 | 0.124 | 1 3 3 |
| 6 | 0.112 | 0.110 | 4 2 2 |
| 7 | 0.105 | 0.104 | 3 3 3 |

En la figura 4.1 se muestra una arreglo de imagen con el fin de mostrar a manera de ejemplo como fueron realizadas las mediciones de las distancias interplanares y sobre que parte de la muestra se realizo el análisis.

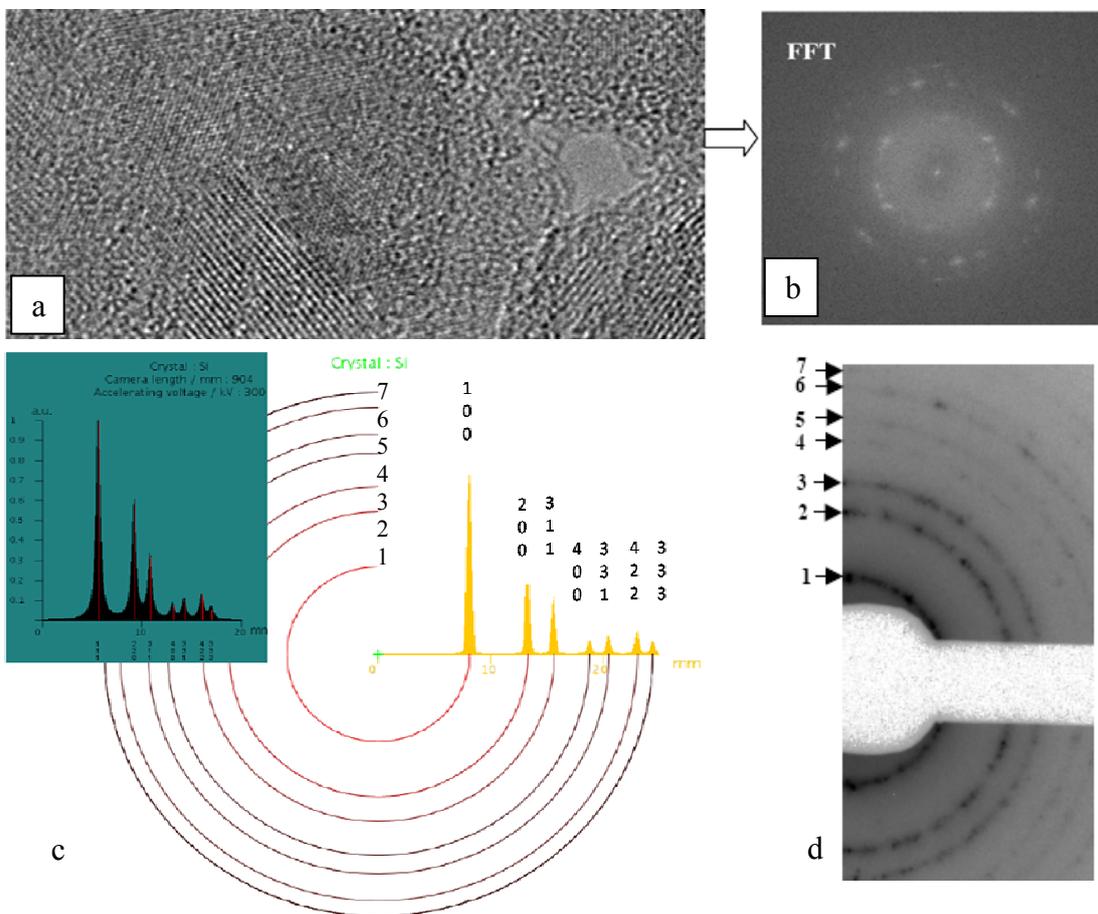


Fig. 4.1 Imágenes de HRTEM de una muestra de silicio polimorfo con sus respectivos planos cristalinos. a) Imagen HRTEM del pm-Si. b) Transformada de Fourier de la imagen a. c) Simulación planos cristalinos. d) Patrón de difracción correspondiente a los planos cristalinos.

Estas mediciones coinciden muy bien con las reportadas para el silicio cristalino. La figura 4.1a muestra claramente la matriz amorfa con zonas

cristalinas conformadas por agrupaciones entre 5 y 15 planos cristalinos. Igualmente se muestra en la figura 4.1b la transformada de Fourier para la imagen de la figura 4.1a, corroborando así su estructura cristalina. La figura 4.1c muestra una simulación del patrón de difracción mostrado en la figura 4.1d; a partir del cual se puede determinar los planos cristalinos presentes. De la misma forma, para otras mediciones realizadas fuera de las zonas cristalinas se puede observar el carácter amorfo de la matriz, donde el patrón de difracción muestra los anillos concéntricos, lo que indica el carácter amorfo de la matriz.

La figura 4.2 presenta dos columnas, la columna del lado izquierdo corresponde a las imágenes obtenidas por HRTEM con sus respectivos patrones de difracción y transformadas de Fourier para cada muestra. La columna del lado derecho corresponde a las distribuciones de tamaños de las muestras. La figura 4.2 corresponde a las muestras crecidas con una relación, $R = \frac{[SiH_2Cl_2]}{[H_2]} = 0.05$ y potencias (radio frecuencia, RF) de plasma de

10, 25, 50, 100 y 150W en su respectivo orden. La presencia de nanocristales de silicio (nc-Si), se puede observar en la figura 4.2.a; donde se aprecian zonas cristalinas dentro de la matriz amorfa. Para 10W de potencia se obtiene una densidad de $6.1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$.

La figura 4.2.b muestra el patrón de difracción, correspondiente a la matriz, los anillos concéntricos corroboran la estructura amorfa de dicha matriz. Para mostrar la estructura cristalina de las inclusiones de silicio, se tomó una de éstas inclusiones y se le aplicó la transformada de Fourier obteniéndose el respectivo patrón de difracción para dicha inclusión. Después de obtener el patrón de difracción se aplicó, a esta misma inclusión, la transformada inversa

de Fourier para finalmente obtener una ampliación de la imagen (espacio real) de la inclusión, donde se ven los planos cristalinos que conforman dichas inclusiones. En la figura 4.2 se muestra el procedimiento utilizado para determinar la estructura amorfa de la matriz (ver figs. 4.2 a y b) y la estructura cristalina de las inclusiones (ver figs. 4.2 c y d).

Utilizando el mismo software se calcularon las distancias interplanares, $d_{(hkl)} = 0.312nm$ que corresponde a los planos (111) en el silicio. De los resultados anteriores se estimó el parámetro de red, obteniendo un valor de 0.540nm, que concuerda muy bien con el parámetro de red reportado para el silicio cristalino.

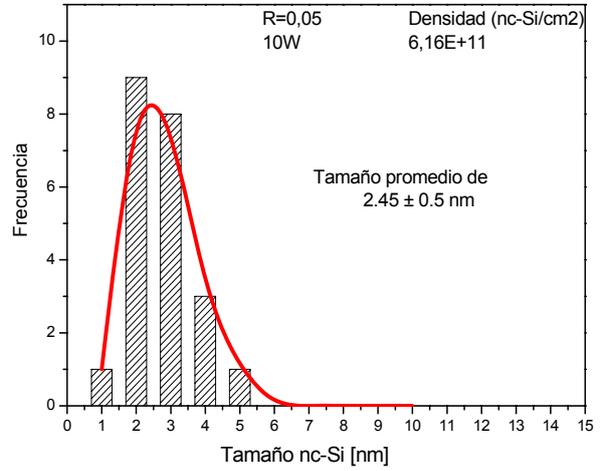
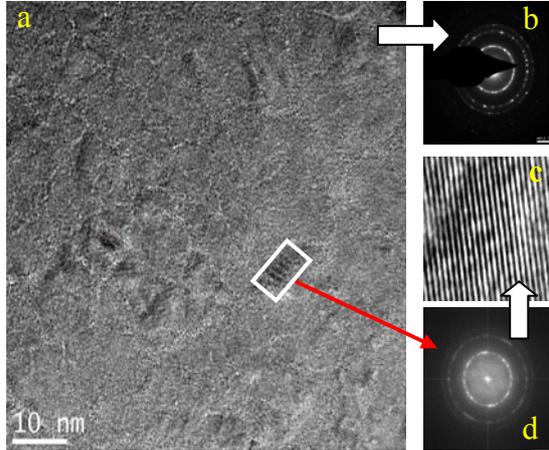
En la columna derecha de la figura 4.2 se muestran las distribuciones de tamaño obtenidas utilizando para ello el mismo software DigitalMicrograph™ utilizado para los cálculos anteriores. En la figura se muestra el tamaño promedio con su respectiva desviación estándar y la densidad de nanocristales de silicio; número de nanocristales por unidad de área (No nc-Si/cm²). Todas las distribuciones fueron aproximadas con curvas Gaussianas.

Teniendo en cuenta la desviación estándar en cada muestra, los tamaños promedio para la serie R=0.05, varían desde 1.25nm hasta 6.25nm. El error en las mediciones está dado un valor de desviación estándar y fue estimado en 0.5 nm para todas las mediciones lo cual es bastante adecuado para la forma en que se realizan los cálculos, este mismo criterio fue utilizado para todas las medidas que se muestran en los resultados de la tesis obtenidos a partir de HRTEM.

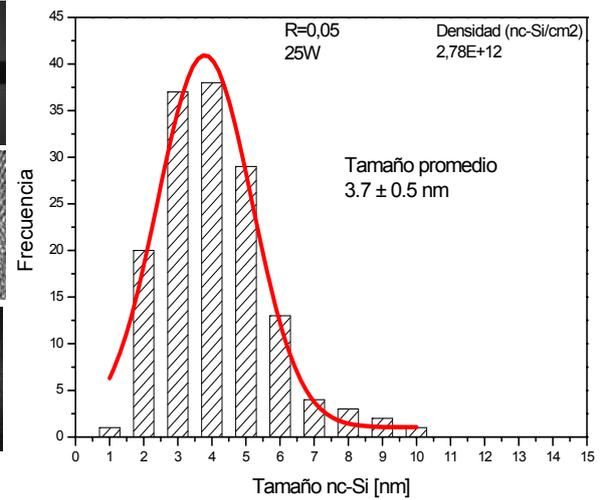
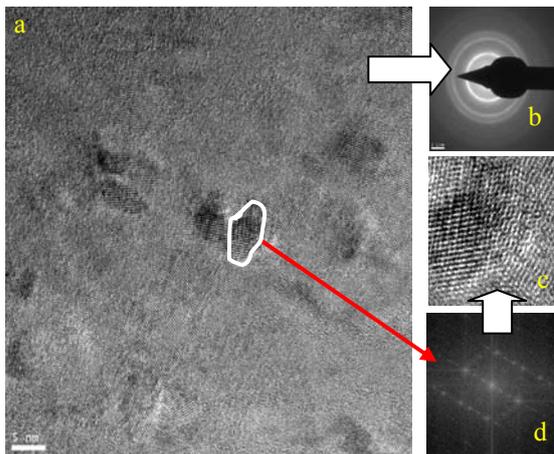
Para R=0.05, el tamaño promedio de los nanocristales aumenta a medida que aumenta la potencia, obteniéndose un máximo de estos tamaños promedios a

los 100W, después de esta potencia el tamaño vuelve a disminuir, mostrando que para altas potencias también hay una menor distribución de tamaños.

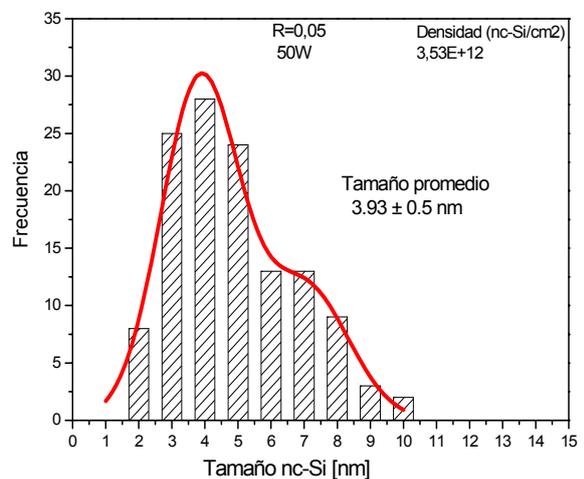
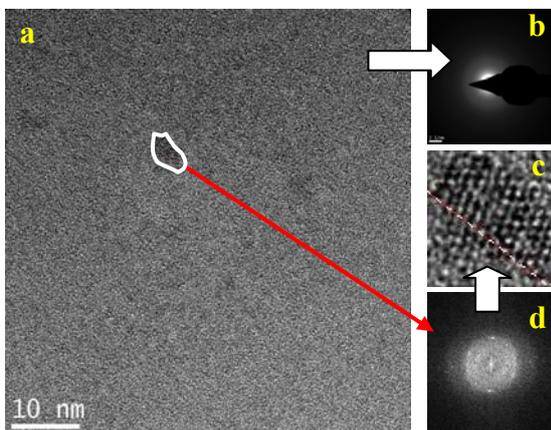
R=0.05 - 10W



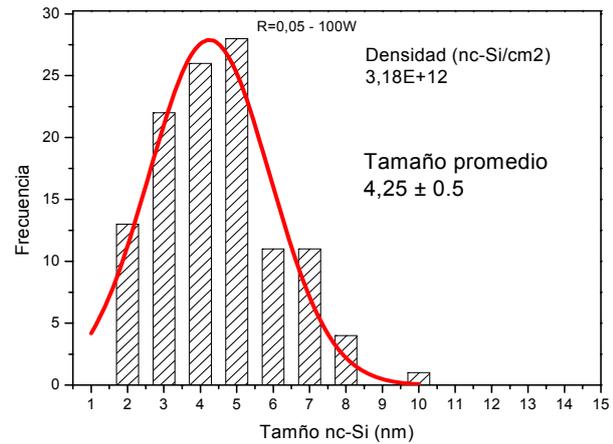
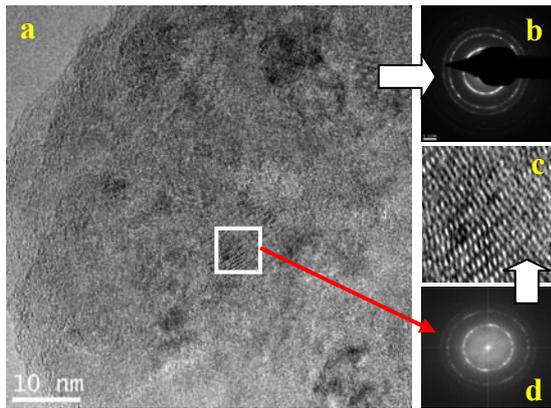
R=0.05 - 25W



R=0.05 - 50W



R=0.05 - 100W



R=0.05 - 150W

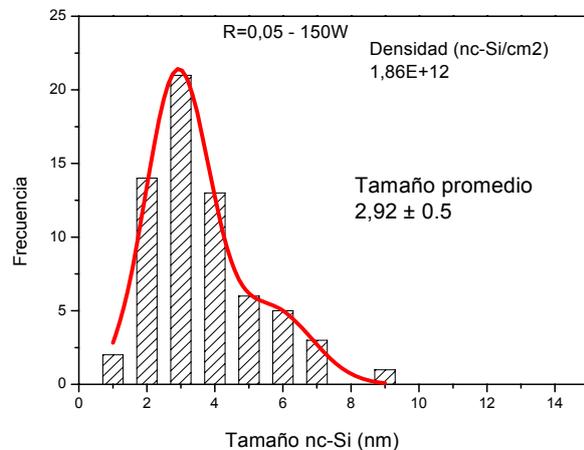
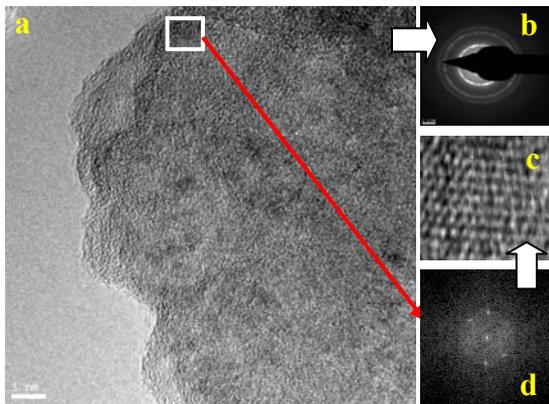


Figura 4.2. En la columna izquierda se muestran las micrografías y sus respectivo patrón de difracción global (a), El recuadro indica una zona específica de la micrografía, a la que se le toma la transformada inversa de Fourier (b). Finalmente se muestra la transformada de Fourier de la imagen en b, mostrando el carácter cristalino de la zona enmarcada (c). En la columna derecha se muestran las distribuciones de tamaños obtenidas para cada muestra, con su respectiva densidad.

En la figura 4.3 se muestra de manera resumida la variación del tamaño promedio y la densidad de nanocristales en función de la potencia, alcanzando las curvas un máximo y una saturación para las potencias intermedias y un decaimiento para 150W. A ésta potencia (150W), se favorece la formación de hidrógeno y cloro atómico incrementándose la formación de HCl; el cual produce una disminución del contenido de hidrógeno, siendo este último el

responsable de los procesos de cristalización dentro del plasma y al mismo tiempo se incrementa el proceso de ataque sobre el crecimiento de la película [17-72,73].

Como se puede observar claramente en la figura 4.3, los errores en las mediciones de los tamaños de los nanocristales son del orden del 20 % y corresponden a la desviación estándar de las mediciones. Debido a esto en determinado rangos de valores no se puede afirmar que existe una clara tendencia en el comportamiento del tamaño como función de la potencia, no siendo así en el comportamiento de la densidad de los nanocristales donde se puede apreciar que ocurre un máximo para 50 W. Es evidente que a esta potencia la química del plasma es tal que favorece la nucleación de los nanocristales.

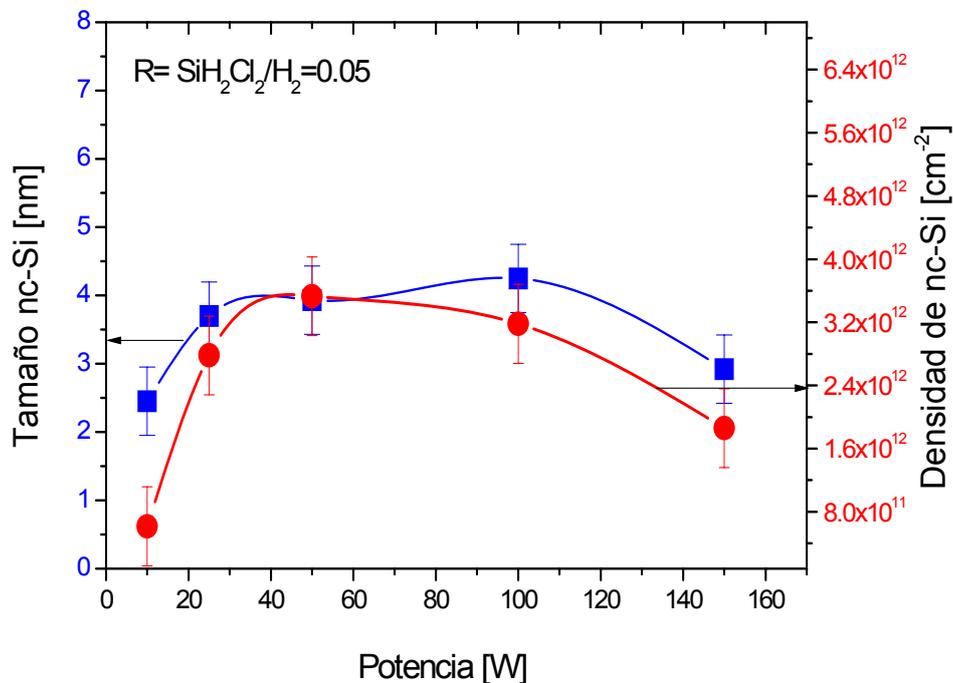


Figura 4.3. Variación del tamaño y la densidad de nanocristales en función de la potencia, para $R=0.05$

La figura 4.4 corresponde a las muestras crecidas con una relación, $R = \frac{[SiH_2Cl_2]}{[H_2]} = 0.1$ y potencias (radio frecuencia, RF) de plasma de 10,

50, 100 y 150W en su respectivo orden. Ésta presenta dos columnas, la columna del lado izquierdo corresponde a las imágenes obtenidas por HRTEM con sus respectivos patrones de difracción y su respectiva transformada de Fourier para cada muestra. La columna del lado derecho corresponde a las distribuciones de tamaños de los nanocristales en cada una de las muestras.

