



Universidad Nacional Autónoma De México

Posgrado En Ciencia E Ingeniería De Materiales

Instituto De Investigaciones En Materiales

Estudio de las propiedades ópticas y la estabilidad química de películas delgadas de $nc-SiN_x:H$ crecidas por PECVD, variando el hidrógeno y la potencia del plasma.

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:
FERNANDO CASTILLO FLORES

TUTOR: Dr. GUILLERMO SANTANA RODRÍGUEZ
Instituto de Investigaciones en Materiales

COMITÉ TUTOR:
Dra. BETSABEÉ MAREL MONROY PELÁEZ
Instituto de Investigaciones en Materiales

&
Dra. ALICIA MARÍA OLIVER Y GUTIÉRREZ
Instituto de Física

MÉXICO D.F.

OCTUBRE 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



Universidad Nacional Autónoma De México

Posgrado En Ciencia E Ingeniería De Materiales

Instituto De Investigaciones En Materiales

Estudio de las propiedades ópticas y la estabilidad química de películas delgadas de $nc-SiN_x:H$ crecidas por PECVD, variando el hidrógeno y la potencia del plasma.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:
FERNANDO CASTILLO FLORES

TUTOR: Dr. GUILLERMO SANTANA RODRÍGUEZ
Instituto de Investigaciones en Materiales

COMITÉ TUTOR:
Dra. BETSABEÉ MAREL MONROY PELÁEZ
Instituto de Investigaciones en Materiales

&
Dra. ALICIA MARÍA OLIVER Y GUTIÉRREZ
Instituto de Física

MÉXICO D.F.

OCTUBRE 2013

Limpias, pues, sus armas, hecho del morrión celada, puesto nombre a su rocín y confirmándose a sí mismo, se dio a entender que no le faltaba otra cosa sino buscar una dama de quien enamorarse; porque el caballero andante sin amores era árbol sin hojas y sin fruto y cuerpo sin alma.

El ingenioso Hidalgo don Quijote de La Mancha.
Miguel de Cervantes Saavedra.

Estudio de las propiedades ópticas y la estabilidad química de películas delgadas ($nc-SiN_x:H$); crecidas con el método PECVD, variando el hidrógeno y la potencia del plasma.

Fernando Castillo Flores.



COORDINACION DEL POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES EDIFICIO "P", UNAM
CIRCUITO EXTERIOR, CIUDAD UNIVERSITARIA
04510 MEXICO, D.F.
TEL: 56224730 Y 56224731
pceim@posgrado.unam.mx

Of.PCeIM/518/13

DR. ISIDRO ÁVILA MARTÍNEZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMÓN. ESCOLAR.
PRESENTE

At'n. Dr. Manuel Enrique Vázquez Valdés

Me permito informarle que después de analizar la situación académica del alumno **CASTILLO FLORES FERNANDO** con número de cuenta 511021493, el 24 de abril de 2013, el Comité Académico de este Posgrado ha tenido a bien designar el siguiente sínodo a fin de dictaminar si el trabajo desarrollado como tesis titulado "**Estudio de las propiedades ópticas y la estabilidad química de películas delgadas de nc-SiNx:H crecidas por PECVD, variando el hidrógeno y la potencia del plasma**", reúne los méritos para obtener el grado de Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

CARGO	NOMBRE	ADSCRIPCION
Presidente	Dr. Juan Carlos Cheang Wong	Instituto de Física
Primer Vocal	Dr. Guillermo Santana Rodríguez	Instituto de Investigaciones en Materiales.
Segundo Vocal	Dra. Pilar Ortega Bernal	Facultad de Química
Tercer Vocal	Dr. Mario Fidel García Sánchez	UPITIA-IPN
Secretario	Dra. Monserrat Bizarro Sordo	Instituto de Investigaciones en Materiales.

Sin otro particular por el momento aprovecho la ocasión para enviarle un saludo cordial

Atentamente.
Cd. Universitaria D.F., a 7 de mayo de 2013.
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA
COORDINADOR

Índice general

Prefacio	XIII
Introducción	1
De la electrónica a la optoelectrónica	1
El silicio en la electrónica	1
Surgimiento de la optoelectrónica	6
Fotoluminiscencia en silicio poroso y policristalino	8
Aportes del $nc\text{-}SiN_x:H$ en celdas solares	9
Convertidores de frecuencias en celdas solares	10
Método de depósito PECVD	11
Descripción del método	12
I. Marco teórico	15
I.1. Confinamiento cuántico	15
I.1.1. Aproximación EMA	17
I.1.2. Pozo de potencial 1- D de altura finita	20
I.2. Función del H y de la potencia del plasma	25
II. Presentación del trabajo	29
II.1. Planteamiento del problema	29
II.2. Hipótesis	29
II.3. Objetivo	30
II.4. Metodología de la investigación	30
II.5. Planteamiento del experimento	31
II.5.1. Parámetros de depósito	31
II.5.2. Medición de HRTEM	31
II.5.3. Medición del $band\text{-}gap$	32
II.5.4. Medición de la fotoluminiscencia	33
II.5.5. Estimación de la oxidación	33

II.5.6. Estimación de la cantidad de enlaces $Si-H$	34
III.Desarrollo experimental	35
III.1. Equipo de depósito	35
III.2. Síntesis del material	36
III.3. Equipo de caracterización	37
III.4. Tratamientos realizadas a los datos obtenidos	38
IV.Presentación y discusión de resultados	41
IV.0.1. Fotoluminiscencia	42
V. Conclusiones	57
Bibliografía	59

DEDICATORIA

A mis padres Fernando y Margarita

A mis hermanos Ramon e Ileana

A Camila. Modestamente espero que este trabajo sirva como motivación para que alcances todo lo que te propongas en la vida; sé que lo lograrás. Nunca olvides la bondad que existe en ti, y deja que sea ella quien guíe tu camino.

A todas las personas que han regalado algo de su valioso tiempo, esfuerzo, e ilusiones, para hacer de México un país mejor. No pierdan la esperanza de que algún día, ya sea desde la sala de su casa o desde el cielo, vean la consecuencia de sus acciones.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por haberme obsequiado el regalo de la vida.

Mamá, siempre te estaré infinitamente agradecido por el amor de madre que tuviste para amarnos y educarnos. Te agradezco por tantas horas de sueño que sacrificaste para atendernos. Además, quiero decirte que este trabajo como todo lo que hago en la vida no sería posible si tú no hubieras estado a mi lado. TQM.

Papá, te agradezco por haber sido mi primer amigo, por enseñarme tantas cosas en mi vida y, sobre todo, por habernos querido tanto. TQM papá, y tus zapatos son los más bonitos del mundo.

A mis hermanos: Ramón e Ileana, les agradezco por tantas horas dichosas que hemos pasado. Gracias, porque han hecho que mi vida sea maravillosa.

Caro, te agradezco por haberme acompañado en esos días lejos de casa. Tu compañía y la de tu familia me regalaron el calor del hogar. Gracias por todos los buenos consejos que siempre me has dado, por tu sinceridad, y por estar a mi lado. TQM

A todos mis amigos y amigas de Guadalajara. Espero algún día por casualidad, se encuentren con estas líneas. Les doy las gracias por todos los momentos que hemos pasado, por crecer juntos, por reír, por llorar, por pelearnos y después volver a reír.

Dra Anne Cros Faucheux, le agradezco por haber compartido de forma paciente y cariñosa tantos conocimientos, experiencias y sabiduría.

A mi asesor Dr. Guillermo Santana Rodríguez y a los miembros de mi comité tutorial Dra. Betsabeé Marel Monroy Peláez y Dra. Alicia María Oliver y Gutiérrez les agradezco por haberme guiado con cariño en esta etapa de mi formación académica y por haber encontrado en ustedes una persona que me ha brindado ayuda dentro y fuera de la escuela.

A los integrantes de mi comité sinodal: Dr. Juan Carlos Cheang Wong, Dra. Pilar Ortega Bernal, Dr. Mario Fidel García Sánchez y Dra. Monserrat Bizarro Sordo les agradezco por el tiempo que dedicaron en enriquecer este trabajo, por sus valiosos comentarios y observaciones, por el trato tan paciente y comprensivo que tuvieron conmigo y por haber realizado todo lo que estuvo a su alcance para agilizar el trámite de mi titulación.

Kylie, te agradezco por las horas tan amenas que pasamos juntos, platicando. Por tus buenos consejos y, por enseñarme que hay personas por las que vale la pena luchar. . . como un loco.

A todos mis compañeros de estudio, en especial a Adriana, les doy las gracias, por haberme brindado su ayuda y por habernos reído tanto en vez de habernos puesto a trabajar.

Iván, te agradezco por ser parte de este trabajo, por haberme brindado tu ayuda y sobre todo tu amistad.

Dr. Jaime Santoyo Salazar, le agradezco por ayudarme a hacer las mediciones de microscopía de HRTEM, no quiero decir más de su generosidad para que Dios se entere de ella.

Al proyecto Conacyt #153948 por el apoyo financiero para la adquisición del láser de $He - Cd$ para la caracterización por fotoluminiscencia.

A los proyectos DGAPA-PAPIIT, UNAM #IN102411 y #IB101612 por el apoyo para la adquisición del sistema PECVD utilizado para el depósito de las películas.

Al proyecto ICyTDF PICCO 10 - 73 por el apoyo financiero para la modificación de los electrodos del PECVD para lograr mayor homogeneidad en los depósitos.

Prefacio

Este trabajo pretende estudiar el comportamiento óptico y químico del material semiconductor formado por nanocristales de silicio inmersos en una película delgada de nitruro de silicio hidrogenada ($nc-SiN_x:H$), en función de los siguientes dos parámetros:

- La cantidad de hidrógeno utilizado para la síntesis del material (método PECVD¹).
- La potencia utilizada para generar el plasma en el método PECVD.

De manera específica, en la parte que considera el estudio de las propiedades ópticas nos enfocaremos en analizar el comportamiento de la fotoluminiscencia del material y en la parte que corresponde a las propiedades químicas se pretende observar el grado de estabilidad/inestabilidad (oxidación) que presentan las películas.