La presencia de nanocristales de silicio (nc-Si), se puede observar en la figura 4.4a; donde se aprecian zonas cristalinas dentro de la matriz amorfa.

La figura 4.4b muestra el patrón de difracción, correspondiente a la matriz, los anillos concéntricos corroboran la estructura amorfa de dicha matriz.

Para mostrar la estructura cristalina de las inclusiones de silicio, se tomó una de ellas y se le aplicó la transformada de Fourier obteniéndose el respectivo patrón de difracción. Después de obtener el patrón de difracción se aplicó, a ésta misma inclusión, la transformada inversa de Fourier para finalmente obtener una ampliación de la imagen (espacio real) del nanocristal de silicio, donde se observan los planos cristalinos que lo conforman.

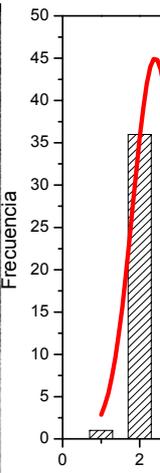
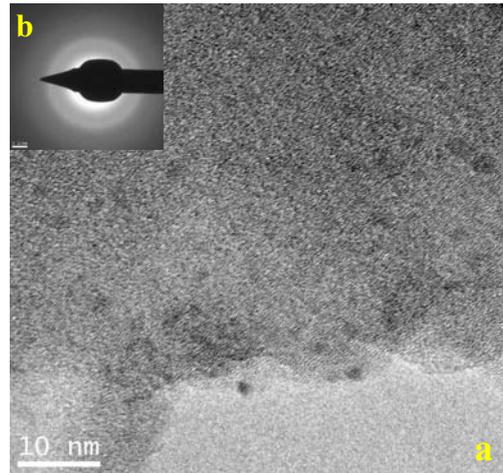
Cabe resaltar que para la muestra de 10W no fue posible obtener el patrón de difracción para los nanocristales, solo se aprecia el patrón de difracción para la matriz; donde se corrobora su carácter amorfo (ver fig. 4.4b). La figura 4.4a muestra la imagen de HRTEM donde se observa la matriz amorfa y sus respectivas inclusiones, las cuales no son tan claras debido a su pequeño tamaño.

Para las muestras de 50W, 100W y 150W se muestra la imagen de HRTEM, figura 4.4a donde se aprecian la matriz amorfa y se observan claramente los

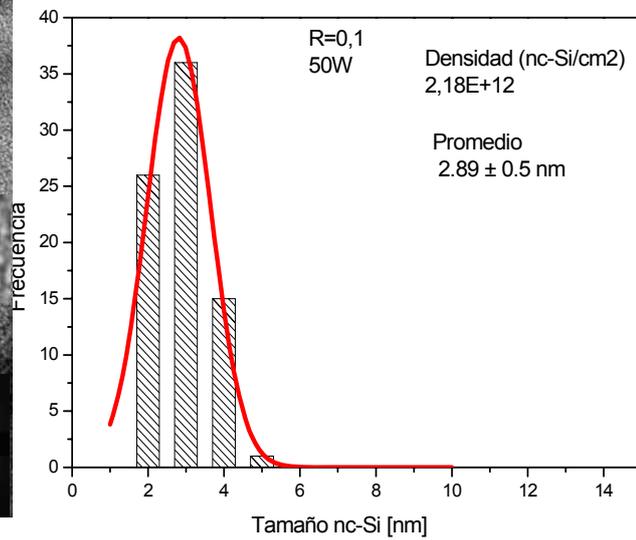
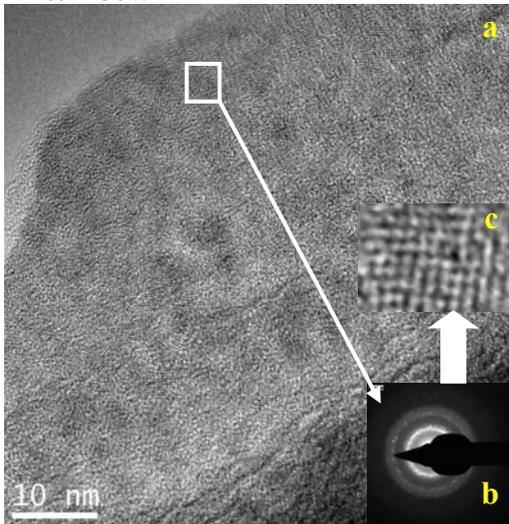
nanocristales de silicio. La estructura de los nanocristales de silicio se corroboró tomando una zona de la foto donde son claramente observados y se les tomó su respectivo patrón de difracción como se muestra en las imágenes 4.4b. Después de tomar el patrón de difracción a éstas zonas se le aplicó la transformada inversa de Fourier con lo que se obtuvo las imágenes 4.4c para cada muestra, mostrando la estructura cristalina de los nanocristales.

En la figura 4.4 de la derecha se muestran las distribuciones de tamaño, el tamaño promedio y la densidad de nanocristales de silicio; número de nanocristales por unidad de área (No nc-Si/cm^2). Todas las distribuciones de tamaños fueron aproximadas con Gaussianas. Por simple comparación con la figura 4.3 es posible observar que la distribución media de tamaños en la películas crecidas con $R=0.1$ es mucho más estrecha que en las crecidas con $R=0.05$. Esto es debido en lo fundamental a una mayor disponibilidad de hidrógeno el cual es el principal agente de cristalización en este tipo de proceso pero a su vez actúa también como atacante durante el proceso de crecimiento. En la figura (4.4), también es posible observar como el máximo de la distribución de tamaños de partícula se desplaza desde 2nm para muestras crecidas a 10W de potencia RF hasta 5nm para muestras crecidas a 150W de potencia RF, mostrándose también un ensanchamiento en la distribución de tamaños a medida que aumenta la potencia.

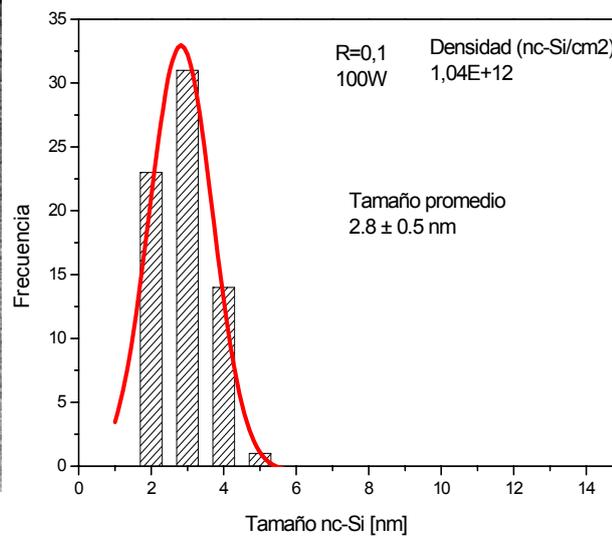
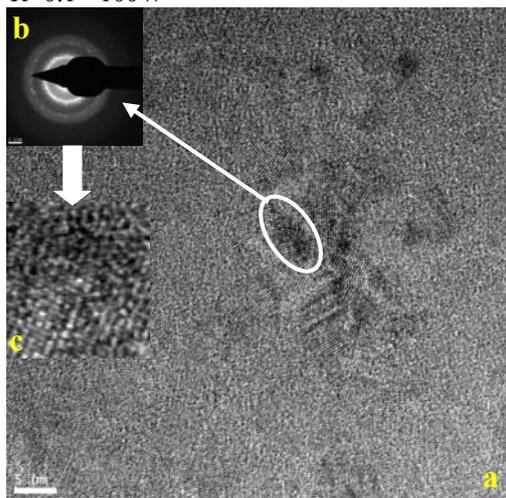
R=0.1 - 10W



R=0.1 - 50W



R=0.1 - 100W



R=0.05 - 150W

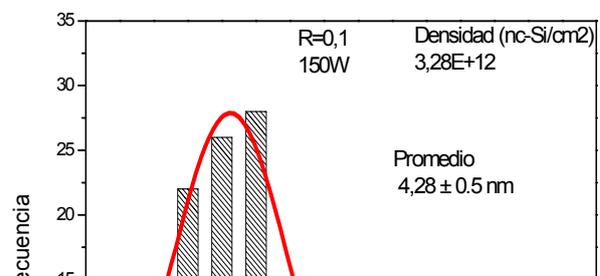
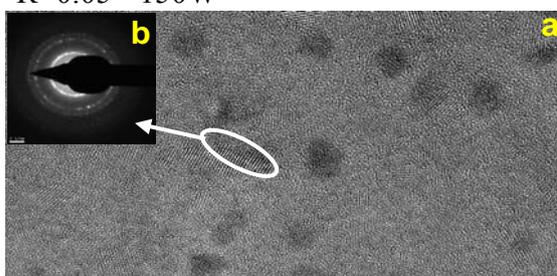


Figura 4.4. En la columna izquierda se muestran las micrografías y su respectivo patrón de difracción global (a), El recuadro indica una zona específica de la micrografía, a la que se le toma la transformada inversa de Fourier (b), mostrando el carácter cristalino de la inclusión. En la columna derecha se muestran las distribuciones de tamaños obtenidas para cada muestra, con su respectiva densidad.

En estas últimas muestras en particular, no se pudieron observar por HRTEM los nanocristales para potencias de 25W.

En la figura 4.5 se muestra de manera resumida la variación del tamaño promedio y la densidad de nanocristales en función de la potencia, se aprecia un crecimiento continuo de los tamaños a medida que aumenta la potencia. Esto se debe a un mayor contenido de hidrógeno y silicio ($R=0.1$), proporcionando las condiciones adecuadas para que se produzca la nucleación y crecimiento de los nanocristales dentro de la matriz amorfa. A diferencia de las muestras con $R=0.05$, aquí se tiene el doble de hidrógeno atómico disponible para la cristalización, y a pesar de que hay formación de HCl (lo cual crea un ambiente de ataque), como se mencionó anteriormente, existe hidrógeno y silicio suficientes para fomentar la cristalización y crecimiento de los cúmulos dentro de la matriz amorfa, así como también el crecimiento de la película. Para éste grafico en particular el punto de 25W fue estimado a partir de las mediciones realizadas por Raman. En cuanto a la densidad de los nanocristales, la tendencia a un aumento solo se ve bien clara al pasar de 100

a 150 W de potencia y de igual manera aumenta bruscamente la distribución de tamaños de los nanocristales. Estos resultados evidencian lo complejo de las reacciones que ocurren dentro del plasma las cuales son responsables de la formación de los nanocristales.

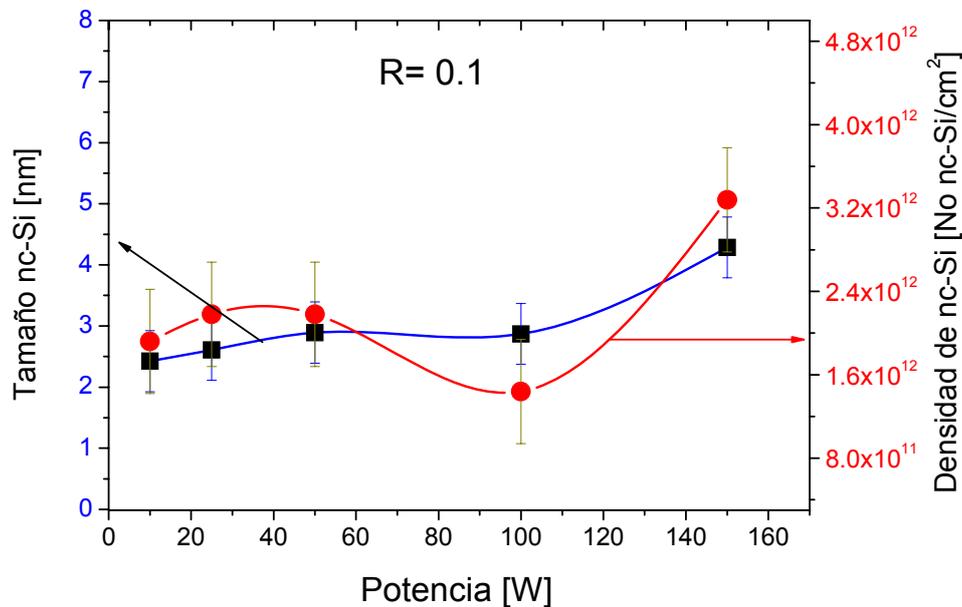


Figura 4.5. Variación del tamaño y la densidad de nanocristales en función de la potencia, para R=0.1.

4.2.2. Espectroscopía Raman

A través de espectroscopía Raman se hizo un exhaustivo análisis de la fase nanocristalina, de la fase cristalina y de la fase amorfa de las películas. Aquí nos referimos a la mezcla de estas tres fases como silicio polimorfo (pm-Si), es decir a la coexistencia de estas tres fases en la película. Estas películas consisten de dominios bien definidos de nanocristales embebidos en una matriz amorfa; como se demostró por HRTEM, en la sección anterior. A partir de los espectros de Raman se puede determinar la fracción de fase amorfa y la fracción de la fase cristalina las cuales se presentan a un número de onda fijo, en este caso a 480cm^{-1} para la fase amorfa y 519.6cm^{-1} para la fase cristalina. La fase que denominamos nanocristalina se encuentra entre la transición de la

fase amorfa (480cm^{-1}) a la fase cristalina (519.6cm^{-1}) [74-76]. Es muy común encontrar en la literatura que para la fase nanocristalina se asocia fundamentalmente a los picos de señal RAMAN obtenidos entre 500 y 519cm^{-1} y su fracción es proporcional al área que encierran esos picos.

Tomando en cuenta lo anterior, a las curvas de intensidad de la señal Raman medidas a cada muestra se les realizó una deconvolución con distribuciones Gaussianas, las cuales fueron ajustadas de acuerdo a los siguientes criterios: se asignó una banda alrededor de 480cm^{-1} para la matriz amorfa, una banda alrededor de 519.6cm^{-1} para la parte cristalina o microcristalina, y en el intervalo de 500 a 519.6cm^{-1} , se asignaron las bandas necesarias para obtener el mejor ajuste de las deconvoluciones y éstas fueron asociadas a las fases nanocristalinas. Es importante anotar que la fase amorfa presenta dos modos de vibración: el longitudinal óptico (LO) que se presenta a 480cm^{-1} y el transversal óptico (TO) que se presenta a 380cm^{-1} ; en algunos casos se adicionó la banda correspondiente a 380cm^{-1} a las deconvoluciones para obtener el mejor ajuste.

La fracción de volumen cristalino (X_c) se determinó de la relación:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + yI_a}. \quad \text{Ec (27)}$$

Esta relación fue publicada por *Beeman et al* [77]. Donde I_c e I_a corresponden a las intensidades integradas de la señal Raman de las diferentes fases cristalinas y amorfas respectivamente.

El parámetro 'y' corresponde a las diferencias en las intensidades integradas Raman de la fase amorfa y de la fase cristalina, dado por la sección transversal

de absorción tanto de la fase cristalina como de la fase amorfa para la longitud de onda experimental, en este caso de 514nm.

$$y = \frac{\sum I_c}{\sum I_a} . \quad \text{Ec (28)}$$

Para nanocristales, el parámetro 'y' varía exponencialmente, de acuerdo a la siguiente función propuesta por *Bustarret et al* ^[78]:

$$y(L) = 0.1 + \exp(-L / 250) . \quad \text{Ec (29)}$$

Donde L es el tamaño de los nanocristales en Amstrong (Å). En la figura 4.6 se muestra la variación del parámetro 'y' en función del tamaño de los cristales. A partir de lo anterior y como nuestros tamaños promedio se encuentran entre 2 y 6 nm aproximamos el parámetro 'y' es muy cercano a la unidad. Como se puede observar en la figura 4.6 'y' varía entre 1.02 y 0.93 para el rango de los valores obtenidos de los nanocristales de silicio.

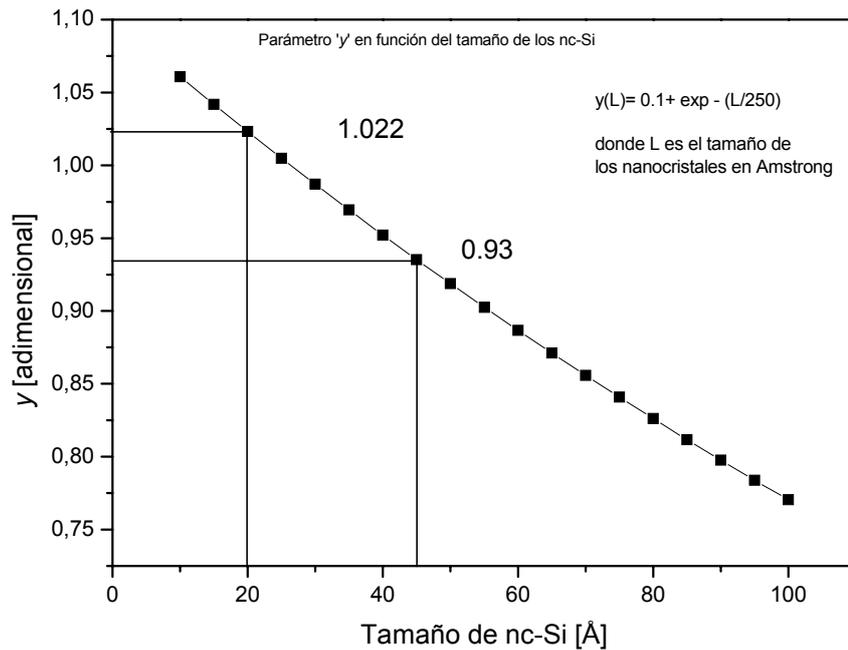


Figura 4.6. Variación del parámetro 'y' como función del tamaño del cristalito.

A partir de los resultados de espectroscopia Raman, se determinó el tamaño de los nanocristales, utilizando la siguiente ecuación determinada por Richter *et al*, y Campbell *et al* ^[79,80], esta relación también es utilizada por D. Gracin *et al* ^[81].

$$\delta = 2\pi(2.24 / \Delta\omega)^{1/2}. \quad \text{Ec (30)}$$

Donde $\Delta\omega$ es el valor del corrimiento que hay entre los picos de las bandas ajustadas correspondiente al los modos LO-TO (entre 500 y 519.6 cm^{-1}) y el pico de la banda correspondiente al modo LO-TO del silicio monocristalino.

En la figura 4.7 se muestran algunos ejemplos de mediciones de espectroscopía Raman en función de la potencia y de R. Como se puede observar el papel que juega el hidrógeno en los procesos de cristalización se

evidencia por los hombros que presentan las curvas por encima de los 500cm^{-1} , y donde la potencia modifica el ancho de la banda.