El desarrollo del proyecto consistió en sintetizar distintas muestras de este material ($nc-SiN_x:H$) a través del método PECVD variando entre una y otra los parámetros de estudio (hidrógeno y potencia del plasma).² Posteriormente, para caracterizarlo se hicieron las siguientes mediciones: fotoluminiscencia, magnitud de la brecha prohibida ($band-gap$), grado de oxidación, velocidad de depósito y magnitud de la concentración de enlaces silicio-hidrógeno.

A continuación se presentan los resultados más sobresalientes del trabajo:

El $band-gap$ que se encontró sólo pertenece a la matriz amorfa del material. Esto implica que la densidad de nanocristales de silicio es muy pequeña y que la fotoluminiscencia del material es generada únicamente por efectos del confinamiento cuántico dentro de los nanocristales de silicio.

El hidrógeno beneficia a la fotoluminiscencia y estabilidad química del material

¹ “*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*”, por sus siglas en inglés.

²Dicha síntesis se realizó en el laboratorio de crecimiento de películas delgadas, ubicado en el Instituto de Investigación en Materiales (IIM) de la UNAM, bajo la dirección del Dr. Guillermo Santana Rodríguez.

al extraer especies cloradas durante el crecimiento de la película. Por otra parte, al utilizar valores altos de potencia para la síntesis, por efectos del bombardeo iónico que genera, ésta se vuelve muy nociva para el material. Además, sólo la menor potencia beneficia a la fotoluminiscencia.

Tres meses después de realizar la síntesis del material, éste sólo presentó oxidación en dos de sus treinta variantes; esto es: para las muestras crecidas con la menor potencia (10 W) y las dos menores cantidades de hidrógeno (0 y 20 sccm).

El porcentaje de enlaces responsables de pasivar a las superficies de los nanocristales de silicio (enlace $Si-H$ que aparece en el modo de resonancia tipo *balanceo* del espectro de FTIR) es menor que el 1% del total de enlaces presentes en el material. Por esta razón, y por la buena estabilidad química que presentan las películas creemos que las superficies de los nanocristales están pasivadas por nitrógeno, ya que este enlace ($Si-N$) es más estable que el enlace $Si-H$ lo cual proporciona buena estabilidad química a la película.

El interés de estudiar este tipo de materiales se encuentra en las áreas de la optoelectrónica y de las celdas solares en forma de película delgada. La fotoluminiscencia es la característica que los hace atractivos en dichas áreas, y el confinamiento cuántico nos permite describir esta característica. Básicamente, predice que es posible modificar su *band-gap* y su estructura de bandas electrónicas al variar el número de nanocristales que contiene, su tamaño, la dispersión en tamaños y el grado de pasivación que existe entre las fronteras de los nanocristales y la matriz amorfa. De esta manera, pretendemos estudiar cómo influye la cantidad de hidrógeno y la potencia del plasma en estas características.

El trabajo de tesis se presenta de la siguiente manera:

En el primer capítulo encontramos la introducción a este trabajo. En dicha introducción se presentan los elementos necesarios para entender por qué surge el interés de estudiar este tipo de materiales. Además, se da una breve explicación del método utilizado para la síntesis del material (PECVD).

En el segundo capítulo encontramos el marco teórico del trabajo, el cual se divide en dos secciones. En la primera sección se desarrolla el tópico del confinamiento cuántico y, en la segunda se explica la función que desarrollan la potencia del plasma y la cantidad de hidrógeno en el proceso de síntesis.

En el siguiente capítulo se presenta el trabajo de investigación, por ello contiene el planteamiento del problema, la hipótesis, el objetivo, etc.

Los siguientes dos capítulos presentan el desarrollo experimental, en el primero encontramos la descripción de la síntesis y caracterización del material y, en el segundo el análisis y la discusión de los resultados.

En la parte final del trabajo se presentan las conclusiones y la bibliografía.

Introducción

Este capítulo pretende mostrar la relevancia que tiene estudiar el material con el cual trabajamos en esta tesis: nanocúmulos de silicio inmersos en una película delgada de nitruro de silicio hidrogenado (estos nanocúmulos pueden tener estructura amorfa o cristalina). De esta forma, sus posibles aplicaciones se encuentran en las áreas de la optoelectrónica y de las celdas solares.

La idea de aplicar este material en el área de la optoelectrónica consiste en aprovechar la abundancia de silicio que existe en la naturaleza, y la amplia experiencia que se tiene en el procesamiento y producción del silicio cristalino (*c-Si*), pero que a diferencia de este último, se cuenta con un material con mejores propiedades de emisión/colección de la luz.

Mientras que su posible aplicación en el mundo de las celdas solares se encuentra en utilizarlo como capa antirreflejante, agente pasivante y convertidor de frecuencias para mejorar sus niveles de foto-colección, y así aumentar su eficiencia.

Por último, en esta introducción encontramos una explicación del método de depósito que se utilizó para hacer la síntesis del material (método PECVD).

De la electrónica a la optoelectrónica

El silicio en la electrónica

El silicio se ha convertido en el semiconductor más utilizado en el área de la microelectrónica y la industria fotovoltaica; actualmente el 95% de los dispositivos semiconductores y de los circuitos integrados que se utilizan en las computadoras, teléfonos móviles, electrodomésticos, etc., están fabricados con monocristales de silicio (*c-Si*), policristales de silicio (*μc-Si*) y/o silicio amorfo (*a-Si*); en forma de obleas, tabletas, y/o películas delgadas [1–3].

Esta gran demanda se debe a los siguientes factores:

- Principalmente porque es el único semiconductor presente en la naturaleza en cantidades abundantes; $\sim 82\%$ de la superficie terrestre está formada por silicio en forma de dióxido de silicio (SiO_2), silicatos y/o arena sílice.

- Su proceso de extracción es relativamente sencillo y permite lograr niveles de pureza muy altos ($\sim 99.99\%$). Presenta una excelente disposición cuando requiere ser impurificado, buen comportamiento ante los cambios de temperatura, y buena estabilidad mecánica; esto facilita el proceso de manufactura de otros dispositivos que se construyen sobre él [4].
- En forma de SiO_2 , además de ser abundante, es un pasivante natural del silicio, un excelente aislante y una eficaz barrera de difusión.
- Cuenta con la presencia de una tecnología dominante en el proceso del cómputo (*CMOS*); esto representa más del 95% del mercado de *chips* semiconductores [5].
- Ha reducido significativamente el costo del cómputo por bit al ir aumentando el número de transistores en el procesador;³ por ejemplo, actualmente existen procesadores con casi 2000 millones de transistores [6]. La figura 1 muestra la evolución del procesador al ir aumentando los transistores dentro de él.
- Por último, cuenta con el respaldo de grandes empresas que definen las normas y tendencias de la electrónica; casi 90% del mercado mundial es compartido por 10 empresas.

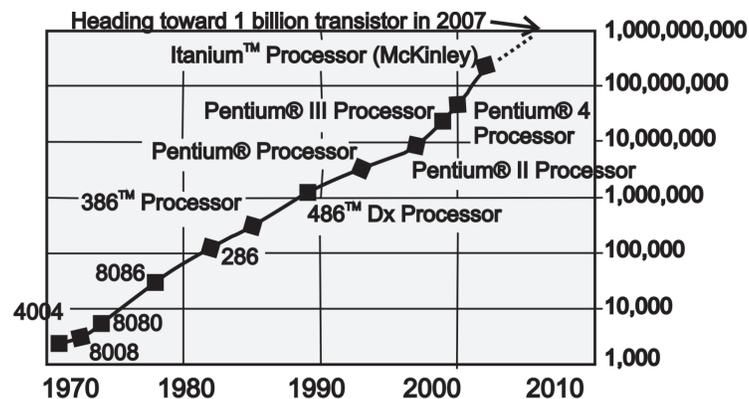


Figura 1: Gráfico de la evolución del número de transistores dentro de un *CPU* común, en función del año (obtenida de Intel *CPU* [7]).

³Esto se logra al ir aumentando el tamaño de las obleas (300 *mm* en producción, 400 *mm* en investigación), y disminuyendo el tamaño de los transistores; longitudes de compuertas de 180 *nm* en producción y 15 *nm* en investigación [8].

A pesar de estas características, el $c\text{-Si}$ presenta la desventaja de ser un material con poca o nula emisión de luz, esto descarta su posible aplicación en el área de la optoelectrónica. A continuación se explicará la razón por la cual el $c\text{-Si}$ no es un buen emisor de luz y, más adelante explicaremos por qué surge la necesidad de desarrollar esta nueva área (optoelectrónica), la cual está enfocada en mejorar el proceso del cómputo.

Antes de exponer la razón por la cual el $c\text{-Si}$ no es un buen emisor de luz, primero es necesario explicar los siguientes conceptos acerca la estructura electrónica de los materiales de estado sólido, en especial de los semiconductores. Los semiconductores son materiales que se encuentran en un nivel intermedio entre los conductores y los aislantes, pues no tienen tan buenas propiedades de conducción como los conductores, pero a diferencia de los aislantes, sí son capaces de conducir poca electricidad bajo ciertas condiciones.

Al enlazarse los átomos en los materiales de estado sólido, generan niveles de energía electrónicos muy juntos entre sí, esto origina un nivel energético con cierto espesor que está conformado por todos los anteriores; este nuevo nivel es conocido como “banda energética” [9]. En los materiales conductores, la última banda energética que ocupan los electrones (“banda de valencia”) se encuentra casi totalmente llena, por lo cual, los electrones más energéticos sienten que la fuerza de atracción electrostática con su núcleo es muy débil. Además, en este tipo de materiales la distancia energética entre esta banda y la siguiente es prácticamente nula. Estas dos situaciones permiten que los electrones puedan pasar fácilmente de la banda de valencia a la siguiente banda (“banda de conducción”). En la banda de conducción los electrones puedan pasar de un átomo a otro muy fácilmente; se dice que estos electrones están poco ligados y se les conoce como “electrones libres”. De esta forma, los electrones libres son los responsables de conducir la electricidad.