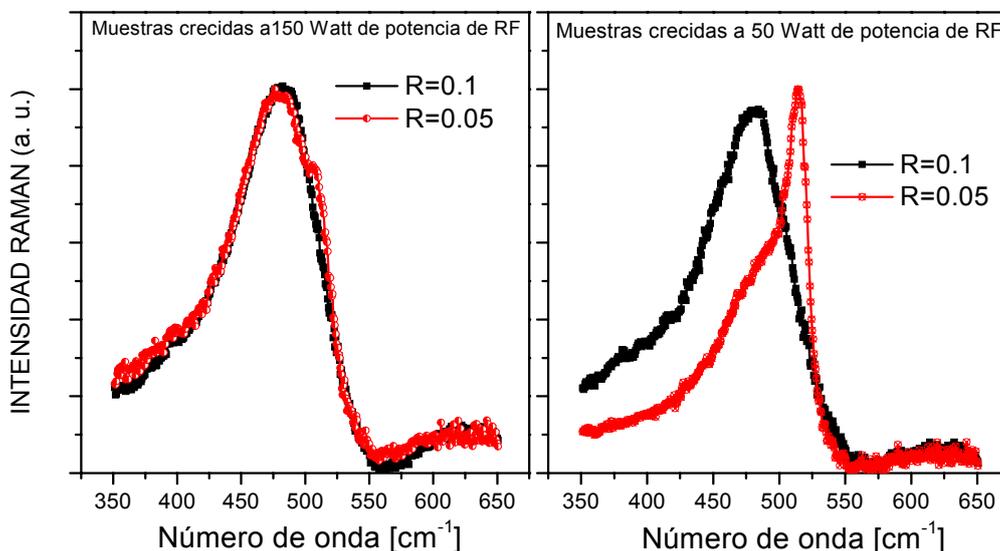


Figura 4.7 Espectroscopia Raman de películas crecidas a diferente potencia y relación diclorosilano-hidrógeno

En las tablas 4.3 se presentan los cálculos de fracciones volumétricas y los tamaños de nanocristales obtenidos por Raman y por HRTEM, para $R=0.1$ y $R=0.05$, en función de la potencia del plasma. Aquí una vez más los errores para el cálculo de los tamaños de los nanocristales por RAMAN están asociados a la menor división utilizada durante la medición del espectro y los errores que se comenten durante el ajuste a los picos. Para el caso del espectro la menor división utilizada durante la medición fue de 0.6 cm^{-1} , y los ajustes fueron realizador por el programa *FitiK*, el cual garantiza $\pm 0.5\text{ cm}^{-1}$. Lo anterior nos puede dar un error máximo de $\pm 0.15\text{ nm}$ durante el cálculo de los tamaños a partir de la formula 30. Estos resultados muestran una muy buena concordancia entre los dos métodos utilizados para la medición de los tamaños de los cristales. A partir de los resultados de Raman se pueden obtener los

tamaños de los cristales de una manera sencilla, rápida y confiable, sin ser esta última una técnica destructiva.

Diferentes autores reportan y utilizan estas relaciones para determinar tamaños, con una muy buena concordancia entre Raman y HRTEM^[82-85].

Tabla 4.3 fracciones volumétricas y tamaños de cristalitas para R=0.1 y R=0.05

| Potencia RF [W] | Fracción cristalina [%] | Corrimiento $\Delta\omega$ [cm^{-1}] | Tamaño calculado por modelo [nm] | Tamaño promedio por HRTEM [nm] |
|-----------------|-------------------------|---|----------------------------------|--------------------------------|
| R=0.1 | | | | |
| 10 | 34.5 | 17 | 2.3 ± 0.15 | 2.1 ± 0.5 |
| 25 | 32 | 9 | 3.1 ± 0.15 | 2.6 ± 0.5 |
| 50 | 36.5 | 15.2 | 2.4 ± 0.15 | 2.8 ± 0.5 |
| 100 | 19 | 8 | 3.3 ± 0.15 | 2.8 ± 0.5 |
| 150 | 26.7 | 5 | 4.2 ± 0.15 | 4.2 ± 0.5 |
| R=0.05 | | | | |
| 10 | 35.8 | 16 | 2.4 ± 0.15 | 2.5 ± 0.5 |
| 25 | 41.2 | 12 | 2.7 ± 0.15 | 3.7 ± 0.5 |
| 50 | 79.3 | 14 | 2.5 ± 0.15 | 3.9 ± 0.5 |
| 100 | 23.1 | 4.4 | 4.5 ± 0.15 | 4.3 ± 0.5 |
| 150 | 28.9 | 11 | 2.8 ± 0.15 | 2.9 ± 0.5 |

Por otro lado las

mediciones de la señal Raman, nos permite calcular un parámetro que proporciona el grado de distorsión de la red en estructuras de silicio amorfo.

Este parámetro es llamado: distorsión de ángulo de enlace de la red $\Delta\theta_b$, y se calcula utilizando el modelo propuesto por Beeman *et al*:

$$\Delta\theta_b = (FWHM - 15)/6 \quad (\Delta\theta_b \text{ en grados}); \text{ donde FWHM (del Inglés full width}$$

at half maximum) corresponde al ancho a la mitad del pico de la banda de la

señal Raman. Experimentalmente se ha observado que para el silicio amorfo hidrogenado, este parámetro se encuentra en el intervalo $7.7^\circ \leq \Delta\theta_b \leq 10.5^\circ$.

Valores menores de $\Delta\theta_b$ corresponden a estructuras que han sido sometidas a un tratamiento térmico a altas temperaturas con atmósferas controladas^[77].

Beeman *et al* proponen que es imposible conseguir estructuras amorfas con

redes que presenten $\Delta\theta_b \leq 6.6^\circ$ pues esto implicaría un proceso de cristalización [77].

Nuestras estructuras presentan valores FWHM entre 50 y 70 cm^{-1} , lo cual produce valores pequeños de $\Delta\theta_b$ (entre 6.8 y 9 grados), lo que indica que nuestras películas presentan un nivel de distorsión mínimo, y son comparables con películas que han sido sometidas a algún tipo de tratamiento térmico. Esto es importante pues es una confirmación de la posible estabilidad de nuestras películas ante agentes externos (radiación solar y cambios bruscos de temperatura), dado el grado de organización de la matriz amorfa, creado por la existencia de los nanocristales, los cuales tienden a crear un cierto orden “cristalino” alrededor de sus fronteras.

4.3 Caracterización química

4.3.1 Composición química (EDS)

En la figura 4.8 se muestran los resultados de un análisis químico para el material obtenido, por EDS, donde se corrobora que las películas están conformadas de silicio y cloro. El cloro aparece, como es de esperarse, debido al gas precursor utilizado en el crecimiento de las películas (SiH_2Cl_2).

El cloro forma enlaces terminales (Si-Cl), a cambio del hidrógeno (Si-H) que es un enlace más estable (mayor energía de enlace), produciendo así una mejor pasivación de la superficie de la película. También parte del cloro observado es proveniente de los restos del sustrato (monocristal de NaCl) disuelto en agua destilada para la preparación de la muestra para el HRTEM.

El sodio aparece (un pico de muy baja intensidad) debido a que las muestras para HRTEM se crecen sobre sustratos de cloruro de sodio monocristalino, y el cobre proviene de las rejillas de cobre utilizadas para realizar las mediciones de HRTEM, donde se recoge las muestras para su respectivo análisis.

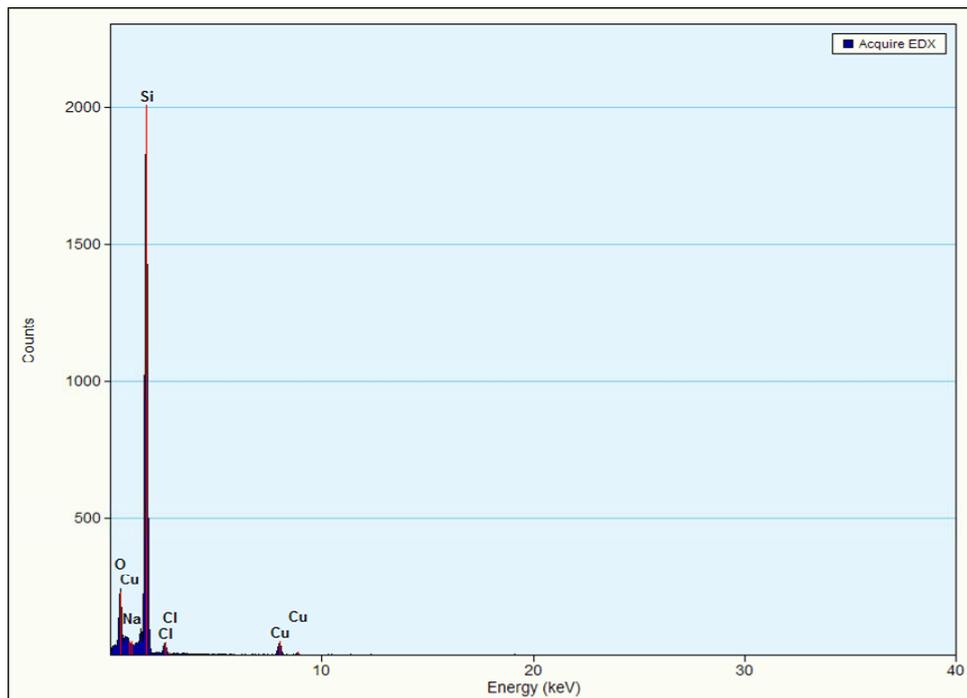


Figura 4.8. Resultado de análisis químico, por EDS de las películas.

4.3.2 Tipos de enlaces (FTIR)

Para determinar los tipos de enlaces presentes en las películas de silicio polimorfo (Si-H_n , Si_mH_n Si-O, Si-OH), así como su estabilidad química, se utilizó la técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier. Los enlaces presentes en el material pueden ser determinados a través de la energía de los modos vibracionales de las moléculas; las cuales tienen valores fijos de energía y se encuentran bien determinadas. En algunos casos estas energías pueden variar, dependiendo del entorno químico de la molécula, por lo que en los espectros se pueden presentar corrimientos; es decir, se encuentran en un rango de energías. Así por ejemplo los modos de vibración para los enlaces del tipo Si_mH_n , específicamente para el modo de vibración 'wagging', pueden aparecer en un rango de 630 a 650cm^{-1} y de 700 a 750cm^{-1} [4,86,87].

Los modos de vibración de los radicales SiH, SiH₂, están relacionados con la estructura de la película y ocurren en un entorno de los 2000cm^{-1} (Si-H), incluso pudiendo estar entre los 1950 y los 2200cm^{-1} . Estos últimos modos de vibración son muy clásicos en silicio amorfo hidrogenado [88-92].

En nuestro caso específico la posición y corrimiento de las bandas también están asociados íntimamente con la forma, tamaño y distribución de las nanopartículas dentro de la matriz amorfa [1-3]. Las figuras 4.9a y 4.9b muestran espectros de absorción, en la región de los 400 a 850cm^{-1} y de 1500 a 2400cm^{-1} . La región de 400 a 850cm^{-1} muestra dos bandas de absorción intensas centradas en 620cm^{-1} y 730cm^{-1} . Estas bandas están asociadas a los modos de vibración 'wagging' para los enlaces del tipo Si_mH_n .

Como se mencionó anteriormente los corrimientos presentes están relacionados con los esfuerzos y el ambiente químico, presentes en los enlaces Si_mH_n .

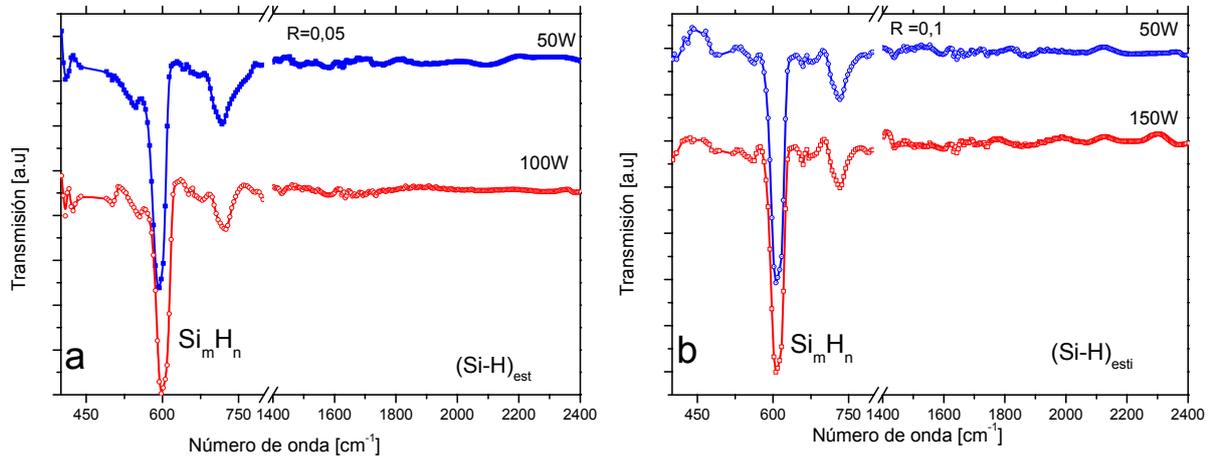


Figura 4.9. Espectros FTIR para muestras depositadas a diferentes condiciones. a) 50 y 100 W de RF, $R=0.05$. b) 50 y 150 W de RF y $R=0.1$

Estas bandas están relacionadas con el hidrógeno enlazado en la superficie de los nanocristales, lo cual a su vez establece el nivel de pasivación de la superficie de los nanocristales, lo que se verá reflejado en la intensidad de la fotoluminiscencia. Además los modos de vibración ‘stretching’, correspondientes a los enlaces Si-H y Si-H₂, que deben aparecer entre 1950 y 2200cm⁻¹, no se observan; esto indica que su concentración es menor al límite de detección del equipo (1%). El hecho de que haya poca concentración de este tipo de enlace confirma la estabilidad de nuestras películas ante la acción de agentes externos, ya que este tipo de enlaces son los principales responsables del efecto Staebler-Wronski (SWE) [13,14, 93].

La química del cloro introducida en el proceso PECVD, a través del gas precursor (SiH₂Cl₂), produce importantes diferencias, sobre las características y

propiedades del silicio polimorfo, con respecto al silicio amorfo estándar y al silicio polimorfo obtenido con SiH_4 como gas precursor del silicio ^[94-98].

Algunos aspectos importantes, como resultado de utilizar diclorosilano como gas precursor son:

- i. Se obtiene una mayor reactividad de las especies SiH_xCl_x , lo que estimula reacciones secundarias en fase gaseosa (con bajas diluciones de hidrógeno), permitiendo la formación y crecimiento de nanocristales de silicio en el plasma ^[94,98]. Así el incremento del flujo de SiH_2Cl_2 como el aumento de la potencia, pueden incrementar la concentración de las especies reactivas y proporcionar las condiciones adecuadas cercanas a la formación de polvos ^[1-4].
- ii. Las especies SiH_xCl_x son altamente reactivas con el hidrogeno atómico en la superficie de los nanocristales. Esto promueve reacciones exotérmicas que permiten la formación de HCl; causando calentamiento local, proporcionando las condiciones adecuadas para que ocurra cristalización (nc-Si), todo esto a bajas temperaturas de depósito ^[13,99].
- iii. El cloro actúa como un enlace terminal (pasivador de la superficie de la película), debido a la estabilidad del enlace Si-Cl (391kJ mol^{-1}), con respecto a los enlaces Si-H (328 kJ mol^{-1}) y Si-Si (226 kJ mol^{-1}). Así los enlaces Si-Cl limitan el crecimiento de los nanocristales de silicio ^[13].

La ausencia de enlaces monohidruro de silicio (Si-H), los cuales deben aparecer entre 2000 y 2200 cm^{-1} , se puede deber a la extracción del hidrógeno atómico a través de efusión de hidrógeno en forma de HCl. Estos enlaces son metaestables y débiles, propensos a reaccionar con el cloro. Por otra parte, los

enlaces de hidrógeno presentes en la superficie de las inclusiones de nanocristales contribuyen a mejorar la estabilidad de la estructura. Además los enlaces Si_mH_n ; unidos a la superficie de los nanocristales, son más estables que los monohidruros (Si-H); formando parte de la matriz. Los enlaces Si_mH_n alrededor de 600 y 730cm^{-1} , se han reportado, como enlaces pasivadores de la superficie de los nanocristales, que se encuentran embebidos en la matriz amorfa de silicio [87,100-02].

Otro aspecto importante a resaltar es que en el espectro FTIR, la banda correspondiente a enlaces Si-Cl, entre 580 y 600cm^{-1} prácticamente no se observa, lo que indica un contenido muy bajo de cloro dentro de la película. Esto puede ser originado por la efusión y escape del cloro en forma de HCl dentro del plasma, el cual se va en forma gaseosa y permite que la película sea muy estable en el tiempo. Es importante reportar que se realizaron mediciones de FTIR a las películas un año después de que fueron creadas y no se apreciaron cambios en su estructura ni incorporación de grupos OH, los cuales son característicos de inestabilidad química de las películas.

4.4 Caracterización opto-electrónica

4.4.1 Coeficiente de absorción

El coeficiente de absorción (α) es un parámetro muy importante en la caracterización de materiales para usos fotovoltaicos, ya que proporciona información de cómo y qué cantidad de material se necesita para que se absorba de manera eficiente toda la radiación electromagnética.

El coeficiente de absorción se determinó a partir de los resultados de mediciones de transmitancia en las películas depositadas sobre sustratos de

cuarzo, teniendo en cuenta el espesor para cada muestra y aplicando la ley de Lambert-Beer.

En la figura 4.10a y 4.10b se muestran los resultados del coeficiente de absorción para $R=0.05$ y $R=0.1$, respectivamente, así como el del silicio amorfo convencional y el del silicio cristalino para usar como referencia y medio de comparación. La zona del espectro que se muestra es el de mayor interés para uso fotovoltaico entre los 350 y 1100 nm. En ambas figuras se observa como varía el coeficiente de absorción en función de la potencia del plasma.

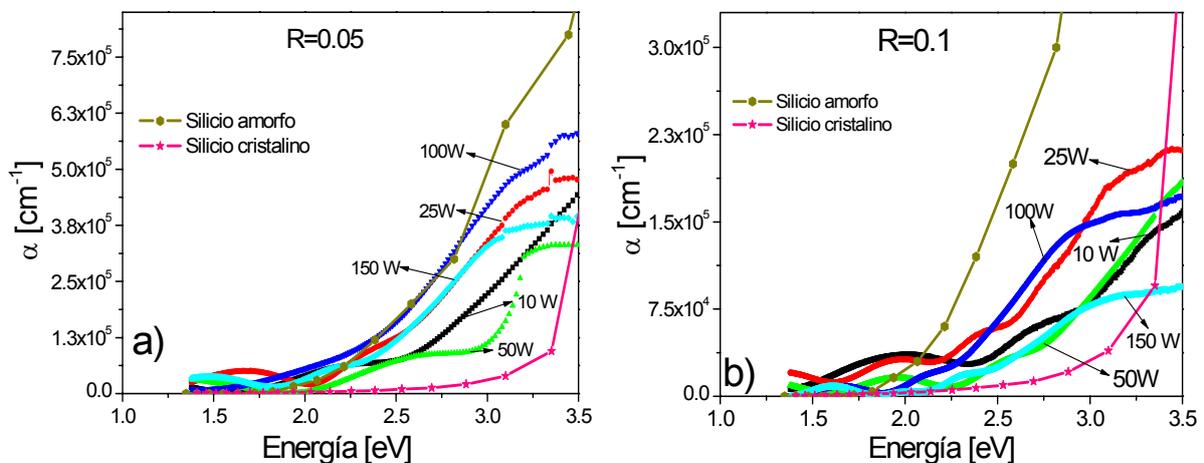


Figura 4.10. Coeficiente de absorción para $R=0.05$ (a) y $R=0.1$ (b).

Para una energía determinada, en la zona de alta absorción ($\alpha > 10^4$), observamos una diferencia de un orden de magnitud entre el coeficiente de absorción para $R=0.05$ y $R=0.1$, esto implica mayor absorción de fotones al interior del material con $R=0.1$, muy similar al del silicio amorfo convencional,

no así para las muestras de $R=0.05$, cuyo coeficiente de absorción es menor en un rango de longitudes de ondas entre los 350 y los 650 nm.

Al comparar el coeficiente de absorción a una misma longitud de onda (540nm, ó 2.29 eV, correspondiente al pico del espectro solar), éste es tres veces mayor para las muestras con $R=0.05$ con respecto a las muestras con $R=0.1$.

Las muestras crecidas con $R=0.05$ y 100 watt de potencia presenta un mayor coeficiente de absorción en el intervalo de 1.5 a 2.85 eV (826 – 430nm), que lo reportado para el silicio amorfo hidrogenado convencional. Los resultados obtenidos muestran que el coeficiente de absorción de las películas obtenidas es mayor que el coeficiente de absorción del silicio cristalino en todos los casos y similar al coeficiente de absorción del silicio amorfo estándar en un buen rango del espectro solar.

4.4.2 Ancho de banda prohibida o ancho de banda óptica

Una parte importante de trabajo de investigación es proponer este nuevo material para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, tanto en estructuras tipo *p-i-n* como estructuras tipo HIT; por lo que es necesario el cálculo de la banda prohibida (E_g), el índice de refracción y sus propiedades ópticas, para de esta forma, determinar en función de los parámetros de crecimiento, cual película se puede utilizar como: material absorbente, material ventana o capa intrínseca intermedia pasivante, en la fabricación de las estructuras antes mencionadas.

Para determinar las propiedades ópticas y opto-electrónicas se combinaron las técnicas de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), Elipsometría espectroscópica y fotoluminiscencia. Por medio de las mediciones de

espectroscopia UV-Vis se determinó el ancho de banda óptico (E_g^{op}) del material, usando el modelo de Tauc, el cual consiste en graficar $(\alpha hv)^{1/2}$ vs (hv) y hacer una regresión lineal en la zona de alta absorción donde exista un comportamiento lineal de $(\alpha hv)^{1/2}$ en función de la energía de los fotones [48,100]. El ancho de banda prohibida o “optical Gap” como se menciona en la literatura en ingles, corresponde al intercepto de la zona recta con el eje de las abscisas. Ésta es una buena aproximación del ancho de banda óptico efectivo, y es representativo para todo el material.

La figura 4.11 se muestran los resultados obtenidos por el modelo de Tauc para cuatro muestras, variando la potencia del plasma y la relación: $[SiH_2Cl_2]/[H_2]$.

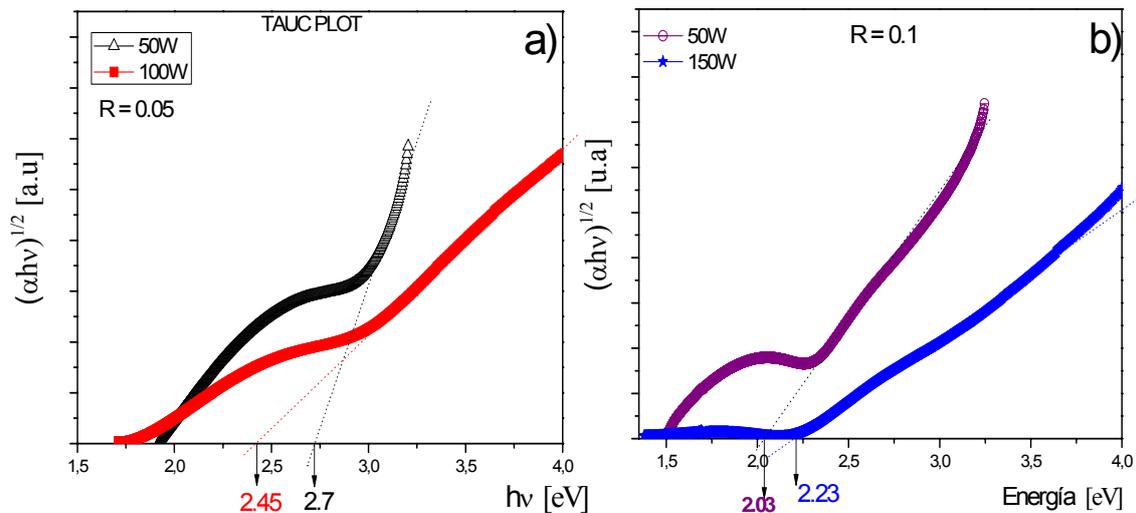


Figura 4.11. Ancho de banda óptico, obtenidos por el método de Tauc.
a) $R = 0.05$. Potencias 50 y 100W. b) $R = 0.1$. Potencias 50 y 150W.

El ancho de banda óptico presenta corrimientos al rojo como función de $R = [SiH_2Cl_2]/[H_2]$. Al comparar las curvas mostradas en la gráfica 4.11 se puede observar que al aumentar R de 0.05 a 0.1, El ancho de banda óptico disminuye de 2.70 a 2.23eV y de 2.45 a 2.03eV respectivamente. Este último resultado es consistente con el aumento en el número y tamaño de los nanocristales

anteriormente reportado. El ancho de banda correspondiente a la matriz muestra comportamientos diferentes como función de la potencia RF; como corrimientos al rojo para $R=0.05$ y al azul para $R = 0.1$. Todo lo anterior está relacionado con el contenido y tipo de enlaces del hidrógeno dentro de la película matriz amorfa.

El incremento de la potencia a 150W, para $R=0.05$ produce más hidrógeno atómico durante el proceso de crecimiento de la película. La presencia de este hidrógeno juega un papel importante en la creación de sitios de nucleación en la superficie del sustrato, a través de la ruptura de enlaces débiles de Si-H y/o reaccionando con el cloro (producción de HCl). Este proceso produce un calentamiento localizado, permitiendo un incremento en el tamaño y densidad de los nanocúmulos, que se forman durante el proceso de depósito. Así para estas condiciones de depósito se forman nanocristales mucho más grandes, y por lo tanto el borde de absorción presenta un corrimiento hacia menores energías.

Para la muestra depositada a $R = 0.1$ y 150W de potencia RF, las zonas nanocristalinas fueron como promedio de 4.3nm, con una distribución mayor que va desde los 2nm hasta los 10nm y una alta densidad de nanocristales, produciendo una banda prohibida de 2.23eV. Este valor lo hace adecuado para ser utilizado como material ventana en celdas solares de silicio a películas delgadas de doble o triple unión.

En la figura 4.12a y 4.12b se muestra la variación del ancho de banda prohibida y la fracción cristalina para las dos relaciones de R. Como se observa en la figura 4.12a y 4.12b, la banda prohibida y la fracción cristalina presentan

prácticamente el mismo comportamiento, indicándonos la existencia de una correlación entre los parámetros en cuestión.

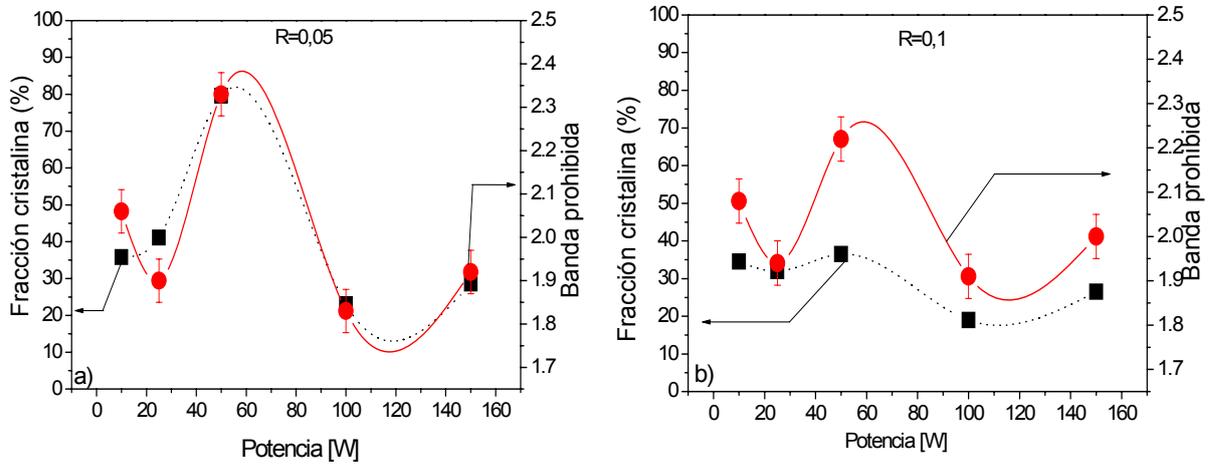


Figura 4.12 Variación de la fracción cristalina la banda prohibida en función de la potencia, para R=0.05 (a) y R= 0.1.(b)

En la tabla 4.4 se resumen los anchos de banda óptico calculados en la región lineal de la zona de alta absorción, es decir para valores del coeficiente de absorción mayores a 1×10^4 .

Para las dos relaciones de R, se encontraron brechas ópticas que varían entre 1.9 y 2.5eV.

Tabla 4.4. Brechas ópticas obtenidas por el método de Tauc.

| Potencia [W] | E_g [eV] | |
|--------------|------------|-------|
| | R=0.05 | R=0.1 |
| 10 | 2.35 | 2.48 |
| 25 | 2.38 | 2.50 |
| 50 | 2.70 | 2.03 |
| 100 | 2.45 | 1.90 |
| 150 | 1.95 | 2.23 |

Los corrimientos del ancho de banda óptico, se producen por una variación de los tamaños y la densidad de los nanocristales que a su vez modifican la energía de El ancho de banda óptico, de acuerdo a la ecuación de

confinamiento cuántico propuesta por Trwoga *et al*, para cúmulos de silicio de tamaño manométrico. Donde la energía de la banda prohibida es inversamente proporcional al cuadrado del diámetro de los nanocristales ^[104-105].

$$E_{op} = E_g + \frac{c}{a^2}. \quad \text{Ec (31)}$$

Donde c es la constante de confinamiento; que depende de las masas efectivas de huecos y electrones. E_g es la banda prohibida del silicio en bulto y a es el diámetro promedio de los cúmulos.

El efecto de confinamiento cuántico para estas estructuras solo se puede apreciar cuando las dimensiones de los cristales embebidos en la matriz son menores a 10nm.

Es importante recordar que el tipo y contenido de los enlaces silicio-hidrógeno presentes, tanto en la matriz como en la superficie de los nanocristales modifican la estructura de bandas, lo que implica necesariamente un cambio en el ancho de banda óptico del material ^[103].

4.4.3 Fotoluminiscencia (PL)

La fotoluminiscencia (PL) depende de las condiciones de depósito ^[21,106]. En la figura 4.13 se muestran diferentes espectros de fotoluminiscencia, que corresponden a muestras depositadas a diferentes condiciones de crecimiento. Es importante resaltar que se obtuvo intensa fotoemisión en la región visible del espectro, a temperatura ambiente, sin necesidad de realizar tratamiento térmico a ninguna de las muestras. La emisión pudo observarse a simple vista. Las fotografías, insertadas en cada gráfica, fueron tomadas con una cámara digital convencional y con la luz del laboratorio encendida, lo que muestra la

fuerte intensidad de fotoluminiscencia que se obtiene; la cual se debe a efectos de confinamiento cuántico en los nanocristales y a una excelente pasivación superficial de los mismos. La pasivación superficial de los nanocristales, vuelve prácticamente nulos los centros de recombinación no radiativos; posibilitando una emisión como la observada en las muestras aquí analizadas.

En la figura 4.13a, la fotoluminiscencia consiste de una banda entre 2.2 y 3.3 eV. Al incrementar la potencia de 50 a 100W, manteniendo el mismo valor de R, se produce un incremento en el ancho medio de la banda (figura 4b), lo cual está asociado a un incremento en la densidad y distribución de tamaños de los nanocristales como fue reportado anteriormente por HRTEM.

La figura 4.13c presenta una emisión muy similar a la obtenida en la figura 4.13a, en este caso las muestras fueron depositadas a 50 y 100W respectivamente, pero con diferente R. Los resultados de HRTEM, para ambas muestras son muy similares, y por lo tanto su fotoemisión.

El aumentar a 150W la potencia y R a 0.1 (figura 4.13d) produce una banda centrada en 2.4eV, produciendo emisión en el verde. De acuerdo a los modelos de confinamiento cuántico, la fotoluminiscencia en el visible, únicamente se puede obtener de nanocúmulos de silicio con diámetros menores a 10nm.

Este modelo ha sido explicado en trabajos anteriores donde se compara datos de fotoluminiscencia experimentales y teóricos, de nanocúmulos de silicio embebidos en matrices amorfas, donde se obtiene una excelente concordancia entre los resultados teóricos y experimentales ^[12,103-108,41-43].

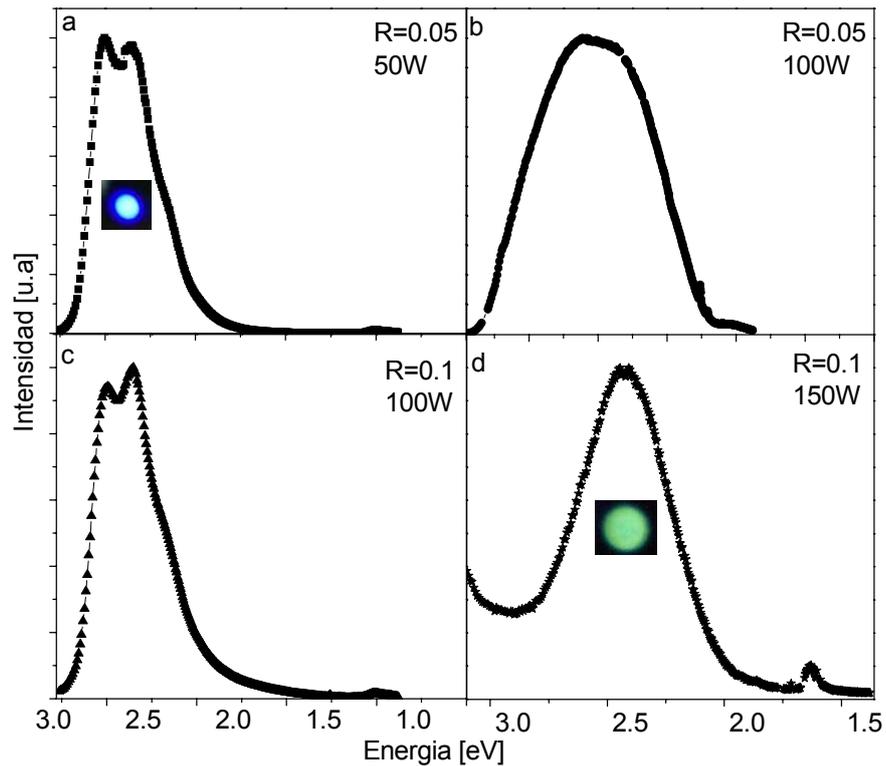


Figura 4.13 Espectros de fotoluminiscencia de muestras depositados a diferentes condiciones.

De acuerdo al modelo propuesto por Trwoga *et al* ^[104] los corrimientos de las bandas dependen del tamaño promedio y la distribución de los nanocristales de silicio, embebidos en la matriz amorfa.

Como consecuencia, el corrimiento observado hacia el rojo, con el aumento de la potencia mostrada en la figura 4.13, puede asociarse con el aumento en el tamaño promedio de los nanocristales de silicio embebidos en la matriz de silicio amorfa. Este resultado es completamente consistente, con los resultados obtenidos en absorción óptica y HRTEM; donde el ancho de banda prohibida se corre hacia el rojo, con el aumento de la potencia.

De la figura 4.13 (a) y (b), se puede deducir que el aumento de la potencia, causa un ampliación de la distribución de tamaños (asociado con la forma del espectro de fotoluminiscencia) de los nc-Si durante el proceso de crecimiento. Esto puede explicarse en términos del aumento del hidrógeno atómico al

aumentar la potencia, al mismo tiempo se incrementan los sitios de nucleación, extracción de Cl y calentamiento localizado; debido a la formación de HCl. Así el aumento de la potencia, causa una ampliación de la distribución de tamaños durante el crecimiento. También esto fue observado anteriormente por HRTEM. La fuerte fotoluminiscencia se atribuye a una muy buena pasivación (saturación de enlaces) de la superficie de los nanocristales. Esto basado en los resultados de FTIR que muestran bandas muy intensas correspondientes a los modos de vibración 'wagging' de los enlaces tipo Si_mH_n ; los cuales se atribuyen a la superficie de los mismos nanocristales, esto indica que los nanocristales se encuentran muy bien pasivados; es decir no presentan 'enlaces sueltos' (dangling bonds). Es importante resaltar que mediciones de FTIR se repitieron meses después, obteniendo los mismos resultados, lo que indica una excelente pasivación y estabilidad química de las películas.

Esta estabilidad es importante en los procesos de la fotoemisión, pues la presencia de defectos superficiales como los enlaces insaturados, actúan como centros de recombinación no radiativos, los cuales disminuyen o anulan la intensidad de la fotoemisión según la cantidad de defectos presentes. A partir de este postulado, podemos inferir que las muestras presentan una excelente pasivación, es decir que el nivel de defectos (enlaces insaturados) es muy bajo de tal forma que la intensidad en la fotoluminiscencia no se afecta considerablemente.

Otro aspecto a destacar, es la necesidad de enfriar por debajo de 80K, en el silicio amorfo estándar, para poder observar la luminiscencia, esto debido a su alta densidad de defectos, los cuales funcionan como centros de recombinación no radiativos.

En la tabla 4.5 se comparan los picos de fotoemisión obtenidos por fotoluminiscencia con el ancho de banda óptico obtenida por el modelo de Tauc. Se puede observar que los resultados, tanto de fotoluminiscencia como de ancho de banda óptico, guardan muy buena concordancia; pues como se discutió anteriormente, el aumento del ancho de banda prohibido, se debe a la disminución del tamaño promedio de los nanocristales de silicio embebidos en la matriz; éstos a su vez producen efectos de confinamiento cuántico, de acuerdo a la ecuación de confinamiento propuesta por Trwoga ^[28].

Tabla 4.5. Comparativo de las bandas de fotoluminiscencia y la banda óptica E_g obtenida por transmitancia.

| Potencia [W] | R=0.05 | | R=0.1 | |
|-----------------|------------------|---------------|------------------|---------------|
| | E_{PL} [eV] | E_g [eV] | E_{PL} [eV] | E_g [eV] |
| 10 | 2.27 | 2.35 | 2.28 | 2.48 |
| 25 | 2.25 | 2.38 | 2.26 | 2.50 |
| 50 | 2.88 | 2.70 | 2.87 | 2.03 |
| 100 | 2.59 | 2.45 | 2.47 | 1.90 |
| 150 | 2.70 | 1.95 | 2.44 | 2.23 |

4.4.4 Constantes ópticas

La luz polarizada reflejada de una superficie proporciona información importante de la muestra sujeta a análisis. Cuando la luz polarizada linealmente interactúa con una superficie, las componentes paralela y perpendicular del campo eléctrico experimentan diferentes absorciones y cambios de fase, generando luz polarizada elípticamente. El estudio de esta reflexión

característica es llamado elipsometría. Si se utilizan fotones de múltiples energías la técnica se llama elipsometría espectroscópica. Paul Drude fue el primero en realizar experimentos de elipsometría en 1880 y quien desarrolló las ecuaciones que hoy en día se usan para análisis de elipsometría. Esta técnica es muy utilizada para la caracterización de películas delgadas, teóricamente puede resolver cambios subatómicos en películas delgadas y pequeñas variaciones en las constantes ópticas.

Para la obtención de los parámetros ópticos y los espesores de la película, se necesita un modelo matemático que ajuste los datos experimentales. La interpretación de las medidas de elipsometría en películas amorfas, requiere parametrización de propiedades ópticas como función de la energía del fotón. Jellison y Modine han desarrollado un modelo para definir la función dieléctrica de semiconductores amorfos ^[56]. En el visible y el infrarrojo cercano la función pseudodieléctrica, de un semiconductor amorfo, puede ser descrita como una ley de dispersión basada en el oscilador armónico de Lorentz y la densidad de estados de Tauc ^[20]. Este modelo describe la dependencia de la energía de la parte imaginaria de la función dieléctrica así:

$$\varepsilon_2(E) = \frac{AE_0C(E-E_g)^2}{(E^2-E_0^2)^2+C^2E^2} \frac{1}{E}; E > E_g. \quad \text{Ec (32)}$$

Los cuatro parámetros de esta ley ofrecen información valiosa acerca de la estructura del material; banda prohibida E_g [eV], el factor A [eV] relacionado con la densidad del material, la posición del pico en el espectro definido por E_0 .