Sin embargo, en la banda de valencia de los materiales aislantes puede presentarse alguna de las siguientes dos situaciones: que esta banda contenga muy pocos electrones o que esté totalmente llena de ellos. Cuando contiene muy pocos electrones implica que estos, al encontrarse en niveles energéticos tan bajos con respecto a la banda de valencia, necesitan adquirir grandes cantidades de energía para pasar a la banda de conducción y convertirse en electrones libres. Este proceso prácticamente no sucede debido a los niveles tan grandes de energía que deben adquirir estos electrones. Por otro lado, la banda de valencia al estar totalmente llena, no permite el intercambio de electrones entre las bandas de valencia y de conducción. Es debido a estas dos situaciones que los aislantes no conducen electricidad.

Los semiconductores, como se ha dicho, son un caso intermedio entre estos dos extremos (aislantes y conductores); sus propiedades se obtienen porque su banda de valencia se encuentra en un nivel intermedio de capacidad y porque la distancia energética entre la banda de conducción y de valencia no es tan grande como en

los aislantes. Es por esto que en la banda de valencia de estos materiales algunos electrones pueden adquirir energía externa que les permita pasar a la banda de conducción y convertirse en electrones libres. La distancia energética que existe entre la máxima energía que tienen los electrones en la banda de valencia y la mínima energía que tienen en la banda de conducción, es conocida como “brecha de banda prohibida” (*band-gap* por sus siglas en inglés), y es una de las características más importantes de cada semiconductor.

Además, es importante señalar que las banda de valencia y de conducción están en función del tipo de estructura que forman los átomos dentro del sólido. Para encontrar la función que determina dichas bandas se tendría que recurrir a la mecánica cuántica y resolver la ecuación de Schrödinger para un electrón dentro de estos arreglos atómicos; al hacer esto, se encontraría que estas bandas son funciones que dependen solamente de la posición del electrón [9], el cual debe encontrarse en alguno de los estados permitidos del sistema. A la variable que define a estos estados, multiplicada por otros factores que resultan de resolver la ecuación de Schrödinger (π , la constante de red del material, etc.), se acostumbra llamarla k , y al rango de k en donde los valores de la función de energía sólo se presentan una vez (por lo general esta función es periódica, por eso se acostumbra acotar su dominio) se le llama espacio de k .

Realizar el procedimiento de resolver la ecuación de Schrödinger de este sistema está fuera del objetivo de esta introducción, sin embargo, es suficiente decir que al hacer esto, las funciones que definen las bandas de valencia y de conducción pueden ser de tal forma que el valor de k en el máximo de la banda de valencia sea el mismo que en el mínimo en la banda de conducción; cuando esto sucede, si se trata de un semiconductor, se dice que es de “*gap* directo”; por el contrario, si esto no sucede se dice que el semiconductor es de “*gap* indirecto”.

El hecho de que las funciones que definen a la bandas de conducción y de valencia, y por consecuencia a la energía, sólo dependan de k , implica que los cambios de energía dentro de una misma banda sólo pueden ser ocasionados al cambiar el valor de k . Esta situación cobra relevancia al tener semiconductores de *gap* indirecto. En un semiconductor de *gap* indirecto cuando un electrón pasa del máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción, implica que además de la energía que adquirió para poder librar la brecha prohibida que existe entre una banda y otra, también debe adquirir o liberar energía extra para poder realizar el cambio en el valor de k , pues como se ha dicho, la única forma de cambiar el valor de k es cambiando la energía que tiene el electrón en la banda. Esto sucede porque, como se dijo en el párrafo anterior, en los semiconductores de *gap* indirecto el valor de k en el máximo de la banda de valencia es diferente que el valor que tiene en el mínimo de la banda de conducción. La forma de las bandas energéticas es lo que determina si el electrón al pasar, por ejemplo, de la banda de conducción a la banda

de valencia debe adquirir o liberar esta energía extra; lo importante de esto es que esta ganancia o pérdida de energía debe provenir o transferirse, respectivamente, de algún lugar, pues de no ser así se estaría violando el principio de conservación de la energía. El lugar de donde proviene o en donde termina esta energía, según sea el caso, es de las vibraciones de la estructura (red) del material; en donde a las cantidades discretas de energía que cede o absorbe la red se les llaman fonones. No nos interesa extendernos más en esta explicación, es suficiente decir que este fenómeno, que necesariamente debe ocurrir en un semiconductor de *gap* indirecto, dificulta que un electrón al momento de regresar de la banda de conducción a la banda de valencia lo haga en un sólo proceso; regresar en un solo proceso implicaría que el electrón liberara abruptamente su energía excedente, la cual, se convertiría en energía radiante (luz).

Cuando el electrón pasa a la banda de conducción deja libre en la banda de valencia el estado que estaba ocupando, a éste y a los demás estados libres que existen en esta banda se les acostumbra llamar “huecos”, pues son lugares (estados) que algún electrón puede ocupar. Cuando un electrón regresa de la banda de conducción a la banda de valencia, el electrón ya no se considera un electrón libre, y además debe llegar a un hueco el cual, después de esto, ya no estará disponible; de esta forma, se dice que ocurre un proceso de recombinación de un par electrón–hueco (e^-h). En los materiales de *gap* indirecto el hecho de que un fonon tenga que intervenir durante el proceso de recombinación del par e^-h , ocasiona que las recombinaciones que generan luz (recombinaciones de tipo radiativas) se vean poco favorecidas provocando que la emisión fotoluminiscente del material sea prácticamente nula. La figura 2 (derecha) presenta un esquema de esta situación.

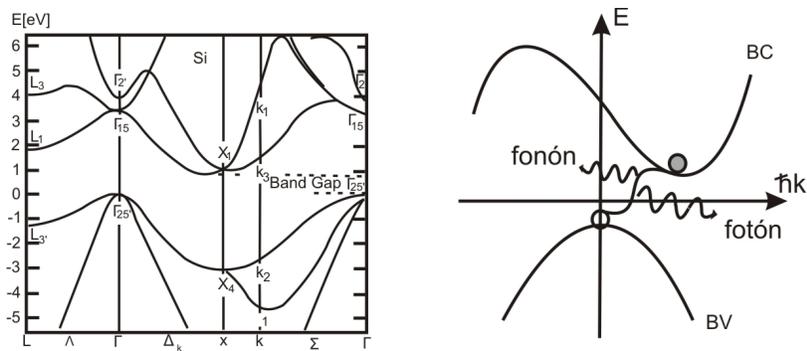


Figura 2: Izquierda: diagrama que muestra la estructura de bandas del *c-Si*, en ella observamos que el mínimo de energía de la banda de conducción no coincide en k con el máximo de energía de la banda de valencia. Derecha: diagrama que muestra la recombinación radiativa en el *c-Si*.

De esta forma, la razón por la cual el $c-Si$ no es un buen emisor de luz se debe a que es un semiconductor de *gap* indirecto, ya que el mínimo de energía en su banda de conducción está situado en $k = \frac{.86\pi}{a}$ (a es la cte de red del $c-Si$ [10]), y el máximo de energía en su banda de valencia se encuentra en $k = 0$ [2, 11, 12]. La figura 2 (izquierda) muestra la estructura de bandas del $c-Si$; en ella se puede observar que el mínimo de energía de la banda de conducción no coincide en k con el máximo de energía de la banda de valencia.

Podemos ver esto más detalladamente si consideramos la eficiencia cuántica interna del sistema (η_{PL}). La eficiencia cuántica interna es una forma de medir la probabilidad de que cuando un par e^-h se recombine lo haga de forma radiativa. La probabilidad de que ocurra una recombinación del tipo radiativa (P_r) está en función del tiempo que tarda un par e^-h en recombinarse radiativamente (tiempo de vida radiativo; τ_r); esto es: $P_r = 1/\tau_r$; la cual está en competencia directa con la probabilidad de que ocurra una recombinación del tipo no radiativa ($P_{nr} = 1/\tau_{nr}$). De esta forma, la eficiencia cuántica interna estará dada como:

$$\eta_{PL} = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}} = \frac{1}{1 + \tau_r/\tau_{nr}} \quad (1)$$

La expresión (1) nos muestra claramente que para tener una alta η_{PL} , se requiere tener valores menores de τ_r con respecto de τ_{nr} ; lo cual no sucede en el $c-Si$, pues $\tau_r \sim 10^{-3}s$ [13–15]; mientras que las recombinaciones que predominan son las de tipo Auger, recombinaciones en las cuales el electrón excitado cede su energía a otro portador excitado, o las que son ocasionadas por defectos de superficie; estas recombinaciones tienen tiempos de vida $\sim 10^{-9}s$ [13–15]. Si consideramos estos valores en la ecuación (1), vemos que el $c-Si$ tiene una $\eta_{PL} \sim 10^{-6}$; es por esta razón que el $c-Si$ no es un material fotoluminiscente.

Surgimiento de la optoelectrónica

A pesar de los avances obtenidos en el procesamiento de datos y en el diseño de los microprocesadores, la electrónica comienza a enfrentar limitaciones ante las demandas que aquejan a la computación y a la transmisión de la información de la época moderna. Dichas demandas están enfocadas en aumentar la capacidad de procesamiento del cómputo y en reducir el tamaño de los circuitos integrados. Esto trae como consecuencia la miniaturización de los microprocesadores y el aumento de la densidad de los transistores dentro de ellos. Esto ocasiona dos problemas:

El principal problema radica en el aumento en la densidad de las interconexiones y la consecuente disminución en la rapidez con que se transmite la información. La figura 3 ilustra este fenómeno; su gráfico muestra el tiempo de retraso de la señal

como función de la generación de transistores. En ella podemos ver que para tamaños de compuertas $< 200 \text{ nm}$, el tiempo de retraso ya no está dictaminado por el tiempo de respuesta de la compuerta (línea roja), sino por el tiempo de retraso de las interconexiones, el cual se vuelve exponencial.

El segundo problema tiene que ver con el cada vez más complejo diseño de las interconexiones dentro del microprocesador. En la actualidad, la longitud total de interconexión en un chip de 450 mm^2 es de aproximadamente 5 Km/cm^2 [13]. La figura 4 ilustra dicha complejidad.