[eV] y el factor de desorden C [eV]. En nuestro caso se utilizó el modelo de Tauc-Lorentz a tercer orden para todas las muestras. La adquisición de los datos experimentales es relativamente sencilla, lo que representa otra ventaja para esta técnica, ya que se pueden medir muchas muestras rápidamente. Con los datos obtenidos se aplica un modelo usando parámetros tales como espesor de la capa y constantes ópticas.

Diferentes causas pueden producir errores en los modelos. Los más comunes son los errores en el espesor de la película y/o valores incorrectos de las constantes ópticas. Las constantes ópticas describen la respuesta del material a una perturbación electromagnética, proporcionando información de la absorción, dispersión y reflexiones características del material.

El infrarrojo cercano y el visible no penetran más de unos cientos de nanómetros dentro de un metal, como resultado el análisis por elipsometría para metales en bulto no funciona sino para una región superficial. En contraste a los metales, para películas delgadas de materiales dieléctricos de unos cientos de nanómetros de espesor, son ideales para estudios de elipsometría espectroscópica.

Para minimizar los errores producidos se ha desarrollado un modelo general llamado: aproximación de medio efectivo (EMA por sus siglas en Inglés: Effective Medium Approximation), para predecir el efecto de las inclusiones de un material determinado dentro de un material receptor o matriz. Este modelo teórico ha dado muy buenos resultados en el análisis de este tipo de

materiales. Los dos modelos de aproximación de medio efectivo (EMA), más comúnmente usados son el de Maxwell-Garnett ^[109,110] y el de Bruggeman ^[111].

4.4.4.1 Aproximación de medio efectivo

El modelo de Maxwell-Garnett, el cual asume inclusiones esféricas de material B y C dentro de una matriz receptora de material A, es un modelo muy utilizado. La derivación original de Maxwell-Garnett asume inclusiones esféricas de un material B, dentro de la matriz receptora. El método de Maxwell-Garnett es válido siempre y cuando estas inclusiones esféricas que se encuentran suficientemente separadas unas de otras de manera que no interactúen. En la práctica se acepta una fracción de volumen menor a 30% y diámetros menores a 1/5 de la longitud de onda.

A diferencia de Maxwell-Garnett, la aproximación de medio efectivo de Bruggeman, no asume un material receptor sino que pondera igualmente los materiales constituyentes de acuerdo con sus fracciones volumétricas y sus funciones dieléctricas. Por lo tanto no hay restricciones de fracción volumétrica, como se mencionó anteriormente para el modelo de Maxwell-Garnett.

En general, se ha observado que el modelo de Maxwell-Garnett es adecuado para películas que implican etapas iniciales de crecimiento de películas discontinuas, mientras que el modelo de Bruggeman describe mejor películas rugosas y efectos de mezclas de las películas ^[109-11].

Los datos obtenidos, coeficientes de reflexión complejos, son analizados por un programa de análisis de regresión. Se crea un modelo físico con parámetros como: el ángulo de incidencia de la luz, el espesor de la película y las

constantes ópticas de la película. A continuación se calcula el error cuadrático medio (MSE por sus siglas en inglés: Mean Square Error), la cual es esencialmente la suma de las diferencias entre las medidas experimentales y los cálculos teóricos para cada pareja (Δ, Ψ). El MSE está relacionado con el indicador estadístico χ^2 .

Se utiliza un algoritmo de regresión para minimizar el MSE ajustando los valores de uno o más parámetros. Si el MSE final es pequeño y los valores de los parámetros tienen sentido físico, el modelo se puede considerar correcto.

Para los cálculos se utilizó el modelo de medio efectivo de Bruggeman para todas las muestras. A partir de esto se determinaron las propiedades ópticas, como el índice de refracción, el ancho de banda prohibido y la constante dieléctrica real e imaginaria de las muestras.

En la figura 4.14a se muestra el índice de refracción, y en la 4.14b el coeficiente de extinción, en función de la energía del fotón; para el silicio amorfo (a-Si) y el silicio cristalino (c-Si).

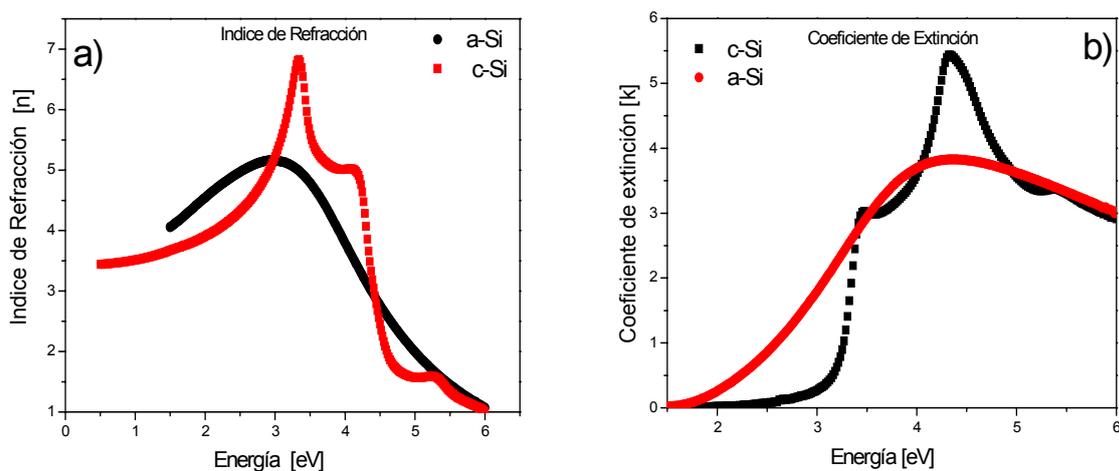


Figura 4.14. a) Índice de Refracción. b) Coeficiente de Extinción

De los resultados de elipsometría espectroscópica, se obtienen estas dos propiedades ópticas de nuestro material. En la figura 4.15, se muestran el índice de refracción y el coeficiente de extinción para la muestra para R=0.05 y 50W. Se obtiene un valor intermedio entre el del silicio amorfo y el del silicio cristalino del el índice de refracción, medido a $\lambda=620\text{nm}$.

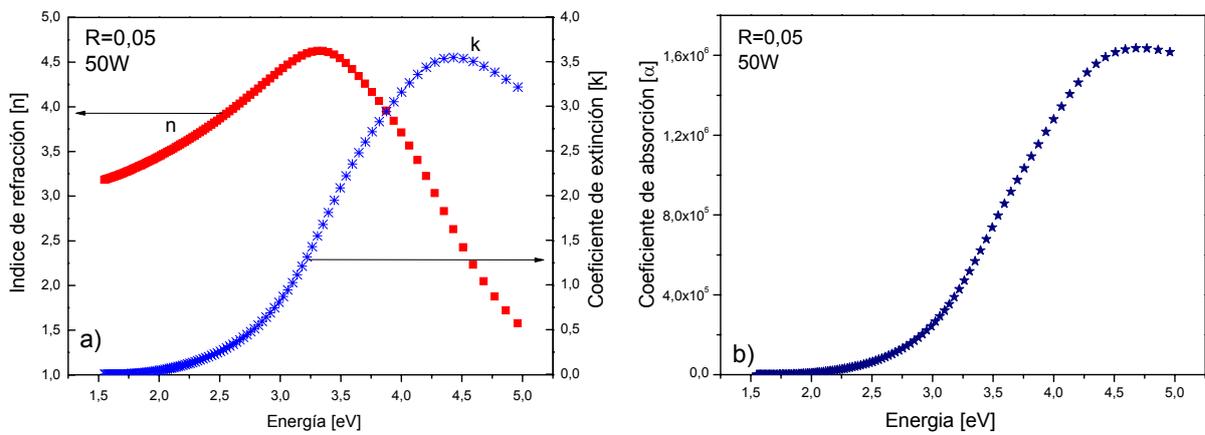


Fig. 4.15. Índice de refracción (a), coeficiente de extinción (a) y coeficiente de absorción para (b) 50 W y R = 0.05, obtenidos por elipsometría espectroscópica.

En la tabla 4.6 se muestran los resultados, para todas las muestras, del ancho de banda prohibida (E_g), el índice de refracción y su respectivo Chi cuadrado (χ^2).

Tabla 4.6 Variación del índice de refracción y ancho de banda prohibida en función de la potencia.

| Potencia [W] | R=0.05 | | | R=0.1 | | |
|--------------|------------|------------------------------|----------|------------|------------------------------|----------|
| | E_g [eV] | n ($\lambda=620\text{nm}$) | χ^2 | E_g [eV] | n ($\lambda=620\text{nm}$) | χ^2 |
| 10 | 2.0 | 3.09 | 1.3 | 1.91 | 3.42 | 1.36 |
| 25 | 1.9 | 3.42 | 0.2 | 1.58 | 2.94 | 2.43 |
| 50 | 1.79 | 3.44 | 1.0 | 2.03 | 2.65 | 1.1 |
| 100 | 1.92 | 3.45 | 0.7 | 1.85 | 3.05 | 5.8 |
| 150 | 1.78 | 2.57 | 1.2 | 2.19 | 2.01 | 5.6 |

El ancho de banda óptico obtenido, se encuentra dentro de lo esperado, desde 1.58 a 2.19eV, para las dos relaciones de R, pero en todos los casos por debajo de los resultados obtenidos por el método de Tauc.

De los resultados, obtenidos por elipsometría espectroscópica, podemos decir, que el índice de refracción varía entre 2.6 y 3.5, excepto para la muestra con $R=0.1$ y 150W que presenta un índice de refracción de 2.01.

Los materiales polimorfos reportados en la literatura presentan índices de refracción en esos rangos en función de la densidad de las películas, y densidad de nanocristales ^[112]. En nuestro caso creemos que los bajos índices de refracción se deben a un aumento en la porosidad de las películas debido a una mayor cantidad de cloro como enlace terminal y una efusión grande de hidrógeno lo cual ocurre para mayores potencias como es el caso de la muestra con 150W y $R=0.1$.

Los resultados obtenidos tanto por medidas de transmitancia como por elipsometría son congruentes, aunque por ser dos técnicas diferentes; una experimental y la otra teórico-experimental, los resultados presentan diferencias. Como se mencionó anteriormente, se utilizó el modelo de aproximación de medio efectivo de Bruggeman; el cual es el más apropiado para el material que estamos trabajando, aunque con diferencias importantes, como son: los cúmulos no son esféricos, presentan formas irregulares, a diferencia del modelo de Bruggeman que considera cúmulos completamente esféricos. Otro factor importante que afecta los resultados, son los tamaños, Bruggeman considera tamaños a nivel micrométrico y en nuestro caso tenemos tamaños del orden nanométrico, lo que genera otra diferencia importante con el EMA utilizado en los análisis.

4.5 Caracterización eléctrica

Para la realización de las mediciones eléctricas se evaporaron electrodos coplanares, de forma rectangular (plata 99.999% de pureza), sobre cada una de las muestras. Las medidas se hicieron sobre las películas crecidas sobre cuarzo (material altamente resistivo), con el fin de asegurar que la conducción se debe únicamente a la muestra. Las dimensiones y configuración de los electrodos, para las mediciones eléctricas se muestran en la figura 4.16.

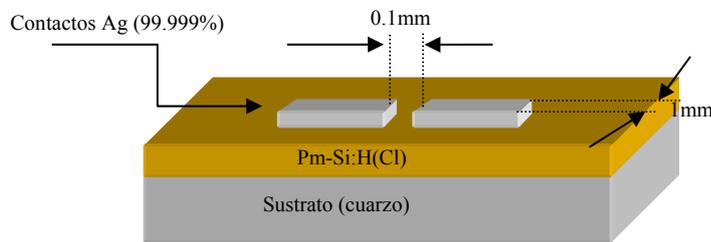


Figura 4.16. Configuración de electrodos para mediciones de conductividad y fotoconductividad.

4.5.1 Fotoconductividad

Como se explicó en el capítulo 3 (sección 3.7) las mediciones de fotoconductividad se hicieron en oscuridad y bajo iluminación; utilizando para iluminar una lámpara de halógeno, de intensidad controlable a través de un potenciómetro. A todas las muestras se les realizaron mediciones de corriente vs. Voltaje (I-V), para confirmar que los contactos fueran óhmicos.

A partir de estas mediciones se determinó la fotosensibilidad ($\Delta\sigma/\sigma_{obs}$); donde

$$\Delta\sigma = \sigma_{ilu} - \sigma_{obs} . \quad \text{Ec (33)}$$

Las mediciones de fotoconductividad se hicieron a temperatura ambiente. Se obtuvieron conductividades en un rango de $\sim 10^{-6}$ a $\sim 10^{-8}$ Siemens/cm. Se obtuvo un cambio de dos órdenes de magnitud en la conductividad para todas las muestras, después de realizar la diferencia entre conductividad bajo iluminación y conductividad en oscuridad ($\Delta\sigma = \sigma_{\text{ilu}} - \sigma_{\text{obs}}$).

También se calculó la rapidez de respuesta a la luz, como la pendiente de la recta comprendida entre los puntos en oscuridad y en iluminación. Esta rapidez está dada en A/s. Se obtienen valores del orden de $\sim 10^{-9}$ y $\sim 10^{-5}$ A/s, estos valores están relacionados con la fotosensibilidad y muestran que las películas son altamente fotosensibles (presentan respuesta eléctrica al ser expuestas las películas a luz blanca). Como se ha discutido anteriormente, esta característica se atribuye a una buena pasivación de la superficie de la película alrededor de los nanocristales, y al bajo contenido de enlaces Si-H, lo que fue corroborado por FTIR. La respuesta a la luz se debe al mayor orden que presentan las películas como se demostró a través de los resultados obtenidos por espectroscopia Raman y HRTEM.

Otro factor importante que se debe tener en cuenta, es el confinamiento cuántico, debido a la presencia de nanocristales, con tamaños entre 2 y 5nm, como lo demostró Trowga et al, donde en nanocristales de silicio se produce fotoemisión a partir de la generación de pares electrón-hueco. Unido a esto, la excelente pasivación disminuye considerablemente los centros de recombinación no radiativos, mejorando así la fotoconductividad.

En la figura 4.17 se presenta la respuesta a la fotoconductividad, de la muestra correspondiente a R=0.05 y 50W. Se aprecia claramente cómo cambia la fotocorriente de oscuridad a iluminada, con una diferencia de dos órdenes de

magnitud en la fotocorriente entre oscuridad e iluminada. Todas las muestras presentaron este comportamiento.

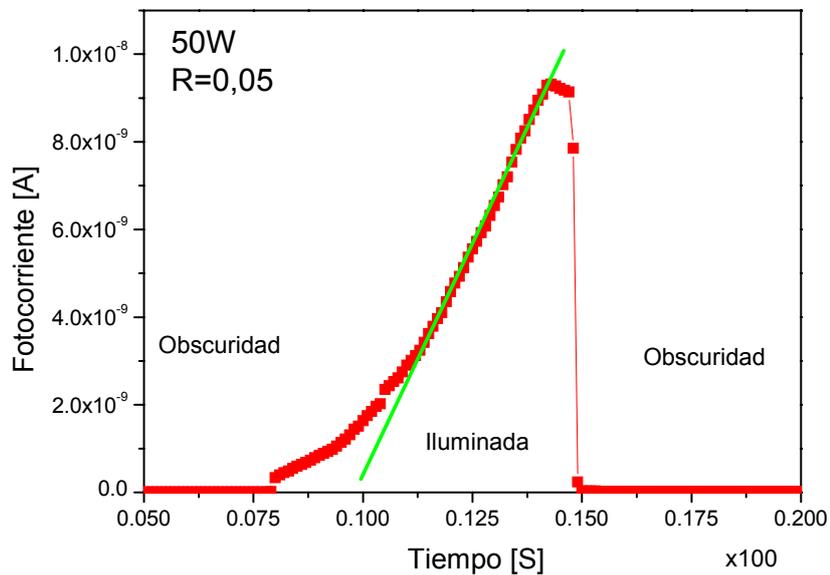


Figura 4.17. Fotoconductividad en oscuridad e iluminada en función del tiempo.

Los resultados de conductividad en oscuridad (σ_{obs}), en iluminación (σ_{ilu}) y fotoconductividad ($\Delta\sigma$) se muestran en la tabla 4.7. Se muestra la conductividad en oscuridad y bajo iluminación, foto sensibilidad ($\Delta\sigma/\sigma_{obs}$) y la rapidez de respuesta a la luz.

Tabla 4.7. Mediciones de conductividad en oscuridad e iluminación y fotosensibilidad.

| Potencia [W] | Corriente Oscuridad [A] | Corriente Iluminada [A] | σ_{obs} [S/cm] | σ_{ilum} [S/cm] | $\Delta\sigma$ [S/cm] | $\Delta\sigma/\sigma_{obs}$ | Rapidez de respuesta a la luz [A/s] |
|--------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| GR=0,05 | | | | | | | |
| 10 | 1,85E-10 | 9,30E-08 | 1,90E-08 | 9,68E-06 | 9,66E-06 | 508,17 | 4,64E-07 |

| | | | | | | | |
|-------|----------|----------|----------|----------|-----------|--------|----------|
| 25 | 2,05E-10 | 3,18E-08 | 1,85E-08 | 2,92E-06 | 2,90E-06 | 156,37 | 1,58E-07 |
| 50 | 4,18E-11 | 9,37E-09 | 8,17E-09 | 1,83E-06 | 1,82E-06 | 223,00 | 1,47E-09 |
| 100 | 2,82E-12 | 2,44E-10 | 8,67E-10 | 7,50E-08 | 7,41E-08 | 85,54 | 3,85E-11 |
| 150 | 1,90E-11 | 2,86E-09 | 1,75E-09 | 2,64E-07 | 2,62E-07 | 149,35 | 2,73E-08 |
| R=0,1 | | | | | | | |
| 10 | 5,63E-12 | 5,06E-10 | 2,18E-10 | 1,96E-08 | 1,94E-08 | 88,91 | 1,87E-10 |
| 25 | 2,05E-11 | 1,85E-09 | 8,97E-10 | 8,11E-08 | 8,02E-08 | 89,34 | 4,08E-10 |
| 50 | 4,01E-11 | 1,50E-08 | 2,32E-09 | 8,70E-07 | 8,68E-07 | 374,06 | 4,34E-10 |
| 100 | 1,09E-09 | 5,86E-08 | 5,11E-08 | 2,73E-06 | 2,68E-06 | 52,50 | 1,40E-07 |
| 150 | 2,34E-10 | 1,35E-08 | 6,05E-09 | 3,50E-07 | 3,448E-07 | 56,81 | 6,63E-08 |

La figura 4.18a y 4.18b muestran las variaciones de la conductividad en obscuridad y en iluminación, en función de la potencia del plasma, para R=0.05 y R=0.1 respectivamente. Para R=0.05, fig. 4.18a se aprecia una disminución de la conductividad, a medida que aumenta la potencia, tanto en obscuridad como en iluminación.

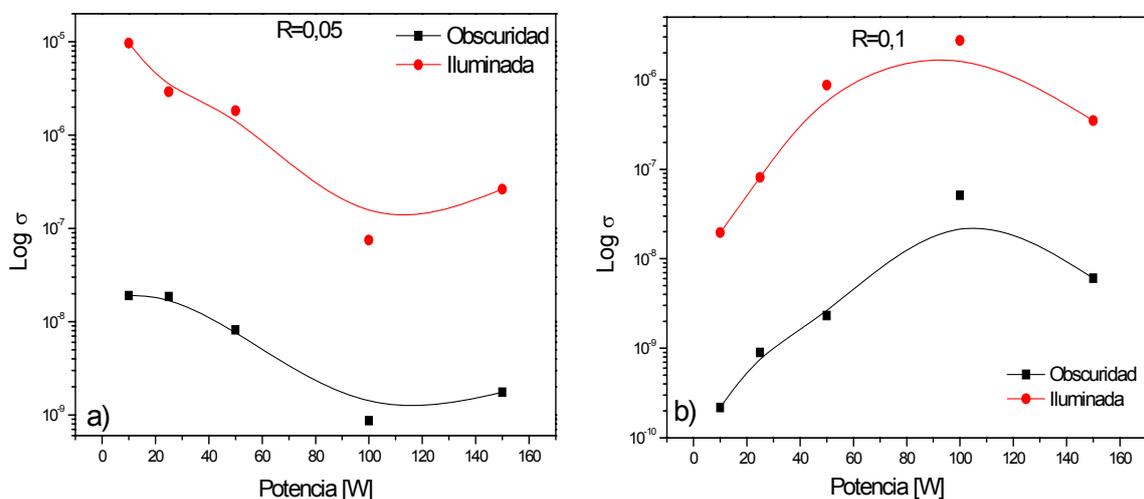


Figura 4.18. Variación de la conductividad en obscuridad e iluminación, en función de la potencia del plasma. a) R=0.05. b) R=0.1.

En 100W se obtiene un mínimo y finalmente (150W) un ligero aumento. Ésto ha sido reportado por otros autores, los cuales encontraron que las películas con menor fracción cristalina, es decir, las películas más amorfas son más

fotoconductoras y más sensibles que las que presentan mayor grado de cristalinidad. Este fenómeno es mucho más complejo pues la distribución de tamaño de los nanocristales y su densidad deciden la cantidad de fronteras de grano y su estado eléctrico, lo cual influye fuertemente en los mecanismos de transporte^[113]. Para $R=0.1$, figura 4.18b, el comportamiento es inverso, se observa un aumento de la conductividad tanto en oscuridad como en iluminada, a medida que aumenta la potencia, alcanzando un máximo en 100W y finalmente una ligera disminución a 150W.

En la figura 4.19 se muestra la variación de la fotosensibilidad $\Delta\sigma/\sigma_{obs}$ en función de la potencia. Se aprecia un comportamiento, de la fotosensibilidad muy similar para las dos relaciones, $R=0.05$ y 0.1 . Para 50W de potencia se presenta una fotosensibilidad alta (exceptuando el punto para 10W y $R=0.1$ la cual presenta el mayor valor).

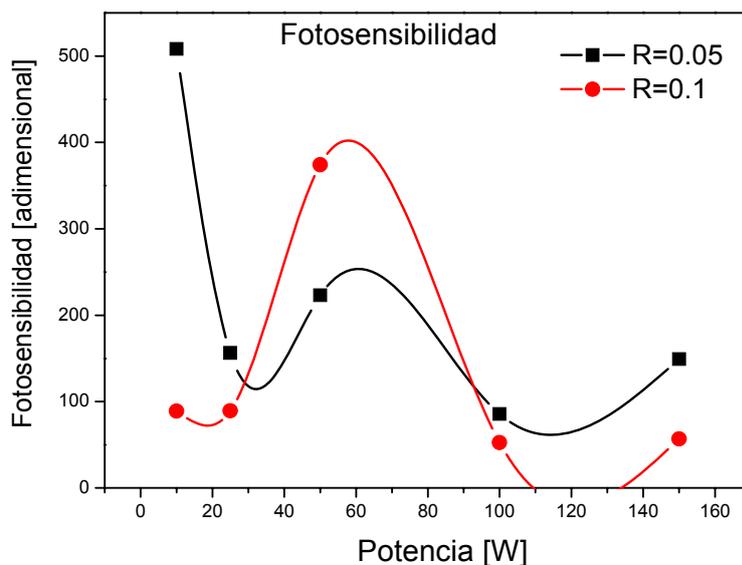


Figura 4.19. Fotosensibilidad en función de la potencia.

En 100W hay una disminución y para 150W se aprecia un ligero aumento. Lo importante a resaltar sobre este parámetro, es que todas las muestras presentan fotosensibilidad y que ésta es del mismo orden de magnitud para todas las muestras. Para las aplicaciones que se le pretenden dar a este material, los fotovoltaicos, es importante que presenten una alta sensibilidad a la luz solar, como se muestra en la figura 4.19.

4.5.2 Conductividad eléctrica en función de la temperatura

Se realizaron medidas de conductividad en función de la temperatura, desde temperatura ambiente ($25\pm 1^\circ\text{C}$) hasta 80°C . A partir de estas medidas se calculó la energía de activación; utilizando la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_\sigma}{k_B T}\right] \quad \text{Ec (34)}$$

Donde σ_0 es una constante propia del material, k_B es la constante de Boltzman y E_σ es la energía de activación. En la figura 4.20 se muestra la variación de la conductividad en obscuridad como función de la temperatura, desde 26 hasta 80°C . Se aprecia claramente el comportamiento clásico de un semiconductor (exponencial), donde a medida que aumenta la temperatura aumenta la conductividad eléctrica.

Este comportamiento es clásico de la matriz de silicio amorfo donde la conducción es por emisión termoiónica. En la figura insertada en la figura 4.20, se muestra la linealización para los datos de la muestra con $R=0.05$ y 50W con el fin de obtener la energía de activación. De este resultado podemos decir que

el material tiene el comportamiento de un semiconductor. Éste comportamiento se presentó para todas las muestras.

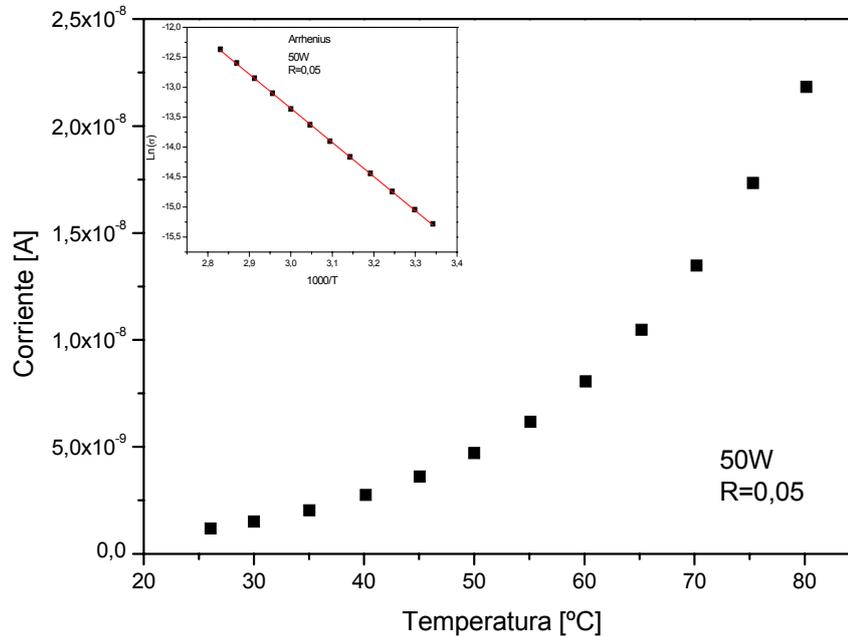


Figura 4.20. Curva I vs T, y su respectivo arreglo Arrhenius, para R= 0.05 y 50W.

En la tabla 4.8 se muestran las energías de activación para R=0.05 y R=0.1, en función de la potencia, obtenidas de los resultados de Arrhenius. Las energías de activación se encuentran dentro de lo reportado por la literatura para este tipo de material. *Gope et al* ^[113] reporta energías de activación desde 0.08eV hasta 0.32eV, variando la presión. En nuestro caso encontramos energías de activación que varían entre 0.09 eV y 1.09 eV. Los valores bajos de energía de activación pueden ser originados por conducción por saltos entre niveles localizados, mientras que una sola energía de activación con valores más altos es clásica de conducción por emisión termiónica.

Tabla 4.8. Resultados de energías de activación a partir de Arrhenius.

| Potencia [W] | Energía de activación Ea [eV] | |
|-----------------|----------------------------------|-------|
| | R=0.05 | R=0.1 |
| 10 W | 0,71 | 0.09 |
| 25 W | 0,34 | 0.59 |
| 50 W | 0,49 | 1.04 |
| 100 W | 0,35 | 0.67 |
| 150 W | 0,41 | 1.09 |

CONCLUSIONES

- ✓ Se obtuvo el material propuesto, el silicio polimorfo con características adecuadas para su uso en dispositivos fotovoltaicos, como son: diferentes anchos de banda prohibida, fuerte fotoemisión en la región del visible (conversor de frecuencia) y alta fotosensibilidad.
- ✓ Se determinaron los parámetros de crecimiento, adecuados para la obtención de las películas de silicio polimorfo, utilizando diclorosilano como gas precursor de silicio.
- ✓ Las películas presentan bajo contenido de hidrógeno, como se corroboró por FTIR, esto conlleva a una menor cantidad de enlaces silicio-hidrógeno en la superficie de la matriz amorfa, produciendo una mayor estabilidad con la exposición a la luz solar, que el silicio amorfo estándar (Staebler-Wronski).
- ✓ La estabilidad de las películas al ser expuestas a la luz solar, se mejora con la inclusión de cloro en su estructura. Este produce enlaces terminales de silicio-cloro que reemplazan a los enlaces silicio-hidrógeno; los cuales son metaestables bajo iluminación.
- ✓ Las características estructurales obtenidas en las películas producen una mayor estabilidad estructural de las mismas.
- ✓ La utilización de diclorosilano como gas precursor de silicio produce, además de las características antes mencionadas, la coexistencia de las fases nanocristalina, amorfa y cristalina; es decir la fase polimorfa directamente después del proceso de crecimiento, sin necesidad de realizar algún tipo de tratamiento térmico posterior.

Observaciones

- Las tasas de crecimiento, para $R=0.1$, fueron mayores que para $R=0.05$, esto puede atribuirse a una menor cantidad de diclorosilano en la mezcla de gases dentro del plasma; lo que implica menor contenido de silicio disponible para el crecimiento de la película.
- Para potencias intermedias ocurre una disminución del espesor tanto para $R= 0.05$ y 0.1 ; esto se atribuye a los procesos químicos que suceden dentro del plasma durante el crecimiento de la película, como es la formación de HCl; el cual produce un efecto adverso en el crecimiento de la película, es decir, que se genera una competencia entre ataque y crecimiento; siendo mayor el primero.
- El tamaño promedio y la densidad de nanocristales como función de la potencia, para $R=0.05$ presenta un máximo y una saturación para las potencias intermedias con un posterior decaimiento para $150W$ de potencia. Para $R=0.1$, se aprecia un crecimiento continuo, de los tamaños a medida que aumenta la potencia. Esto se debe a un mayor contenido de hidrógeno y silicio ($R=0.1$), proporcionando las condiciones adecuadas para que haya nucleación y crecimiento de los nanocristales dentro de la matriz amorfa.
- Las películas presentan un grado de distorsión de la matriz mínimo; según el modelo de *Beeman et al*; el cual determina el grado de 'orden' de acuerdo al corrimiento de la banda de 520cm^{-1} de Raman. Encontramos que nuestras películas presentan valores de $\Delta\theta_b$ menores a los reportados por la literatura, entre 5.6 y 9.1. lo que significa que las películas presentan un 'mayor orden', y son comparables a películas que han sido sometidas a un tratamiento térmico.
- Los modos de vibración encontrados entre 630 y 650cm^{-1} , corresponden a enlaces silicio-hidrógeno en la superficie de los nanocristales (enlaces del tipo Si_mH_n 'wagging'). Estos producen una excelente pasivación.
- Los corrimientos del ancho de banda óptico, al variar las condiciones de depósito; como una función de los tamaños de los nanocristales están sujetos a la ecuación de confinamiento propuesta por *Trwoga et al*, para nanoclusters de silicio.
- La fotoemisión depende de la densidad y pasivación de los nanocristales presentes en la película.
- La pasivación superficial, proporciona muy buena estabilidad química a la película; confirmado por FTIR, ésto basado en el hecho de que la fotoluminiscencia y la absorción óptica fue la misma después de varios meses de obtenidas las muestras.

- Las muestras con mayor fotosensibilidad fueron las crecidas a menor potencia dado su baja densidad y menor tamaño de los nanocristales embebidos en la matriz amorfa.
- Todas las muestras presentan fotoconductividad con una diferencia de dos órdenes de magnitud entre conductividad en oscuridad y en iluminación.
- Se observó que para la muestra depositada a $R = 0.1$ y $150W$ de potencia RF, las inclusiones nanocristalinas fueron como promedio de $4.3nm$, con una distribución mayor que va desde los 2 hasta los $10nm$ y una alta densidad de nanocristales, provocando que se observe un solo ancho de banda prohibido (Gap óptico) del orden de $2.23eV$. Este comportamiento hace que pueda ser considerado como un nuevo material ventana muy recomendable para fabricar emisores en celdas solares de silicio a películas delgadas de doble o triple unión.
- Los resultados de las medidas de corriente vs temperatura, muestran la dependencia exponencial de la conductividad en función de la temperatura; comportamiento típico de un semiconductor.

Referencias

- [1] Roca i Cabarrocas P, Fontcuberta i Morral A and Poissant Y 2002 *Thin Solid Films* 403-404 39-46
- [2] Roca i Cabarrocas P 2000 *J. Non-Cryst. Solids* 266-269 31-7
- [3] Poissant Y, Chatterjee P and Roca i Cabarrocas P 2002 *J. Non-Cryst. Solids* 299-302 1173-8
- [4] Saadane O, Lebib S, Kharchenko A V, Longeaud C and Roca i Cabarrocas P 2003 *J. Appl. Phys.* 93 9371-9
- [5] Vignoli S, Butté R, Meaudre R, Meaudre M and Roca i Cabarrocas P 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* 11 8749-57
- [6] Monroy B M, Santana G, Aguilar-Hernández J, Benami A, Fandiño J, Ponce A, Contreras-Puente G, Ortiz A and Alonso J C 2006 *J. Lumin.* 121 349-52
- [7] Santana G, Monroy B M, Ortiz A, Huerta L and Alonso J C 2006 *Appl. Phys. Lett.* 88 041916
- [8] Benami A, Santana G, Ortiz A, Ponce A, Romeu D, Aguilar-Hernández J, Contreras-Puente G and Alonso J C 2007 *Nanotechnology* 18 155704
- [9] Santana G, Fandiño J, Ortiz A and Alonso J C 2005 *J. Non-Cryst. Solids* 351 922-8
- [10] Li S B, Wu Z M, Li W, Liao N M and Jiang Y D 2007 *Philos. Mag.* 87 5539-49
- [11] Richards B S 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 2329-37
- [12] A Remolina, B M Monroy, M F García-Sánchez, A Ponce, MB izarro, J C Alonso¹, A Ortiz and G Santana *Nanotechnology* 20 (2009) 245604 (6pp)
- [13] Carlson Wronski, *Appl. Phys. Lett.* 28 (1976) 671.
- [14] Staebler Wronski, *Appl. Phys. Lett.* 31 (1977) 292.
- [15] Akihisa Matsuda, *J. Of Non-Cryst. Solids* 338-340 (2004) 1-12.
- [16] R. Biswas and Y.-P. Li *Phys. Rev. Lett.* 82, 2512 - 2515 (1999)
- [17] Antonio Luque and Steven Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Ed John Wiley & Sons. 2003
- [18] W. B. Jackson, C. C. Tsai, and R. Thompson *Phys. Rev. Lett.* 64, 56 - 59 (1990)
- [19] Sufi Zafar and E. A. Schiff *Phys. Rev. Lett.* 66, 1493 - 1496 (1991)
- [20] R. Edrei, E. N. Shauly, Y. Roizin and A. Hoffman *Applied Surface Science* 28 (2002) p539-544
- [21] V. Suendo, G. Patriarche, P. Roca i Cabarrocas. *J. of non-Cryst solids*, p1357-1360. 2006
- [22] Y.M. Soro, A. Abramov, M. E. Gueunier-Farret, E.V. Johnson, C. Longeaud., P. Roca i Cabarrocas, J.P. Kleider. Article in press. *Journal of non-cryst solids*.2008.
- [23] Atif Mossad Ali *Journal of Luminescence* 2007 p 614-622.
- [24] Y.M. Soro, A. Abramov, M. E. Gueunier-Farret, E.V. Johnson, C. Longeaud., P. Roca i Cabarrocas, J.P. Kleider. *Thin solids films*, article in press, 2008.
- [25] S. Ferlauto, R.J. Koval, C.R. Wronski, R.W. Collins *Appl Phys Lett* 80 (2002) 2666
- [26] *Properties Amorphous Silicon and its Alloys*. Edited by TIMSEARLE University of Sheffield, U K 1998.
- [27] Ponce A, Benami A, Santana G, Alonso J C, Aguilar-Hernández J, Contreras-Puente G, Ortiz A, Fandiño J and Romeu D 2007 *Phys Stat. Sol. (c)* 4 1458-61
- [28] Trwoga P F, Kenyon A J and Pitt C W 1998 *J. Appl. Phys.* 83 3789-94
- [29] Tae-Youb Kim, Nae-Man Park, Kyung-Hyun Kim, and Gun Yong Sung *App. Phys. Lett.* 85 (22) 2004 p5355.
- [30] E. Pin ík H et al *Thin Solid Films* Vol 433 2003 p344-351.
- [31] Yang J, Banerje A, Lord K, Guha S, 28th Photovoltaics Specialists Conference, 742, IEEE (2000).
- [32] Atif Mossad Ali *J. non-Cryst solids*, 2006 p3126-3113.
- [33] J. H Shim, S. Im, N. H. Cho, *Appl Surf. Sci.* 234 (2004) 268.
- [34] G. Cicala, G Bruno, P. Capezzuto, L. Schiavulli, V. Capozzi, G. Perna, *Mater. Res. Symp. Proc.* 452 (1997)809.
- [35] Y. Kanemitsu, Light emission in silicon, in: D.J. Lockwood (Ed), *Semiconductors and Semimetals Series*, Academic, New York, 1997.