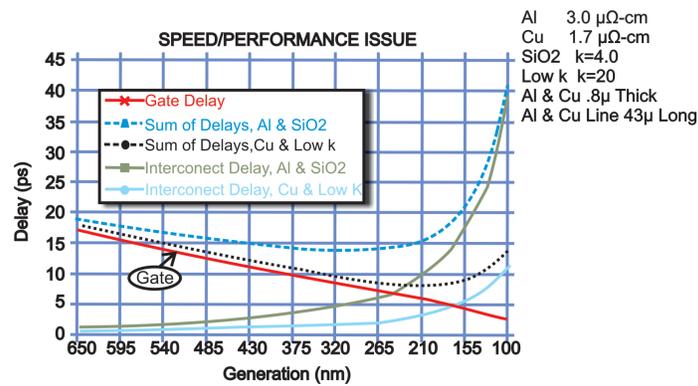


Figura 3: Cálculo del tiempo de respuesta de la compuerta de un dispositivo electrónico, y del retraso que se genera en el cómputo debido a sus interconexiones como función de la miniaturización en el tamaño de los transistores [8].

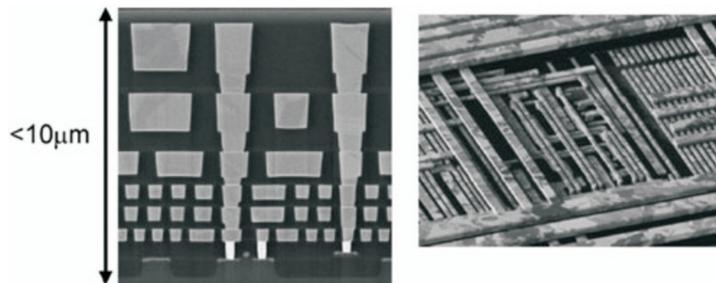


Figura 4: Imagen que muestra la complejidad de las interconexiones en un *chip* convencional. En la figura de la izquierda podemos observar una vista transversal del *chip* la cual nos muestra que existen seis niveles (pisos) de componentes e interconexiones. En la figura de la derecha observamos las interconexiones dentro del *chip*. (http://www.intel.com/research/silicon/CMIC_2002_Jose_Maiz.htm).

La optoelectrónica puede ser una alternativa viable ante estas limitaciones. La idea es la siguiente: en el proceso de cómputo se pretende sustituir la transmisión de la información en forma de señales eléctricas con señales ópticas, o por lo menos hacerlo de forma parcial. Esto permitiría aumentar las velocidades de transmisión, reducir el tamaño de los dispositivos y disminuir los gastos energéticos; en general, se haría más eficiente el proceso.

En el área de la computación, para que exista un proceso de transmisión de la información se necesitan los siguientes tres elementos: un emisor, un canal por donde viaje la señal y un receptor. Análogamente, para transmitir la información por medios optoelectrónicos, se necesitan los siguientes elementos: algún dispositivo foto emisor, algún canal por donde viaje la luz y algún dispositivo fotosensible (receptor). Esta idea se puede llevar al terreno práctico de varias formas; una de ellas es con dispositivos de estado sólido que tengan propiedades de emisión/recepción de luz, por supuesto que este tipo de dispositivos ya existen, principalmente los que están compuestos por semiconductores de los grupos $III - V$ de la tabla periódica. Lo que se pretende es utilizar al silicio como dispositivo foto emisor para reducir los costos de producción. Desafortunadamente, como se mencionó en la sección anterior, el c - Si no es un buen emisor de luz;⁴ sin embargo, se han encontrado propiedades fotoluminiscentes en materiales construidos a base de silicio amorfo y silicio polimorfo.

Fotoluminiscencia en silicio poroso y policristalino

A principios de los años ochenta se descubrió que el silicio poroso (p - Si) podía emitir luz, al ser excitado con alguna fuente de energía [16]. Al investigar este fenómeno se encontró que su estructura interna estaba compuesta por columnas de cristales de silicio rodeadas de óxido de silicio o hidrógeno.

Las fronteras de estas columnas actúan como barreras de potencial para los portadores de carga que se generan dentro del cristal, lo cual ocasiona una modificación en la estructura electrónica del material creando nuevos estados energéticos en las bandas de valencia y de conducción; a este fenómeno se le conoce como confinamiento cuántico.⁵ Entonces, el confinamiento cuántico permite aumentar la probabilidad de que ocurra una recombinación del tipo radiativa, pues existen más niveles energéticos en los cuales los portadores de carga pueden recombinarse. Más adelante, en el capítulo I, veremos que el número de niveles que se generan está en función del tamaño de los cristales de silicio.

⁴Aunque sí es un buen candidato en los casos de fungir como canal o como receptor.

⁵Aún es debatido el origen de la fotoluminiscencia en este tipo de estructuras de silicio; pues existe otra hipótesis que indica que la fotoluminiscencia es debida a la recombinación del par $e^- - h$ a través de colas de bandas en la matriz de $Si - N$ [17]. A pesar de esto, hasta el momento, el confinamiento cuántico es la hipótesis más aceptada para justificar y describir este fenómeno.

A pesar de esto, el p - Si hidrogenado presenta el problema de ser un material que se fractura fácilmente cuando es expuesto a tensiones mecánicas y además no presenta buenas propiedades de transporte de carga. Esto impide que sea un candidato para ser implementado en los dispositivos optoelectrónicos.

Para superar este problema se han estudiado distintos compuestos de Si que cuentan con la característica de emitir luz como el p - Si hidrogenado, pero que a diferencia de éste, presentan mayor resistencia mecánica y mejores propiedades de conducción. Recordemos que para reproducir el fenómeno del confinamiento cuántico sólo se necesita limitar en 1 o más dimensiones al cristal; de esta manera, uno de estos materiales puede ser el que está constituido por nanocristales de silicio (que hacen las veces de las columnas del p - Si) inmersos en una película delgada dieléctrica de nitruro de silicio u óxido de silicio. En este estudio utilizaremos al nitruro de silicio como película delgada y denotaremos a este material como: $nc-SiN_x:H$.

La forma del espectro de emisión fotoluminiscente está en función del número de nanocristales de silicio ($nc-Si$) inmersos en la película delgada, de su tamaño, de la distribución de tamaños y del grado de pasivación que existe en las fronteras de los nanocristales y la película delgada (capítulo I).

Aportes del $nc-SiN_x:H$ en celdas solares

Hasta el momento, considerando las celdas solares basadas en silicio, las que cuentan con la mejor eficiencia energética son las que están construidas con monocristales de silicio ($\sim 25\%$). Sin embargo, sus costos de producción son mucho mayores que otras celdas solares basadas en silicio como las policristalinas o las de película delgada. Estas últimas presentan procesos sencillos de manufactura, pero poca eficiencia energética y altos índices de degradación inducida por la luz.

Para enfrentar estos problemas se ha utilizado al nitruro de silicio estequiométrico (Si_3N_4) para recubrir la superficie de la celda con una película delgada (material ventana); esto crea un agente antirreflejante y pasivante que tiene la finalidad de aumentar la eficiencia del dispositivo. Además, se ha encontrado que al incrustar $nc-Si$ en este material, se puede utilizar como convertidor de frecuencias. Este tema será explicado más detalladamente en la siguiente sección.

Otra forma de aumentar la eficiencia del dispositivo es empleando al silicio polimorfo como material absorbente en la capa n , p y/o intrínseca, ya que este material tiene menos defectos estructurales que otros compuestos o formas del silicio que se utilizan en esta zona del dispositivo, por ejemplo el silicio amorfo.

Convertidores de frecuencias en celdas solares

El convertidor de frecuencias es implementado en algunas celdas solares con la finalidad de aumentar su eficiencia. Consiste en una película delgada que se deposita sobre la superficie de la celda para que además de fungir como capa antirreflejante, cambie la frecuencia de algunos de los fotones que inciden en el dispositivo. Es importante aclarar que el convertidor de frecuencias es sólo un implemento del dispositivo solar, pues no participa de forma directa en el proceso de conversión fotovoltaica (se trata de una zona no activa del dispositivo).

La idea básica de su funcionamiento es la siguiente: supongamos que al momento de incidir la luz solar sobre un dispositivo tipo *PIN*,⁶ esta película se encarga de modificar la frecuencia de algunos de los fotones que se encuentran en el rango del *UV – azul* a rangos del visible de menor energía que el azul. Estos fotones menos energéticos tienen mayor longitud de penetración (ley de Lambert Beer), lo cual ocasiona que ya no sean absorbidos muy cerca de la superficie del dispositivo (capas *n* o *p*). De esta forma, serán absorbidos en la zona intrínseca de la celda solar. La zona intrínseca presenta la ventaja de contar con una menor cantidad de defectos estructurales con respecto a las capas *n* o *p* (en promedio estas capas tienen $\sim 10^5$ defectos por cm^3), los defectos estructurales actúan como centros de recombinación de los pares e^-h fotogenerados afectando a la conductividad del material. Por último, en esta capa se encuentra la zona de carga espacial, por lo cual es benéfico para la eficiencia del dispositivo que aquí se genere el par e^-h .

Existen varios tipos de convertidores de frecuencias:

- **Fotoluminiscentes:** este mecanismo sucede cuando el material absorbe un fotón con cierta energía y, posteriormente tiene lugar una recombinación de tipo radiativa emitiendo un nuevo fotón con menor energía al fotón incidente; esto se debe a las pérdidas energéticas a través de fonones en el material.
- ***Down-conversion:*** este tipo de conversión sucede cuando la energía de un fotón absorbido es utilizada para generar dos o más fotones; en donde la suma de las energías de los fotones generados es igual o muy cercana a la energía del fotón incidente.
- ***Up-conversion:*** comienza con la absorción de dos fotones cuya frecuencia se encuentra en la parte infrarroja del espectro; posteriormente se emite un fotón con mayor energía que cada uno de los dos primeros; este fenómeno se da por motivos de óptica no lineal.

⁶Este tipo de dispositivos está compuesto por tres capas semiconductoras: *positiva-intrínseca-negativa* [18].

El confinamiento cuántico es el efecto que justifica al convertidor de frecuencias. En nuestro caso, el lugar del material en el que este fenómeno se manifiesta es en los *nc-Si*, provocando un desdoblamiento de los niveles energéticos entre las bandas de conducción y de valencia. Este aumento en el número de niveles energéticos deja la posibilidad de que cuando un portador de carga fotogenerado se recombine, lo haga de forma que decaiga en un nivel energético de menor magnitud que en el que se encontraba antes de ser excitado. Esto provoca que el portador emita un fotón de menor energía que el fotón que lo excitó (figura 5), justificando de esta manera la característica de conversión de frecuencias de estos materiales.

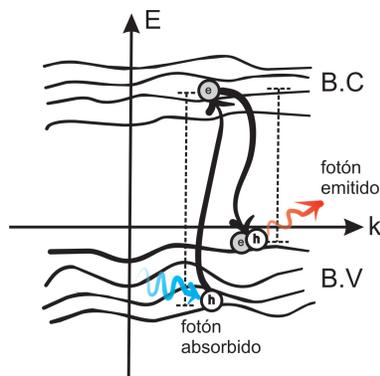


Figura 5: Esquema que muestra un par e^-h que se genera al absorber un fotón azul, y que al momento de que ocurre la recombinación se emite un fotón rojo. Esto es posible gracias al desdoblamiento de los niveles energéticos entre las bandas de conducción y de valencia.

Método de depósito PECVD

El método que se utilizó para la síntesis del material lleva por nombre depósito químico en fase vapor asistido por plasma; PECVD (*“plasma enhanced chemical vapor deposition”*). Es utilizado básicamente para el depósito de semiconductores y óxidos conductores en película delgada. Algunas de las ventajas que presenta son que la síntesis se puede realizar a bajas temperaturas ($< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$), lo que permite utilizar una amplia variedad de sustratos, se obtienen películas de buena calidad y los parámetros de depósito se pueden controlar fácilmente.

El método PECVD toma como materia prima gases que contengan a los elementos que se desean depositar. A estos gases se les suministra algún tipo de energía, lo cual ocasiona que se descompongan en especies condensables y no condensables. Las especies no condensables se consideran residuos, por lo que no participan en el proceso de síntesis, mientras que las especies condensables son las que formarán parte en el crecimiento de la película.

Descripción del método

El proceso de síntesis se lleva a cabo dentro de una cámara de alto vacío ($\sim 10^{-5}$ Torr). En el caso de realizar actividades de investigación las dimensiones de la cámara son de algunos pies cúbicos; sin embargo, estas dimensiones pueden variar según las demandas del material que se desee depositar; por ejemplo: en el caso industrial, estas dimensiones pueden ser del orden de metros cúbicos. La cámara está construida de acero inoxidable de alta pureza; generalmente de grado 304 ó 316. Se utilizan estos tipos de acero porque algunos de los gases que se introducen son corrosivos y, de no contar con ellos la cámara se deterioraría y contaminaría a las muestras. La figura 6 muestra un dibujo de la cámara de depósito que se utilizó en este trabajo.

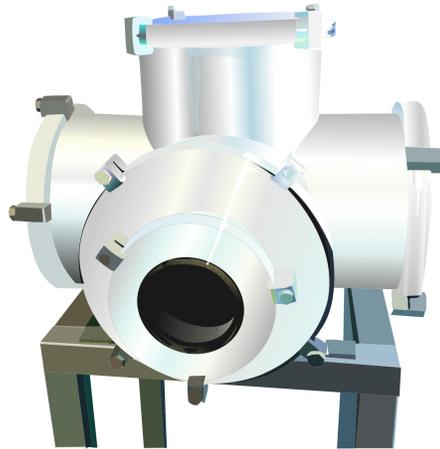


Figura 6: Dibujo de la cámara de depósito que se utilizó en este trabajo.

El proceso de síntesis inicia al colocar el sustrato sobre la base de la cámara (la figura 7 muestra un diagrama del equipo de depósito); posteriormente, ésta se cierra herméticamente y se comienza a hacer un vacío que debe alcanzar presiones del orden de 10^{-5} Torr. El vacío se hace con la finalidad de dejar un ambiente no oxidante y libre de partículas de polvo que podrían contaminar la muestra al comienzo del crecimiento.

Una vez alcanzada esta presión, se comienza a introducir a los gases en la cámara. Los gases pueden clasificarse en dos grupos: los del primer grupo son aquellos que contienen los elementos que se desea depositar (gases precursores) y los del segundo grupo son los que ayudan a formar el plasma, generalmente nitrógeno y/o argón. La cantidad del flujo de cada especie gaseosa es uno de los parámetros que permite variar algunas de las propiedades de la película como estequiometría, grado de cristalinidad, grados de impurificación, morfología etc. Generalmente, en equipos

de investigación, la cantidad de flujo con la que se trabaja es muy tenue, del orden de cm^3/min , por lo cual, éste debe ser regulado por controladores de flujo másico de alta precisión.

Una vez que hemos introducido los gases a la cámara, procedemos a regular la presión dentro de la misma. Esto se logra con controladores de presión a base de mecanismos de compuertas que se cierran parcialmente. Regular la presión dentro de la cámara permite modificar factores en la película como homogeneidad, porosidad, grosor y, en nuestro caso el tamaño de los nanocristales.

Algunos equipos ofrecen la posibilidad de calentar al sustrato antes de iniciar el crecimiento de la película, lo cual permite que el crecimiento sea más homogéneo. Posteriormente, el crecimiento de la película se inicia al encender una fuente de radiofrecuencia conectada a un par de electrodos en forma de disco que se encuentran dentro de la cámara; la diferencia de potencial entre estos electrodos ionizará al gas y generará un plasma que llegará hasta la zona del sustrato. Este plasma será el responsable de descomponer a los gases y promover las reacciones químicas que darán lugar a

las especies condensables y a las no condensables. Al regular la potencia de la radiofrecuencia se puede controlar la temperatura y la densidad electrónica dentro del plasma; esto modificará la densidad y el tipo especies activadas dentro de la zona de la descarga. Las reacciones que pueden ocurrir en el plasma son:

- Reacciones por impacto electrónico: excitación, ionización o disociación. Depende de la energía de los electrones, de la frecuencia de colisión y de las secciones eficaces de colisión (probabilidad de que ocurran estos eventos).
- Reacciones químicas entre especies neutras o ionizadas formando compuestos.
- Recombinaciones radiativas o no radiativas.

De esta forma, las especies neutras se difunden en todas direcciones dentro del plasma y llegan al sustrato en donde pueden ser inmediatamente absorbidas e incorporadas a la película en crecimiento o pueden moverse sobre éste en función de la energía que tengan y/o de la que puedan obtener del sustrato. Los átomos buscan anclarse en

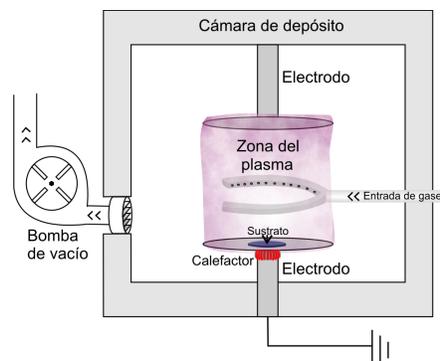


Figura 7: Diagrama del equipo de depósito PECVD.

sitios favorables para minimizar la energía total del sistema; estos sitios pueden ser enlaces sueltos, defectos o regiones en donde exista afinidad química. Se distinguen principalmente dos tipos de absorción:

Absorción física: cuando la especie incidente interactúa con el sustrato mediante fuerzas de Van der Waals (energías $\sim meV$).

Absorción química: cuando la especie incidente forma enlaces químicos con el sustrato (energías $> 1 eV$).

El depósito de la película inicia mediante los primeros anclajes sobre el sustrato de estas especies; se dice que se crean centros de nucleación. La difusión de especies activas que llegan hasta los centros de nucleación produce que éstos vayan creciendo hasta que llegan a formar pequeños cúmulos llamados islas; éstas, conforme aumentan de tamaño, y de número, llegan a unirse hasta formar la primera capa de la película (coalescencia). Esta primera capa influye en propiedades de la película como textura, morfología y cristalinidad. De esta forma, si la coalescencia es uniforme en toda la superficie del sustrato, se produce un crecimiento continuo que conduce a la adición sucesiva de monocapas bidimensionales; a este tipo de crecimiento se le llama: crecimiento epitaxial o de Frank Van Der Merwe (figura 8 a). En cambio, si el crecimiento se inicia con la formación de islas tridimensionales se tiene un crecimiento de tipo Volmer–Weber (figura 8 b). El tipo de crecimiento depende de la temperatura del sustrato, de las especies condensables que se estén generando y de la compatibilidad estructural entre el sustrato y estas especies.

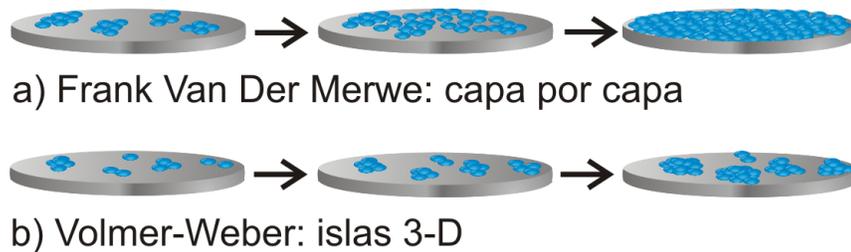


Figura 8: Diagrama que muestra los dos tipos de crecimiento en el método PECVD.

Capítulo I

Marco teórico

Este capítulo está dividido en dos secciones; confinamiento cuántico e influencia del hidrógeno y potencia del plasma en las características del material.

En la sección I del capítulo anterior se habló de las limitaciones del *c-Si* como emisor de luz y de la posibilidad de superar este problema con *nc-SiN_x:H*. De esta forma, al desarrollar el tema del confinamiento cuántico podremos justificar y entender las propiedades fotoluminiscentes de este material.

Por otro lado, en la parte final del capítulo anterior, sólo se describió a grandes rasgos en qué consiste el método de depósito PECVD; es por esto que en la segunda sección de este capítulo, se profundizará sobre la influencia que tienen el hidrógeno y la magnitud de la potencia del plasma en las características del material. Dichas características están relacionadas con el tamaño de sus *nc-Si*, con la distribución en tamaños y, con la textura y estabilidad química.