- [36] B. M. Monroy, G. Santana, A. Ortiz, J. Fandiño, and J.C. Alonso. *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, vol 6 (2006) p1-4.
- [37] *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*, Edited by Anthony C. Jones Department of Chemistry, University of Liverpool, Liverpool, UK Royal Society of Chemistry 2009.
- [38] V. Volmer, and A. Weber, *Z.Phys.Chem* 119, 277 (1926).
- [39] F. C. Frank, and J. H. Van der Merwe, *Proc.Roy.Soc.London A* 198, 205 (1949).
- [40] I. N. Stranski, and L. Krastanov, *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften Wien* 146 (1938) 3
- [41] Betsabeé Marel Monroy Peláez, Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México 2007.
- [42] Abdelah Benami. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México 2008.
- [43] Félix Santiago Cruz, Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. 2007.
- [44] Miguel José Yacamán y J. Reyes-Gasga *Microscopía Electrónica. Una visión del microcosmos*". Fondo de Cultura Económica, segunda edición 1998.
- [45] Valeri P. Tolstoy, Irina V. Chernyshova, Valeri A. Skryshevsky. *HANDBOOK OF Infrared spectroscopy of ultrathin films*. Ed John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2003.
- [46] Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Ed Jhon Wiley & Sons. New York 1986.
- [47] K. V. Shalimova, *Física de los semiconductors*. Ed MIR 1975.
- [48] D. L. Woodand J. Tauc. *Phys. Rev. B* Vol 5 (1972) 8.
- [49] Francisco Bermejo Martínez. *La Química Analítica*. Ed. U. Compostela. 1968.
- [50] C.V.Raman, *Nature*, 108, 367 (1921).
- [51] Derek A. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*.. John Wiley & Sons Ltd 2002.
- [52] Richard L. McCreery *Raman spectroscopy for chemical analysis*, John Wiley & Sons, 2000.
- [53] M. Fox, "Optical properties of Solids", Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press. 2001.
- [54] Hiroyuki Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons 2007.
- [55] Chandler, Arizona and Eugene A Irene, *Handbook of Ellipsometry* Ed. Harland G. Tompkins Thin Films Materials Science Consultant Department of Chemistry, University of North Carolina Chapel Hill, North Carolina. 2005.
- [56] G. E. Jellison, Jr and F. A. Modine *Applied Physics Letters*, 69, 371–373 (1996).
- [57] Jai Singh and Koichi Shimakawa. *Advances in Amorphous Semiconductors*, Taylor & Francis 2003.
- [58] ASTM F43. American Soceity for Testing and Materials. Standard Test Method for Resistivity of Semiconductor Materials. 2003.
- [59] ASTM F 390. American Soceity for Testing and Materials. Sheet Resistance of Thin Films With a Collinear Four-probe Array. 2003.
- [60] Bube, R.H. *Photoelectronic Properties of Semiconductors*. Cambridge University Press, Cambridge 1992.
- [61] Jai Singh and Koichi Shimakawa *Advances in Amorphous Semiconductors* by Taylor Francis 2003.
- [62] M. Kondo, S. Suzuki, Y. Nasuno and A. Matsuda. *Research Initiative of Thin Film Silocon Solar Cells* , National Research Institute of Technology. Japan.
- [63] A. Hammad, E. Amanatides, D. Mataras*, D. Rapakoulias. *Thin Solid Films* 451–452 (2004) 255–258.
- [64] Cheng-Zhao Chen *et al* 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 195413 (6pp).
- [65] S. Yu, E. Gulari, and J. Kanicki. *Appl. Phys. Lett.* 68, 2681 (1996).
- [66] G. Ambrosone, U. Coscia, S. Lettieri, P. Maddalena, M. Ambrico, G. Perna and C. Minarini. *Thin Solid Films* Vol 511-512, 2006, p280-284.
- [67] Haijun JIA, Jhanu K. Saha and Hajime Shirai, *Japanese J. Applied Phys.* Vol 45 No 2A 2006 p666-673.
- [68] H. Shirai, T. Saito, Y. Li, and H. Matsui *J. Appl. Phys.* 101, 033531 (2007)

- [69] Xuanying Lin, Kuixun Lin, Chuajun Huang, Yunpeng Yu, Yilin Luo, Chuying Yu, and Rui Huang. *J. Appl. Phys.* 98, 034907 (2005).
- [70] Rui Huang, Xuanying Lin, Wenyong Huang, Ruohe Yao, Yunpeng Yu, Kuixun Lin, Junhong Wei and Zusong Zhu. *Thin Solid Films* 513 2006, p380-384
- [71] Zhaokui Wang, Yanhui Lou, Kuixun Lin, Xuanying Lin, Rui Huang and Junhong Wei. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (3030-3035) 2006.
- [72] Deng X, Record of the NREL-EPRI Amorphous silicon Guidance Team Review Meeting 2002.
- [73] S.F. Chen, Y.K. Fang, T.H. Lee, C.Y. Lin, P.J. Lin, S.H. Chang and T.H. Chou, *Thin Solids Films*, 515 (2007) p 3844-3846.
- [74] Sanjay K. Ram, Md Nazrul Islam, Satyebdra Kumar, P. Roca i Cabarrocas. *Materials Sci and Eng. B.* 2009. Article in press.
- [75] R. Butté, S. Vignoli, M. Meaudre, R. Meaudre, O. Marty, L. Saviot and P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst Sol.* Vol 266-269 (2000) p263-268.
- [75] Sanjay K. Ram, Md Nazrul Islam, P. Roca i Cabarrocas, Satyebdra Kumar,. *Thin Solids Films* 516 (2008) 6863-6868.
- [76] P Roca i cabarrocas, Bulkin, P. Daineka, D. Dao, T. Leempoel, P. Descamps, P. Kervyndemeerendre, T. Charliac, J. *Thin Solid Films*, 516 (2008) pp. 6834-6838
- [77] D. Beeman, R. Tsu, M. F. Thorpe. *Phys. Rev. B* 32, 874 - 878 (1985).
- [78] E. Bustarret, M. A. Hachicha, M. Brunel, *Appl. Phys. Lett.* 52 (20) 1988.
- [79] H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley, *Solid State Commun.* 39 (1981) 625.
- [80] I.H Campbell, P. M. Fauchet, *Solid State Commun.* 58 (1986) 739.
- [81] D. Gracin, A. Gajovic, K. Juraic, M. Ceh, Z. Remes, A. Poruba, M. Vanecek. *J. Non-Cryst. Sol.* 354 (2008) 2286-2290.
- [82] M. Ledinský, L. Fekete, J. Stuchlik, T. Mates, A. Fejfar, J. Kocka. *J. Non-Cryst. Sol.*
- [83] M. Kondo, Y. Toyoshima, A. Matsuda, K. Ikuta, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 6061.
- [84] A. Gajovic, D. Gracin, Krunoslav Juraic, J. Sancho-Parramon, Miran Ceh, *Thin Solids Films* 517 (2009) 5453-5458.
- [85] R. Tsu, Gonzalez Z-Hernandez, S. S. Chao, S. C. Lee, K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982) 534.
- [86] D. Roy, C. Longeaud, O. Saadane, M. E. Gueunier, S. Vignoli, R. Butté, R. Meaudre and M. Meaudre, *Journal of Non-Crystalline Solids* 299-302 (2002) 482-486
- [87] Kopáni, M. Pinčík, E. Kobayashi, H. Takahashi, M. Fujiwara, N. Brunner, R. Jergel, M. Ortega, *App. Surf. Sci.* 252 (2006) 7722-7725.
- [88] J. Millerova, S. Jurecka, P. Sutta, *Sol. Energ.* 80 (2006) 667-674.
- [89] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, and W. Czubyatj. *Phys. Rev. B* 28 (1983) 3225-3233.
- [90] G. Lucovsky and D. V. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol.* 5 (4) (1987) 2231-2237.
- [91] Funde A. M, Nabeel Ali Bakr, Kamble D. K, Hawaldar R. R. Amalnerkar D. P, Jadkar S. R, *Sol. Energ. Mat. & Sol. Cell.* 92 (2008) 1217-1223.
- [92] T. Daimaru, A. Tabata, T. Mizutani, *Thin solids films* 501 (2005) 102-106.
- [93] Tatsuo Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) 3257-3268.
- [94] Sandrine Rivillon and Yves J. Chabala, Lauren J. Webb, David J. Michalak, and Nathan S. Lewis, Mathew D. Halls and Krishnan Raghavachari, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 2583-2585.
- [95] Sandrine Rivillon and Yves J. Chabal, Lauren J. Webb, David J. Michalak, and Nathan S. Lewis, Mathew D. Halls and Krishnan Raghavachari, *J. Vac. Sci. Technol. A* (2005) 1100-1106.
- [96] Akihiro Takano and Eray S. Aydil, *Jpn. J. Appl. Lett.* 41 (2002) 1357-1359.
- [97] Sughoan Jung, Fujimura Yukihiro, Ito Tesuji, and Shirai Hajime, *Sol. Energ. Mat. & Solar Cells.* 74 (2002) 421-427.
- [98] Chisato Fukai, Yoshimizu Moriya, Takuya Nakamura and Hajime Shirai, *Jpn. J. Appl. Lett.* 38 (1999) 554.
- [99] Liu H, Jung S, Fukimura Y, Fukai C, Shirai H and Toyoshima Y 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 44-8
- [100] Monroy B M, Santana G, Aguilar-Hernández J, Benami A, Fandiño J, Ponce A, Contreras-Puente G, Ortíz A and Alonso J C 2006 *J. Lumin.* 121 349-52.
- [101] Ali A M 2007 *J. Lumin.* 126 614-22

- [102] Lucovsky G, Yang J, Chao S S, Tyler J E and Czubytyj W 1983 *Phys. Rev. B* 28 3225-33
- [103] Futako W, Kamiya T, Fortmann C M and Shimizu I 2000 *J. Non-Cryst. Solids* 266-269 630-4
- [104] Trwoga P F, Kenyon A J and Pitt C W 1998 *J. Appl. Phys.* 83 3789-94
- [105] N. M. Park, C. J. Choi, T. Y. Seong, S. J. Park, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 1335.
- [106] Santana G, Monroy B M, Ortíz A, Huerta L and Alonso J C 2006 *Appl. Phys. Lett.* 88 041916
- [107] Mullerová J, Jurecka S, Sutta P 2006 *Solar Energy* 80 667-74.
- [108] Kim T-Y, Park N-M, Kim K-H, Gun Yong Sung, Ok Y-W, Seong T-Y and Choi C-J 2004 *Appl. Phys. Lett.* 85 5355-7
- [109] Ohad Levy, David Stroud, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 8035-8046.
- [110] Lakhtakia. A, *International journal of electronics* 73 (1992) No 6, 1355-1362
- [111] D.A.G. von Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen," *Annal. der Physik*, 5, 636–679 (1935).
- [112] Daxing Han, Keda Wang, Jessica M. Owens, Lynn Gedvilas, Brent Nelson, Hitoe Habuchi and Masako Tanaka, *J. of Appl. Phys.* 93 (2003) 3776-3783.
- [113] Jhuma Gope, Sushil Kumar, A. Parashar, P.N. Dixit, C.M.S. Rauthan, O.S. Panwar, D.N. Patel, S.C. Agarwal, *Sol. Energ. Mat. & Solar Cells.* 93 (2009) 674-679.

Polymorphous silicon thin films obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition using dichlorosilane as silicon precursor

A Remolina¹, B M Monroy¹, M F García-Sánchez¹, A Ponce²,
M Bizarro¹, J C Alonso¹, A Ortiz¹ and G Santana^{1,3}

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,
AP 70-360, Coyoacán, CP 04510, DF, Mexico

² Centro de Investigación en Química Aplicada, Boulevard Enrique Reyna Hermosillo # 140,
CP 25290, Saltillo, Coahuila, Mexico

E-mail: gsantana@iim.unam.mx

Received 27 February 2009, in final form 19 April 2009

Published 27 May 2009

Online at stacks.iop.org/Nano/20/245604

Abstract

Polymorphous silicon thin films (pm-Si) have been deposited from mixtures of dichlorosilane and hydrogen, using argon as the diluting gas by plasma-enhanced chemical vapor deposition. The deposition conditions were chosen to simultaneously obtain both Si nanocrystallites and an amorphous silicon matrix in the as-grown samples. High resolution transmission electron microscopy studies show the crystallinity of Si domains whose dimensions are in the interval of 2–14 nm. The surface passivation state of the silicon nanocrystals was inferred from Fourier transform infrared spectroscopy analysis. Two optical absorption edges, corresponding to the amorphous matrix and the Si nanocrystals, were observed for all the pm-Si thin films. Intense visible photoluminescence was observed for the as-grown samples. The possibility of using these thin films for the down-conversion effect in silicon solar cells is discussed.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

Polymorphous silicon (pm-Si) thin films are promising structures for a wide range of applications in micro- and optoelectronics (solar cells, flat panel display applications, thin film transistors, etc) [1, 2]. Polymorphous silicon thin films with nanocrystalline silicon inclusions, pm (nc-Si:H), have received considerable attention due to reports of electronic properties comparable to those of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) with the advantage of a better resistance to the formation of light-induced defects. This material has steadily emerged as a potential replacement of a-Si:H in a variety of applications, in particular for photovoltaics, because of the improved properties, such as the excellent thermal, chemical and photostability of pm-Si with respect to standard a-Si:H.

Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) is one of the promising methods for the growth of Si-based thin films [3, 4], owing to its capability of performing low-temperature processes, the ease of depositing a large area film and its compatibility with the a-Si:H technology. Besides, the optical and electrical properties of pm-Si:H can be controlled readily by the growth parameters during the PECVD process [1–6].

Hydrogenated polymorphous silicon films have been deposited mostly by using highly diluted silane in hydrogen mixtures [3–6]. However, the use of high hydrogen dilutions during the PECVD process can contribute to an excessive incorporation of weak Si–H bonds into the pm-Si films. This, in turn, results in the degradation of the optoelectronic properties of the films after prolonged illumination which leads to deterioration of the material quality [4]. Another drawback of the use of high hydrogen dilutions in the PECVD process is

³ Author to whom any correspondence should be addressed.

Table 1. Growth conditions and thicknesses of pm-Si samples.

| Sample | RF power (W) | R (SiH ₂ Cl ₂ /H ₂) | Thickness (nm) (± 5 nm) | Growth rates (\AA s^{-1}) |
|----------|--------------|---|------------------------------|--------------------------------------|
| pm_si001 | 50 | 0.05 | 118 | 0.6 |
| pm_si002 | 100 | 0.05 | 134 | 0.7 |
| pm_si004 | 50 | 0.1 | 157 | 0.8 |
| pm_si006 | 150 | 0.1 | 169 | 0.9 |

the surface erosion produced by atomic hydrogen. This effect could deteriorate the interface between the pm-Si film and the substrate, which would be prejudicial to integrated device performance [1].

Recently, we have observed that the use of dichlorosilane as precursor gas in the PECVD process introduces the possibility of obtaining nanocrystalline silicon inclusions in an amorphous matrix at low deposition temperatures and without the need of thermal annealing [7–9]. The interaction between the growing surface and reactive hydride and chloride radicals present in the hydrogen-rich plasma results in films that are a mixture of an amorphous matrix and different crystalline silicon formations (nc-Si and μ c-Si), depending on the deposition conditions.

In this work, polymorphous silicon is obtained using dichlorosilane as a silicon precursor gas in the PECVD process. The deposition conditions were chosen to favor the as-grown deposition of nanocrystalline silicon inclusions with the aim of relating the deposition plasma characteristics to the structural and optical properties of the films. The possibility to use these thin films for the down-conversion effect in silicon solar cells was evaluated by photoluminescence and absorbance measurements.

2. Experimental procedure

The pm-Si thin films were prepared using a conventional PECVD system with parallel plates of 150 cm² in area and 1.5 cm apart, activated by a 13.56 MHz RF signal. The system is described in more detail elsewhere [10]. The films were deposited on quartz, NaCl and high resistivity crystalline silicon (n-type, $\langle 100 \rangle$) substrates. Prior to deposition, the substrates were subjected to a standard cleaning procedure, which included 1 min etching in diluted hydrofluoric acid (5% HF) to remove the surface native oxide on the silicon substrate, immediately before loading them into the deposition chamber. Ultrahigh purity Ar, SiH₂Cl₂ and H₂ were used as precursor gases. In all cases the substrate temperature was kept constant at 200 °C and an argon flow rate of 50 sccm was used as diluent gas. The deposition time and pressure were fixed at 30 min and 250 mTorr, respectively. Plasma powers of 50, 100 and 150 W were tested. Two different [SiH₂Cl₂]/[H₂] flow rate ratios (R) were used, 0.05 and 0.1, while the hydrogen flow was fixed at 50 sccm in all cases. The deposition conditions and film thickness of the studied samples are summarized in table 1.

The optical properties of the films were analyzed by photoluminescence (PL) and UV–vis transmittance spectra. PL measurements were carried out at room temperature, using an excitation wavelength of 325 nm and a power of

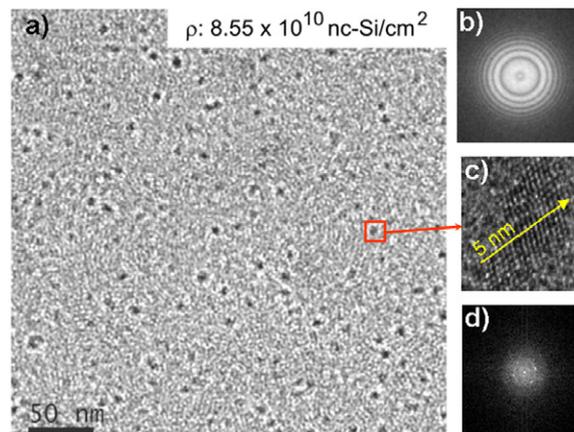


Figure 1. (a) HRTEM micrograph showing the nc-Si embedded in the amorphous silicon matrix obtained for a pm-Si film deposited with an $R = 0.05$ flow rate ratio and an RF power of 50 W. (b) Electron diffraction pattern of the pm-Si film dominated by the amorphous silicon matrix. (c) Zoom showing the crystalline structure of an oval silicon domain. (d) Fourier transform of (c) showing the corresponding crystalline directions.

20 mW from an He–Cd KIMMON™ laser. The PL signal was collected with an optical fiber and analyzed in a Spex-Fluoromax spectrofluorometer. Transmittance measurements were recorded in a UV–vis spectrometer UNICAM 3000 and the optical gap was calculated by the method of Tauc plotting. The thickness of the films was determined by a Sloan Dektak IIA surface profile measuring system.

The chemical bonding of the films was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The measurements were performed on a FTIR Nicolet Nexus 670. To observe the films' microstructure, high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) studies were conducted in a JEM-2010F microscope, operated at 200 kV. The images were obtained in the Scherzer focus and recorded simultaneously online with a CCD camera. The Gatan DigitalMicrograph™ software was used for analysis of the HRTEM images. It is important to notice that the sample for HRTEM analysis was deposited over an NaCl substrate. The substrate was then dissolved in distilled water and the film was collected on a Cu grid. In this way we ensured that no modification of the film structure is produced, as could be the case in conventional ion milling techniques used to prepare samples for HRTEM.

3. Results and discussion

3.1. HRTEM

Figure 1 shows an HRTEM image obtained for a pm-Si film deposited with an $R = 0.05$ flow rate ratio and a RF power of 50 W. The presence of silicon nanocrystals (nc-Si) in the film can be observed in figure 1(a). The density of nc-Si in this image is $8.55 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Figure 1(b) shows the electron diffraction pattern of the film in the same area as shown in figure 1(a). The concentric rings show an amorphous structure associated with the matrix. The sizes of the nanocrystalline Si

domains are between 2 and 14 nm. To show the crystallinity of the silicon inclusions, figure 1(c) presents a zoom into an oval silicon structure. The Gatan DigitalMicrograph™ software was used to calculate the interplanar distance in the direction of the arrow shown in the image. The measured distance was $d_{(hkl)} = 0.312$ nm, which corresponds to (111) planes in crystalline silicon. The estimated lattice parameter is 0.540 nm which is in good agreement with the reported lattice parameter of crystalline silicon. The Fourier transform of figure 1(c) is shown in (d), further confirming the crystalline structure of the inclusion. This combination of amorphous matrix and nanocrystalline inclusions was obtained for all the pm-Si films discussed in this work without any kind of post-deposition treatment.

3.2. FTIR spectroscopy

Figure 2 shows typical IR absorption spectra acquired for all samples in the regions from 400 to 850 cm^{-1} and from 1500 to 2400 cm^{-1} . The region from 400 to 850 cm^{-1} shows two principal absorption bands centered around 620–630 cm^{-1} and 710–730 cm^{-1} . These bands are associated with Si_mH_n wagging vibration modes. The small shifts observed in the position of these peaks are associated with stress in the Si_mH_n bonding configuration [4, 11]. It should be noted that these bands are very intense and they appear in all the analyzed samples. On the other hand, the stretching vibration mode corresponding to Si–H mono- and dihydride bonding type, which should occur between 2000 and 2150 cm^{-1} , was not observed, indicating that their concentration is below the limit of detection (1%) [12]. These Si–H bonding types are generally present in the amorphous silicon matrix of pm-Si films and they are held responsible for the degradation of the electrical properties of the amorphous silicon devices.