I.1. Confinamiento cuántico

En nuestro caso, el tema del confinamiento cuántico es un fenómeno que sucede dentro de un nanocrystal de silicio. Básicamente trata de la interacción que existe entre un portador de carga (ya sea un electrón o un hueco) y las fronteras del nanocrystal; siendo éstas un tipo de barrera de potencial a las cuales está sujeto el portador. Este fenómeno sucede cuando las dimensiones del confinamiento son del orden de la longitud de onda de la función de la partícula; entonces decimos que ésta se encuentra confinada [19]. Para trasladar este fenómeno al formalismo de la mecánica cuántica, debemos suponer que el portador está inmerso en un pozo de potencial 1-*D*, en donde el ancho del pozo representa el tamaño promedio del nanocrystal, y la altura del mismo es la diferencia de energías entre la brecha de banda prohibida (*band gap*) del *nc-Si* y el *band-gap* de la matriz circundante. En la figura I.1 encontramos un diagrama de este sistema.

I.1.1. Aproximación EMA

La aproximación EMA (*Effective Mass Aproximation* [19,20]) considera barreras de potencial infinitas en la superficie de los $nc-Si$, y bandas de energía parabólicas en la estructura de bandas del $c-Si$. Con estas consideraciones se esperaría que las brechas ópticas de los $nc-Si$ se sobrestimen; sin embargo, se han realizado algunas comparaciones de la energía de banda prohibida (E_{op}) calculadas i) por *EMA* y ii) mediante simulaciones semiempíricas con combinaciones lineales de orbitales moleculares para $nc-Si$ de diferentes tamaños [21], en las cuales, se observaron resultados muy similares para $nc-Si$ con tamaños superiores a 1.5 nm . Por esta razón se estima que *EMA* es una aproximación adecuada para describir la dependencia de E_{op} con respecto al radio promedio (R) de los $nc-Si$. De esta forma aún cuando es la aproximación más idealizada, es la más utilizada para comparar valores experimentales de absorción/emisión de luz [22,23].

Además del confinamiento cuántico, un modelo más apegado a la realidad es el que considera la interacción coulombiana que existe entre el electrón (e^-) y el hueco (h). Dependiendo de qué tan confinado sea el sistema este término puede cobrar o no relevancia. Es por esto que en la literatura suele dividirse al grado de confinamiento en tres tipos: confinamiento fuerte, medio y débil [20]. Para poder distinguir estos tres tipos de confinamiento es necesario considerar la relación que existe entre el radio del $nc-Si$ (R) con la magnitud del camino libre medio del electrón en el $c-Si$ (en este caso lo llamaremos sencillamente radio del electrón y lo denotaremos como a_e), con la magnitud del camino libre medio del hueco en el $c-Si$ (radio del hueco; a_h) y con el radio de Bohr a_B (suma de los radios del e^- y del h). En la figura I.2 podemos observar un esquema que muestra los tres tipos de confinamiento en función de estos radios.

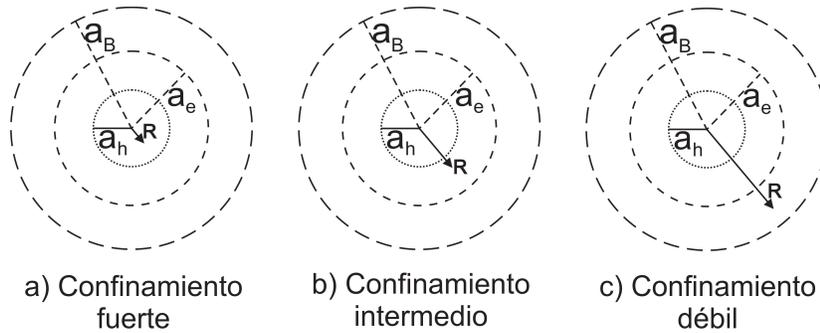


Figura I.2: Diagrama que muestra los tres grados de confinamiento en función de la correlación que existe entre el tamaño promedio del $nc-Si$ (R) y los radios del camino libre medio del electrón (a_e), del hueco (a_h) y de Bohr (a_B).

A continuación se describe en qué consiste cada uno de los regímenes de confinamiento y cuáles son los términos de interacción que predominan.

Confinamiento fuerte

El confinamiento fuerte (figura I.2a) sucede cuando R es menor que los radios del electrón, del hueco y de Bohr ($R < a_e, a_h, a_B$). En este régimen el e^- y el h están confinados y se consideran partículas independientes. Además, en la ecuación de Schrödinger se ignora al término coulombiano. Después de resolver dicha ecuación, encontramos que la diferencia en energía entre el estado base y el primer estado excitado (ΔE), está descrita de la siguiente manera:

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \quad (\text{I.1})$$

Donde μ es la masa reducida del excitón; $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$

De esta manera, la energía correspondiente al *gap* óptico (E_{op}) del electrón y, del hueco confinados, con respecto a la energía del *gap* óptico del silicio en bulto (E_g) es:

$$E_{op} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \quad (\text{I.2})$$

Confinamiento medio

El confinamiento medio (figura I.2b) sucede cuando $a_h < R < a_e, a_B$, en este tipo de confinamiento el hueco interacciona con el electrón por medio de la fuerza coulombiana y, el electrón es la partícula que se considera confinada. Asimismo, se considera que la masa efectiva del electrón es mucho menor a la masa efectiva del hueco. Resolviendo la ecuación de Schrödinger para el electrón confinado, encontramos que el cambio en energía para el primer estado excitado está dado como:

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* R^2} \quad (\text{I.3})$$

En este caso, la relación entre E_{op} y E_g es la siguiente:

$$E_{op} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* R^2} \quad (\text{I.4})$$

Confinamiento débil

El confinamiento débil (figura I.2c) sucede cuando $a_h, a_e < R < a_B$. Se considera que el par electrón–hueco (excitón) está sujeto al confinamiento. De esta forma, la cuantización ocurre en el movimiento del excitón (se modifican los grados de libertad traslacional). Resolviendo la ecuación de Schrödinger para el par e^-h y asumiendo que la energía coulombiana es el término dominante, se encuentra que en este régimen el cambio de energía está dado por:

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \quad (\text{I.5})$$

Donde $M = m_e^* + m_h^*$, es la suma de las masas efectivas del electrón y del hueco.

De esta manera, E_{op} del par electrón–hueco se expresa con respecto a E_g como:

$$E_{op} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \quad (\text{I.6})$$

Aproximación de masa efectiva corregida

Se ha observado que cuando los $nc-Si$ disminuyen de tamaño la interacción coulombiana que existe entre los electrones y huecos aumenta, por lo cual, ésta debe ser considerada en el régimen del confinamiento fuerte [24]. Al resolver la ecuación de Schrödinger incluyendo este término, así como una energía de correlación entre el electrón y el hueco [19, 20], se obtiene que la energía, como función del radio del nanocristal se expresa como:

$$E_{op} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.7876e^2}{\epsilon_r R} + 0.248E_R \quad (\text{I.7})$$

donde e es la carga eléctrica del electrón, ϵ_r es la permitividad relativa que aparece en el término coulombiano y, E_R es la energía de Rydberg la cual aparece en el término de correlación y está dada por la ecuación I.8, en donde m_0 es la masa del electrón en reposo.

$$E_R = \left[\frac{13.606m_0\mu}{\epsilon_r^2} \right] eV \quad (\text{I.8})$$

Esto produce una mejor aproximación; sin embargo, cálculos posteriores [24–26] han incluido hipótesis más adecuadas a la realidad, como son: barreras de potencial finitas en la superficie de los $nc-Si$, funciones de onda que pueden propagarse fuera del diámetro de los $nc-Si$ o bandas de energía no parabólicas. Esto trae como consecuencia que la energía varíe como R^δ en el segundo término de la ecuación (I.7), en donde: $1 < \delta < 2$.

I.1.2. Pozo de potencial 1-D de altura finita

Resolver este sistema permitirá entender por qué se generan nuevos niveles energéticos en la estructura de bandas del material estudiado. Los parámetros que determinan el número de niveles que se generan podrán ser vinculados con las características del material, y consecuentemente con la fotoluminiscencia del mismo.

Suponga que se tiene alguna partícula de masa m inmersa en un pozo de potencial 1-D de anchura $2a$ y de altura V_0 , como se ilustra en la figura I.1. Observe que $V(x)$ es simétrico; lo que implica que los estados de enlace también lo serán. Este hecho simplificará el álgebra del problema.

El hamiltoniano para este sistema está dado como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x); \quad -\infty < x < \infty \quad (\text{I.9})$$

Como podemos ver, \hat{H} no depende explícitamente del tiempo. Esto implica que tenemos un sistema autónomo cuya solución a la ecuación de Schrödinger será la siguiente función Ψ de estados estacionarios:

$$\Psi(x, t) = \exp^{-iEt/\hbar} \cdot \phi(x); \quad -\infty < x < \infty; \quad t > 0, \quad (\text{I.10})$$

en donde E representa la energía de la partícula.

Entonces el problema se reduce a resolver la siguiente ecuación de valores propios:

$$\hat{H}\phi(x) = E\phi(x) \quad (\text{I.11})$$

Como sólo nos interesa estudiar los estados de enlace del sistema, consideraremos únicamente valores de $E < 0$ (ver figura I.1). Para evitar confusiones haremos el siguiente cambio de variable: $\epsilon = -E$; por lo cual $\epsilon > 0$

Para las zonas I y III , $V(x) = 0$. Al considerar esto en (I.11), obtenemos la siguiente ecuación:

$$\phi''_{I,III} - \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \phi_{I,III} = 0 \quad (\text{I.12})$$

cuya solución es:

$$\phi_I = C_I \exp^{\sqrt{2m\epsilon}x/\hbar} + \overset{0}{\cancel{C'_I}} \exp^{-\sqrt{2m\epsilon}x/\hbar} \quad (\text{I.13})$$

$$\phi_{III} = \overset{0}{\cancel{C'_{III}}} \exp^{\sqrt{2m\epsilon}x/\hbar} + C_{III} \exp^{-\sqrt{2m\epsilon}x/\hbar} \quad (\text{I.14})$$

En donde C_I y C_{III} son constantes. Observe que $C'_I = C'_{III} = 0$; se ha hecho esto para garantizar que ϕ sea una función cuadráticamente integrable en todo su dominio.

Para la zona II, $V(x) = -V_0$. Al considerar esto en (I.11), obtenemos la siguiente ecuación:

$$\phi''_{II} + \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - \epsilon)\phi = 0 \quad (\text{I.15})$$

Cuya solución es:

$$\phi_{II} = C_{II} \text{sen}(\sqrt{2m(V_0 - \epsilon)}x/\hbar) + C'_{II} \cos(\sqrt{2m(V_0 - \epsilon)}x/\hbar), \quad (\text{I.16})$$

en donde C_{II} y C'_{II} son constantes.

Considerando que ϕ y ϕ' son continuas en todo su dominio, podemos aplicarles condiciones de frontera para determinar el valor de las constantes que involucran. Para simplificar el álgebra de esta tarea podemos considerar el argumento que se expuso al principio del problema: *los estados de enlace de un potencial simétrico son simétricos*. Esto implica que dichos estados pueden ser pares o impares (figura I.3)

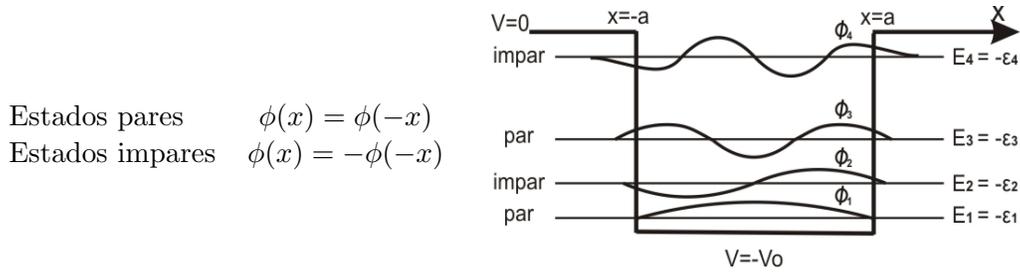


Figura I.3: Diagrama de los estados pares e impares que aparecen dentro del pozo de potencial.

Por ahora nos enfocaremos en los estados pares.

En los estados pares se cumple que: $C_I = C_{III}$ y $C_{II} = 0$. Por simetría de las funciones de estado se cumple que las condiciones de frontera evaluadas en $x = a$, son las mismas que en $x = -a$. Aplicando dichas condiciones para ϕ y ϕ' , debe cumplirse que: $\phi_{III}(a) = \phi_{II}(a)$; $\phi'_{III}(a) = \phi'_{II}(a)$. Al sustituir obtenemos respectivamente el siguiente par de ecuaciones:

$$C_{III} \exp^{-\sqrt{2m\epsilon}a/\hbar} = C'_{II} \cos(\sqrt{2m(V_0 - \epsilon)}a/\hbar) \quad (\text{I.17})$$

$$\frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar} C_{III} \exp^{-\sqrt{2m\epsilon}a/\hbar} = \frac{\sqrt{2m(V_0 - \epsilon)}}{\hbar} C'_{II} \text{sen}(\sqrt{2m(V_0 - \epsilon)}a/\hbar) \quad (\text{I.18})$$

Si hacemos la razón de (I.18) con (I.17), obtenemos la siguiente ecuación para ϵ :

$$\sqrt{\epsilon} = \sqrt{V_0 - \epsilon} \tan(\sqrt{2m(V_0 - \epsilon)}a/\hbar) \quad (\text{I.19})$$

Haciendo un proceso similar, pero ahora considerando los estados impares, obtenemos la siguiente ecuación para ϵ :

$$\sqrt{\epsilon} = -\sqrt{V_0 - \epsilon} \cot(\sqrt{2m(V_0 - \epsilon)}a/\hbar) \quad (\text{I.20})$$

Las raíces de ϵ de las ecuaciones (I.19) y (I.20) representan los valores de la energía de enlace del sistema. Estas ecuaciones son trascendentes; por lo cual se puede encontrar el valor de sus raíces de forma gráfica.

Considerando a la ecuación (I.19), por ejemplo, al graficar su parte izquierda y su parte derecha como función de ϵ , encontramos que las raíces de la ecuación serán los puntos de intersección entre ambas curvas (figura I.4 izquierda). Los valores de su parte izquierda son imaginarios para valores de $\epsilon < 0$, mientras que los valores de su parte derecha son reales para dichos valores de ϵ . Esto implica que las raíces sólo deberán existir para valores de $\epsilon > 0$, lo cual es consistente con nuestras predicciones, pues tener valores negativos de ϵ implicarían tener estados de antienlace. Por otra parte, los valores de su lado derecho se vuelven y permanecen negativos para valores de $\epsilon > V_0$, como lo muestra la figura I.4. Esto implica que las raíces sólo deberán existir para valores de ϵ que no excedan el ancho V_0 del pozo de potencial. Al considerar ambos límites para ϵ podemos observar que las energías de enlace de los estados pares están confinadas al intervalo: $0 \leq \epsilon < V_0$.

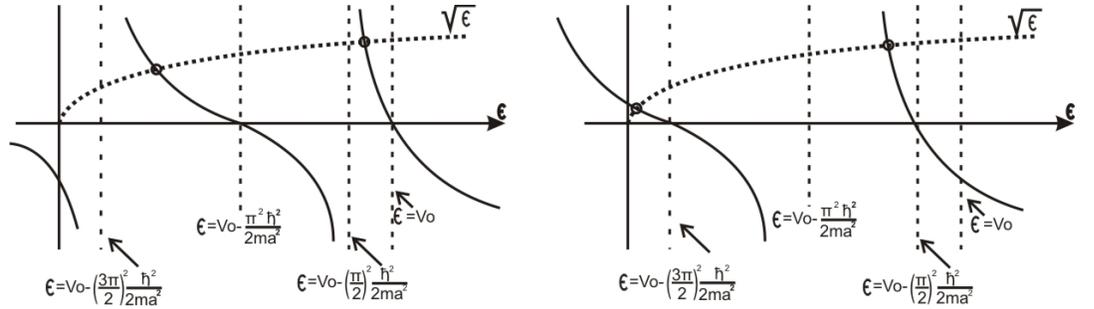


Figura I.4: Diagrama que muestra la solución gráfica de las ecuaciones I.19 (izquierda) y I.20 (derecha).

De esta forma, al considerar este límite obtenemos que el número de raíces de la ecuación (I.19) sólo depende del número de ceros del término derecho, para $\epsilon \geq 0$, los cuales ocurren cuando:

$$\epsilon = V_0 - (n\pi)^2 \hbar^2 / 2ma^2; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{I.21})$$

Esto es; tendremos $n + 1$ estados de enlaces pares; tales que:

$$(n\pi)^2 \hbar^2 / 2ma^2 \leq V_0 < [(n + 1)\pi]^2 \hbar^2 / 2ma^2 \quad (\text{I.22})$$

Haciendo un proceso similar, pero ahora considerando los estados impares, encontramos que los valores de la energía que definen a los estados de enlace impares y el número de ellos estarán dados como:

$$\epsilon = V_0 - [(n + 1/2)\pi]^2 \hbar^2 / 2ma^2; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{I.23})$$

$$[(n + 1/2)\pi]^2 \hbar^2 / 2ma^2 \leq V_0 < [(n + 3/2)\pi]^2 \hbar^2 / 2ma^2 \quad (\text{I.24})$$

Las ecuaciones (I.21) y (I.23), o sus equivalentes (I.22) y (I.24), son importantes en nuestro tema de investigación pues nos dicen que el número de niveles energéticos (estados) que se están generando debido al fenómeno del confinamiento cuántico están únicamente en función de los parámetros V_0 y a . Si retomamos las hipótesis expuestas al principio del capítulo nos daremos cuenta que el ancho del pozo de potencial ($2a$) en nuestro sistema representa el tamaño promedio de un *nc-Si* y, que la magnitud de la barrera de potencial (V_0) representa la diferencia de energías entre el *band gap* del *nc-Si* y el *band gap* de la matriz circundante. Además, en estas ecuaciones también se puede observar que conforme aumenta el tamaño del *nc-Si*, también aumenta la longitud de onda de la luz que emitirá como resultado del confinamiento cuántico

El siguiente ejemplo tiene la finalidad de contextualizar estas ideas con nuestro material. Supongamos que tenemos un *nc-Si* de 5 nm de diámetro inmerso en una película delgada de nitruro de silicio. De esta forma, cuando un portador de carga se genera dentro del *nc-Si*, éste estará confinado por una barrera de potencial $\sim V_0 = 3.7 \text{ eV}$. La figura I.5 se obtuvo al graficar las ecuaciones (I.19) y (I.20) como función de ϵ sustituyendo en ellas estos valores de a y V_0 . En ella se puede observar que se generan 9 estados pares y 8 impares. Al estado energético de mayor magnitud (estado base) lo denotaremos como ϵ_1 , al siguiente ϵ_2 y así sucesivamente.

De esta forma, esta partícula puede emitir un fotón al decaer de un estado energético inicial (ϵ_i), a un estado energético final (ϵ_f), tal que la energía de este fotón estará dada como: $E_{\text{fotón}} = |\epsilon_i - \epsilon_f|$; o en términos de longitudes de onda: $\lambda = hc/|\epsilon_i - \epsilon_f|$. Por supuesto, esto ocurrirá siempre que $\epsilon_i > \epsilon_f$. Entonces, si la partícula se encuentra en algún estado energético ϵ_n , ésta puede decaer a algún estado $\epsilon_{<n}$ de entre $n - 1$ posibles combinaciones. Por ejemplo, si la partícula pasara del estado ϵ_{12} al estado ϵ_3 emitiría un fotón de 458 nm .

Observe que no estamos considerando el valor de la probabilidad de que la partícula decaiga entre un estado u otro. Según la interpretación más aceptada de la mecánica cuántica (interpretación de Copenhague), la probabilidad de que la partícula pase del estado ϕ_i , al estado ϕ_j , debe estar dada como: $\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$, y haciendo un corrimiento sobre todos los estados i, j del sistema, se encontrarían sus transiciones más probables, y se podría bosquejar la forma del espectro de emisión. Sin embargo, esta tarea supera el objetivo planteado por este tema de tesis. Para

finde de esta investigación es suficiente decir que el ancho del espectro de emisión depende de la distribución en tamaños de los $nc-Si$ dentro del material, pues conforme aumente la distribución en tamaños, aumentará el ancho de emisión de la fotoluminiscencia.