The chlorine chemistry introduced in the PECVD processes by means of the silicon precursor (SiH_2Cl_2) generates important differences regarding the films' properties in comparison to the widely used silane (SiH_4). The most remarkable issues derived from the use of chlorinated precursors are: (i) the enhanced reactivity of SiH_xCl_y species in the plasma can stimulate secondary reactions in the gas phase (even for relatively low hydrogen dilutions) that lead to the formation and growth of silicon nanocrystals (nc-Si) in the plasma [2, 3, 12, 13]. Thus, the increase of the SiH_2Cl_2 flow rate (from 2.5 to 5 sccm) in the gas mixture as well as of the RF power (from 50 to 150 W) can increase the concentration of reactive species and stimulate these secondary reactions in the gas phase, causing the plasma conditions to be close to powder formation [1]. (ii) Metastable SiCl_xH_y precursors that incorporate into the surface are highly reactive with impinging atomic hydrogen. This promotes exothermic reactions that lead to the formation of HCl. These reactions cause a local heating that enhances crystallization of the nc-Si at low deposition temperatures [13, 14]. In this way the chlorine chemistry introduced in the PECVD process enhances the formation of crystalline silicon regions without the need for thermal annealing. It can also be inferred that this

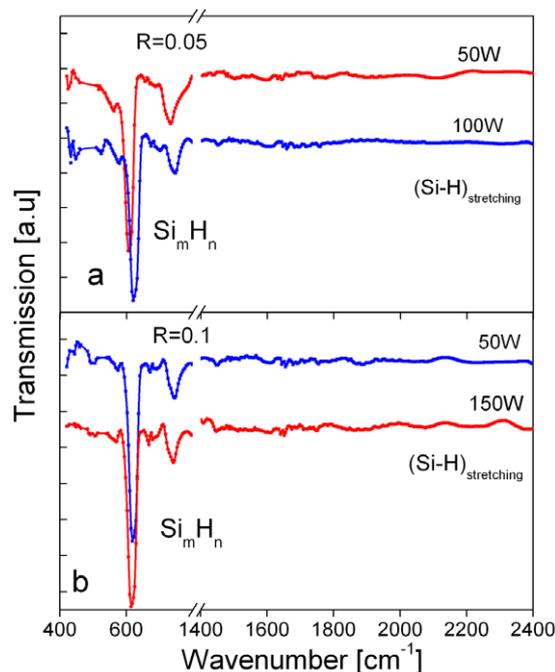


Figure 2. FTIR spectra of the samples deposited with: (a) 50 and 100 W of RF power and $R = 0.05$ and (b) 50 and 150 W of RF power and $R = 0.1$.

process acts as a regulator of the metastable hydrogen and chlorine incorporation into the pm-Si films. (iii) Chlorine acts as a terminal bond in the surface of Si due to the stability of the Si–Cl bond (391 kJ mol^{-1}). The probability of breaking these bonds during the deposition process is smaller than the probability of breaking weaker monohydride Si–H (328 kJ mol^{-1}) and Si–Si (226 kJ mol^{-1}) bonds. Thus, Si–Cl bonds limit the nc-Si size, as has been discussed in previous works [13]. As Cl forms terminal bonds, the films resulting with a high Cl content are expected to have an open (porous) structure. This statement is supported by the SEM images reported elsewhere [13]. The excess of Cl incorporated into the network also lowers the film's chemical stability.

The FTIR results observed in figure 2 can be explained in terms of the chlorine chemistry discussed previously. The absence of mono- and dihydride Si–H bonds around 2000–2150 cm^{-1} can be due to the HCl extraction process. These bonds are generally weak and metastable and therefore prone to react with chlorine-related species. On the other hand, hydrogen bonds present in the surface of the nanocrystalline silicon inclusions in the a-Si matrix contribute to the stability of the structure, as has been shown in a number of theoretical works [11, 15]. Therefore the Si_mH_n bonding configurations are more stable than the hydrogen bonded weakly to the a-Si:H matrix. Furthermore, in previous works the modes around 600–730 cm^{-1} have been related to the surface passivation of the nanocrystals that are embedded in the amorphous silicon matrix [7, 11, 16–18]. Based on these observations we believe that the hydrogen bonding in the films mainly passivates the nanoclusters' surface in the interfaces between the amorphous matrix and the silicon nanocrystals. Besides, the hydrogen

used in the PECVD process also extracts metastable chlorine from the films, contributing to their chemical stability. For example, the FTIR spectra of the films grown at $R = 0.05$ and 50 watts of RF power remained unchanged after months of ambient exposure. Furthermore, in all the analyzed samples the stretching vibration mode corresponding to Si–Cl bonding is not observed at 545 cm^{-1} , indicating the low chlorine content of the films (less than 1%) [14, 19].

3.3. UV–visible absorbance spectroscopy

The optical bandgap (E_g^{op}) of the films was calculated from absorbance measurements by the method of Tauc plotting [7, 20]. In this method $(\alpha h\nu)^{1/2}$ is plotted versus $h\nu$, where α is the absorption coefficient of the film, h is the Planck constant and ν is the frequency of light. Then, a linear regression is performed in the region around the absorption edge where $(\alpha h\nu)^{1/2}$ is proportional to $h\nu$. The energy-axis intercept of this line is associated with the optical bandgap E_g^{op} . With this approximation, an effective optical bandgap is obtained that is representative of the whole material.

Tauc plots of the samples grown onto fused silica substrates are displayed in figure 3. In all samples two distinct absorption edges can be observed. The linear regressions that were made for the data introduce an error in the calculated bandgaps of $\pm 0.01\text{ eV}$. The bandgap located around 1.5–1.9 eV was associated with the amorphous silicon matrix. The changes in E_g^{op} depend on the form and content of hydrogen bonding in the a-Si:H films, as has been reported previously [21]. On the other hand, the higher energy bandgap (2.0–2.7 eV) can be associated with the nc-Si. This bandgap suffers a redshift as a function of the dichlorosilane to hydrogen flow rate ratio, $R = [\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2]$. Comparing the different curves shown in figure 2, it can be observed that, when R increases from 0.05 to 0.10, the optical bandgap decreases from 2.7 and 2.45 eV to 2.23 to 2.03 eV. The bandgap shows a different behavior as a function of the RF power since it redshifts for $R = 0.05$ and it blueshifts for $R = 0.10$.

One way to explain the shift in the optical bandgaps when the deposition conditions are changed is to associate this redshift with an increase of the nc-Si average size when R increases or the RF power is increased at $R = 0.05$. According to quantum confinement theory the optical bandgap E_{op} depends on the size of the nc-Si. The confinement model proposed by Trwoga *et al* [22] for silicon nanoclusters is

$$E_{\text{op}} = E_g + \frac{c}{a^2} \quad (1)$$

where c is the confinement constant, E_g is the bulk silicon bandgap and a is the nanocluster diameter.

An increase in the nc-Si size depending on the deposition conditions is compatible with previous observations where the average size of silicon nanocrystals is controlled by the parameters used in the PECVD process [7, 9, 23]. In our case, an increase in the RF power at $R = 0.05$ produces more atomic hydrogen during the deposition. The presence of atomic hydrogen plays an important role in the creation of nucleation sites in the surface by breaking weak bonds or reacting with

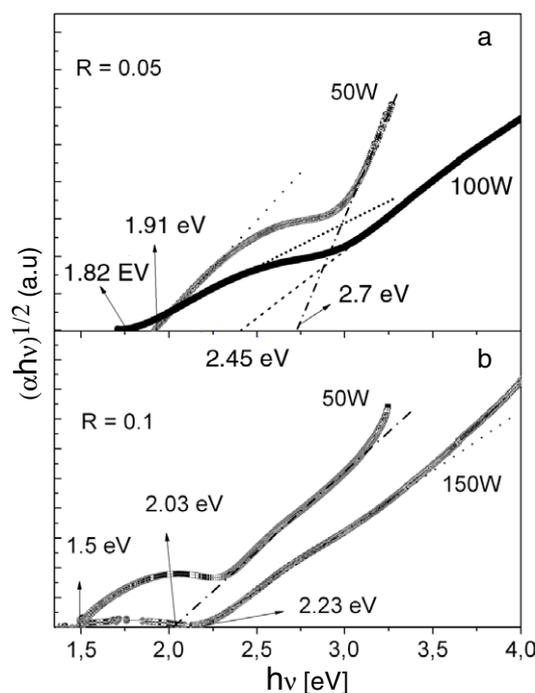


Figure 3. Optical bandgaps obtained by the Tauc plotting method of samples deposited with the following conditions: (a) $R = 0.05$ and RF powers of 50 and 100 W, (b) $R = 0.1$ and RF powers of 50 and 150 W.

chlorine-related species and leaving a dangling bond after the HCl extraction. Along with the local heating induced by this process, this leads to an increment in size and density of the crystalline regions that are formed during the deposition and it can even enhance the agglomeration of adjacent nc-Si during growth. Thus, for this deposition condition bigger nc-Si are formed and the optical absorption edge shifts towards lower energies.

For the sample deposited with $R = 0.10$ and an RF power of 150 W most of the nanocrystalline inclusions were bigger than 10 nm. The quantum confinement effects can only be appreciated for nc-Si with dimensions smaller than 10 nm where the exciton radius is less than the Bohr radius for crystalline silicon [22]. Therefore, only the nanocrystalline inclusions with dimensions smaller than 10 nm follow the model expressed by equation (1). Thus, the effective bandgap obtained for the sample deposited in these conditions does not follow the trends observed for the others presented in figure 3.

3.4. Photoluminescence

Like the optical bandgap, the photoluminescence (PL) also depends on the deposition conditions [7, 8]. Figure 4 shows the different PL spectra corresponding to as-grown samples deposited under the conditions specified in table 1. It is important to emphasize that visible and strong photoluminescence at room temperature was obtained from the samples without any thermal annealing. The strong emission could be seen with the naked eye and lights turned on in the laboratory. The inset spot images on figures 4(a) and (d)

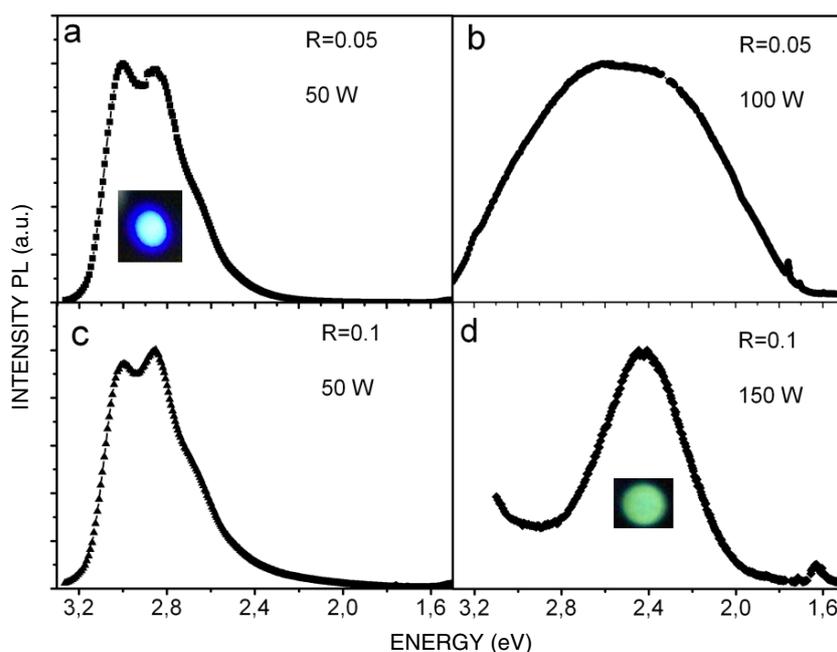


Figure 4. PL spectra of samples deposited with: (a) 50 W RF power and $R = 0.05$, (b) 100 W RF power and $R = 0.05$, (c) 50 W RF power and $R = 0.10$ and (d) 150 W RF power and $R = 0.10$.

correspond to photographs taken with a standard digital camera during the PL measurements.

In figure 4(a) the sample was deposited at 50 W RF power and $R = 0.05$. The PL consists of a band between 2.2 and 3.3 eV. Increasing the RF power from 50 to 100 W, keeping the same R , causes a marked increase in the width of the PL band (figure 4(b)). Figure 4(c) presents a PL emission very similar to figure 4(a). In this case both samples were deposited at 50 W RF power but with different R (0.05 for the sample in 4(a) and 0.10 for the sample in 4(c)). Increasing the RF power to 150 W with $R = 0.10$ (figure 4(d)) produces a Gaussian-like peak around 2.42 eV.

According to theoretical models of quantum confinement, PL in the visible region can only be obtained from silicon nanoclusters with diameters less than 10 nm. The quantum confinement model has been used in previous works that compare experimental and theoretical PL data from silicon nanoclusters embedded in amorphous matrices showing that the correlation between the two results is excellent [12, 17, 22, 23]. Thus, according to the model proposed by Trwoga *et al* [22], the shift and form of the PL peak depends on the average size and size distribution of the silicon nanocrystals embedded in the a-Si:H matrix with dimensions smaller than 10 nm that can contribute to the observed PL emission.

As a consequence, the observed PL redshift with increasing RF power shown in figure 4 can be associated with larger nc-Si formed in the amorphous silicon matrix with this deposition conditions. This result is completely consistent with the observed optical absorption trends discussed in section 3.3. The optical bandgap also decreases (redshifts) with increasing RF power at $R = 0.05$. This is an expected result since both the optical absorption and emission are associated with quantum confinement effects in the nc-Si.

From figures 4(a) and (b), it can be inferred that increasing the RF power also causes a broader size distribution (associated with the form of the PL spectrum) of nc-Si during deposition. Again, this can be explained in terms of the atomic hydrogen abundance in the PECVD increased by the RF power. The increment of nc-Si nucleation sites, HCl extraction reactions and local heating with RF power is expected to cause a broader nc-Si size distribution during the deposition process. In contrast, keeping the RF power fixed at 50 W and increasing R (figures 4(a) and (c)) produces almost the same average size of small nc-Si formed in the as-grown samples. The multi-peak spectra can be associated with a non-Gaussian size distribution of nc-Si as has been observed in previous works where a detailed HRTEM measurement of the nc-Si size distribution was made [13, 24]. Even though the SiH_2Cl_2 flow rate ratio was increased for the samples corresponding to figures 4(a) and (c), the hydrogen dilution was kept constant ($\text{Fr}[\text{H}_2] = 50$ sccm in all cases). At a fixed RF power the ionization rate in the plasma is constant. Therefore the atomic hydrogen generated during the deposition of these two samples was very similar. Since this atomic hydrogen is determinant for the nc-Si formation in the a-Si:H matrix it is not surprising that PL spectra in figures 4(a) and (c) are so close.

The intense PL emission of the samples can be attributed to the passivation of the nanocrystal's surface. The intense FTIR bands corresponding to Si_mH_n wagging modes can be an indicator that the surface passivation of the nc-Si is stable since the spectra did not change after months of ambient exposure. This stable surface passivation is important for the PL intensity since the presence of surface defects or dangling bonds would increase the non-radiative recombination mechanisms. Also, an improved surface passivation gives greater chemical stability to the film [9]. This condition was confirmed from

FTIR measurements and the fact that the PL emission and optical absorption were all the same months after deposition.

Based on these results, we can propose the pm-Si thin films with small nanocrystals embedded in the amorphous silicon matrix as a promising candidate for a material that could act as a photon frequency converter (down-converter). In the down-conversion (DC) effect it is possible that incident high energy photons are transformed by the luminescent material into two or more lower energy photons [25–27]. In the case of photovoltaic applications, the passive luminescent layer shifts incident high energy photons towards lower energies for which the solar cell works more efficiently. For our samples, the DC occurs from the ultraviolet wavelength (PL excitation = 325 nm) to the visible (emission spectra).

It is important to notice that the solar cell and the luminescence layer can be independent layers separated by an insulator, for example [27]. In this way, the two constituents of the system can be optimized separately with different materials. This is advantageous, because fairly different requirements must be met for an efficient luminescence converter and for an efficient solar cell material, respectively. For instance the transport properties and the luminescent properties can be very different in the solar cell and the luminescent layer. In addition, the application of DC layers does not require modification of the existing solar cell as the layers are passive and purely optical in operation [26]. Therefore the pm-Si films studied in this work have the potential to be used as down-conversion material in silicon solar cells or in heterojunctions with intrinsic thin layer (HIT) solar cells.

4. Conclusions

We have demonstrated that a polymorphous silicon material was obtained starting from dichlorosilane as a silicon precursor. The chlorine chemistry introduced by the silicon precursor favors the formation of nanocrystalline inclusions without the need of post-deposition treatments. The hydrogen bonding configuration of the films corresponds mainly to Si_mH_n modes that are associated with the surface passivation of the silicon nanocrystals. Visible and strong photoluminescence (PL) at room temperature was obtained from polymorphous silicon thin films with nanocrystalline inclusions. The PL emission was observed with the naked eye in all the analyzed samples. The optical bandgap and the PL peak of these polymorphous materials can be varied as a function of the growth parameters. PL results show conversion of photon frequency from UV to visible. The structural features and optical properties of the films show a very stable performance, as evidenced from FTIR, PL and UV–vis measurements months after deposition. Based on these results, we propose the pm-Si thin films with small nanocrystals as a promising candidate for a material that could act as a down-converter in solar cells.

Acknowledgments

We acknowledge partial financial support for this work from CONACyT México, under project 48970 and PAPIIT-UNAM under projects IN116409-2 and IN115909-2. AR expresses thanks for the scholarship grant by CLAF-Brasil and ICyTDF-México DF.

References

- [1] Roca i Cabarrocas P, Fontcuberta i Morral A and Poissant Y 2002 *Thin Solid Films* **403/404** 39–46
- [2] Roca i Cabarrocas P 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **266–269** 31–7
- [3] Poissant Y, Chatterjee P and Roca i Cabarrocas P 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **299–302** 1173–8
- [4] Saadane O, Lebib S, Kharchenko A V, Longeaud C and Roca i Cabarrocas P 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9371–9
- [5] Vignoli S, Butté R, Meaudre R, Meaudre M and Roca i Cabarrocas P 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 8749–57
- [6] Li S B, Wu Z M, Li W, Liao N M and Jiang Y D 2007 *Phil. Mag.* **87** 5539–49
- [7] Monroy B M, Santana G, Aguilar-Hernández J, Benami A, Fandiño J, Ponce A, Contreras-Puente G, Ortíz A and Alonso J C 2006 *J. Lumin.* **121** 349–52
- [8] Santana G, Monroy B M, Ortíz A, Huerta L and Alonso J C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 041916
- [9] Benami A, Santana G, Ortiz A, Ponce A, Romeu D, Aguilar-Hernández J, Contreras-Puente G and Alonso J C 2007 *Nanotechnology* **18** 155704
- [10] Santana G, Fandiño J, Ortiz A and Alonso J C 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 922–8
- [11] Kopáni M, Pincik E, Kobayashi H, Takahashi M, Fujiwara N, Brunner R, Jergel M and Ortega L 2006 *Appl. Surf. Sci.* **252** 7722–5
- [12] Chang C Y and Sze S M 2000 *ULSI Technology* (New York: Wiley)
- [13] Monroy B M et al 2009 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9** 2902–9
- [14] Liu H, Jung S, Fukimura Y, Fukai C, Shirai H and Toyoshima Y 2001 *Japan. J. Appl. Phys.* **40** 44–8
- [15] Vach H, Brulin Q, Chaâbane N, Novikova T, Roca i Cabarrocas P, Kalache B, Hassouni K, Botti S and Reining L 2006 *Comput. Mater. Sci.* **35** 216–22
- [16] Lucovsky G, Yang J, Chao S S, Tyler J E and Czubytyj W 1983 *Phys. Rev. B* **28** 3225–33
- [17] Mullerová J, Jurecka S and Sutta P 2006 *Sol. Energy* **80** 667–74
- [18] Ali A M 2007 *J. Lumin.* **126** 614–22
- [19] Hashimoto K and Shirai H 2003 *Japan. J. Appl. Phys.* **42** 1173–8
- [20] Wood D L and Tauc J 1972 *Phys. Rev. B* **5** 3144–51
- [21] Futako W, Kamiya T, Fortmann C M and Shimizu I 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **266–269** 630–4
- [22] Trwoga P F, Kenyon A J and Pitt C W 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 3789–94
- [23] Kim T-Y, Park N-M, Kim K-H, Sung G Y, Ok Y-W, Seong T-Y and Choi C-J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5355–7
- [24] Ponce A, Benami A, Santana G, Alonso J C, Aguilar-Hernández J, Contreras-Puente G, Ortíz A, Fandiño J and Romeu D 2007 *Phys. Status Solidi c* **4** 1458–61
- [25] Maruyama T and Kitamura R 2001 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **69** 207–16
- [26] Richards B S 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 2329–37
- [27] Trupke T, Würfel P and Green M A 2003 *Proc. 3rd World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion (Osaka)* vol 1 (Japan: WCPEC-3 Organizing Committee) pp 67–70