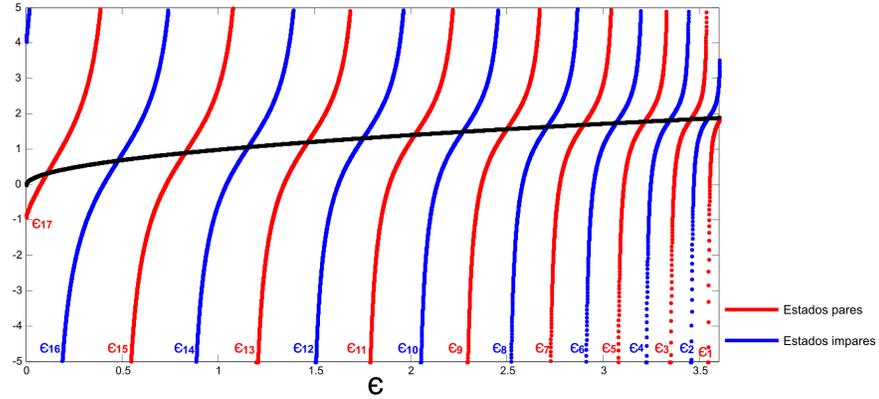


Figura I.5: Diagrama que muestra la solución gráfica de las ecuaciones (I.19) y (I.20) para un $nc-Si$ de 5 nm de diámetro inmerso en una película delgada de nitruro de silicio. Los valores de la solución a dichas ecuaciones son las intersecciones entre el gráfico rojo y el gráfico negro (estados pares) y, entre el gráfico azul y el gráfico negro (estados impares). Podemos observar que se generan 9 estados pares y 8 impares.

Por lo que se ha mencionado hasta este momento y tomando en cuenta que en esta investigación se trabaja con un material en forma de película delgada, podría pensarse que al aumentar el grosor de la película, también debería aumentar la intensidad de su fotoluminiscencia, ya que esto provoca que aumente la cantidad de $nc-Si$, los cuales como se ha visto, son los responsables de la emisión fotoluminiscente. Sin embargo, debe considerarse que aumentar el grosor del material también puede aumentar el fenómeno de reabsorción; este fenómeno se puede presentar después del proceso de absorción-emisión de luz que genera algún $nc-Si$, consiste en que otro $nc-Si$ o la matriz amorfa reabsorban al fotón que fue emitido antes de que éste abandone al material; de esta forma, este fenómeno puede afectar a la intensidad de la fotoluminiscencia. Como podemos ver, el aumento en la cantidad de $nc-Si$ y el aumento en la reabsorción son fenómenos que están en competencia directa respecto a la intensidad de la fotoluminiscencia, estos fenómenos pueden ser relevantes al momento de analizar dicha intensidad; sin embargo, hay ocasiones en las que pueden no ser considerados. Realizar un estudio más profundo sobre este tema está fuera de los objetivos de esta tesis, sin embargo se ha mencionado ya que será conveniente retomar el concepto al momento de presentar los resultados de la intensidad de la fotoluminiscencia.

I.2. Función del H y de la potencia del plasma en el método PECVD

Como se dijo en la sección final del capítulo anterior, son varios los factores que intervienen en el método de depósito PECVD. A continuación se describe de forma cualitativa la función que desempeñan el hidrógeno y la potencia del plasma en dicho método y lo que implican para las características del material.

Recordemos que el plasma tiene la función de descomponer a los gases en especies condensables y no condensables; enfoquémonos en las especies condensables. Conforme aumenta la intensidad del plasma, aumenta la cantidad de especies generadas, el grado de ionización y la energía cinética de los electrones dentro del plasma [29]. Estos dos fenómenos ocasionan distintos factores que influyen positiva o negativamente en la fotoluminiscencia del material; la relevancia de cada uno de estos factores es modulada por una combinación de la potencia del plasma y por algunos de los otros parámetros de depósito, en nuestro caso por la cantidad de hidrógeno que se introduce a la cámara durante el crecimiento. A continuación se describe el vínculo entre estos factores y estos parámetros de depósito (hidrógeno y potencia del plasma).

El aumento en la velocidad de crecimiento del material es un fenómeno derivado del aumento en la cantidad de especies generadas al aumentar la potencia del plasma. Sin embargo, el aumento en la potencia del plasma también aumenta la energía cinética de los iones y de los electrones lo que genera un ataque a la superficie de la película en crecimiento; estos fenómenos son conocidos como bombardeo iónico y bombardeo electrónico. El aumento de la velocidad de crecimiento y del bombardeo iónico ocasionan un incremento en la cantidad de defectos superficiales, pues al aumentar la velocidad de depósito ocurre un crecimiento menos homogéneo y, el bombardeo iónico desprende material de la superficie de la película en crecimiento, lo cual implica que disminuya la probabilidad de que los átomos que permanecen en la película sean pasivados correctamente; esto provoca tener enlaces sueltos o enlaces débiles, los cuales tienen longitudes o ángulos de enlace totalmente fuera de equilibrio. En resumen, tener una mayor cantidad de defectos implica tener mayores caminos de recombinación no radiativa, lo cual afecta a la fotoluminiscencia del material. Además, tener una pasivación deficiente, esto es, tener muchos enlaces sueltos o enlaces fuera del equilibrio, provocan que la película sea más propensa a la oxidación.

Por otra parte, al analizar la influencia del plasma en las características del material se debe tener en cuenta que se utilizó diclorosilano (SiH_2Cl_2), en lugar de silano (SiH_4), como gas precursor de Si . Se ha decidido utilizar SiH_2Cl_2 porque en trabajos previos se ha observado que éste, junto con el H atómico, ayudan a aumentar el número y el tamaño de los $nc-Si$ manteniendo bajas temperaturas de

depósito (~ 300 °C) [27]. Sin embargo, el aumento en la potencia del plasma, al utilizar SiH_2Cl_2 , genera un aumento en la cantidad de especies cloradas que se pueden incorporar a la película. El aumento en la incorporación de especies cloradas ocasiona una mayor degradación, ya que el cloro genera reacciones de hidrólisis con el ambiente [28] dejando pequeñas explosiones y residuos de sales de amonía [29]. Al utilizar hidrógeno molecular, como en nuestro caso, el aumento de la potencia del plasma también aumenta la cantidad de hidrógeno atómico (H_{at}) que se está generando. Se ha encontrado que una de las funciones del H_{at} es extraer especies cloradas dentro de la película en crecimiento, aunque aún no es muy claro cuales combinaciones de potencia e hidrógeno son favorables para la no incorporación de especies cloradas al material.

Por otra parte, es interesante considerar el papel que desempeña el hidrógeno atómico al romper algunos enlaces de la superficie de la película en crecimiento y, al actuar como pasivante de las fronteras de los $nc-Si$. A continuación se describen cada una de estas funciones.

Al aumentar la intensidad del plasma, aumenta la energía cinética de los electrones y de los iones que están dentro de éste, como se ha comentado en el párrafo anterior, esto ocasiona que aumente el bombardeo iónico y electrónico en la superficie de la película en crecimiento. Sin embargo, la frecuencia del bombardeo electrónico aumenta en mayor medida que la del bombardeo iónico, ya que la masa de los electrones es mucho menor que la masa de los iones, lo cual les permite adquirir grandes velocidades con las cuales golpean continuamente a la película; es suficiente considerar que la masa de un $e^- \approx 2000$ veces menor que la de un protón. Sin embargo, la poca cantidad de masa de los electrones ocasiona que estos no causen daños de forma muy severa a la superficie de la película; a diferencia de los iones, los cuales, cuando atacan generan daños graves e incluso pueden desprender material de la superficie de la película. De entre la gran cantidad de tipos de iones del plasma, los que mayor probabilidad tiene de atacar a la película son los del tipo H_{at} , pues son los que cuentan con la menor cantidad de masa. Cuando el hidrógeno atómico ataca a la superficie de la película, puede romper enlaces del tipo $N-Si$ que pertenecen a la matriz amorfa o a la superficie de un $nc-Si$ [29]. A mayor intensidad del plasma, mayor será el ataque, y consecuentemente mayor será la cantidad de enlaces rotos. Cuando esto sucede existe la posibilidad de que el átomo atacante de H se enlace con el átomo de N desprendido. La parte relevante de este fenómeno radica en el hecho de que el átomo de Si que estaba enlazado con el N , permanece en la superficie de la matriz amorfa o del $nc-Si$ con la disponibilidad de formar un nuevo enlace. Uno de estos posibles enlaces lo puede formar con otro átomo de Si . En el primer caso esto puede implicar el inicio de la formación de un $nc-Si$ y, en el segundo implicaría el recrecimiento del $nc-Si$ que fue atacado. De esta forma, aumentarían en número y tamaño los nanocristales del material. Aumentar el número de nanocristales implica

tener un aumento en la intensidad de la fotoluminiscencia, pues ya que es mayor el número de fuentes de emisión y, en la sección anterior se mencionó que el aumento en el tamaño del *nc-Si* implicaría un desplazamiento de la fotoluminiscencia hacia longitudes de onda mayores.

Como se había comentado anteriormente, el H_{at} ayuda a sacar especies cloradas dentro de la película. Si dentro de este grupo de especies consideramos a las del tipo *Si-Cl*, y además suponemos que éstas forman parte de las fronteras de un *nc-Si*, al romperse este enlace, el átomo de *Si* queda disponible para formar uno nuevo. Una vez más, este enlace se puede formar con otro átomo de *Si*, lo que nuevamente provocaría el aumento en el tamaño del *nc-Si*.

Por último, el hidrógeno ayuda a pasivar a las superficies de los *nc-Si* al completar enlaces sueltos en sus fronteras. Si consideramos que estos enlaces sueltos pueden ser centros de recombinación para los pares e^-h generados, podemos concluir que esta pasivación aumenta la intensidad de la fotoluminiscencia.

En la parte final de la sección anterior se comentó que el ancho del espectro fotoluminiscente del material *nc-SiN_x:H* está en función de la distribución en tamaños de los *nc-Si* que contiene; por lo cual, sería interesante describir el efecto que tienen el hidrógeno y la potencia del plasma en dicha distribución de tamaños. Sin embargo, este tema aún no se ha desarrollado ampliamente, por lo cual, será abordado en el análisis de resultados de este trabajo.

En resumen, hasta aquí se ha comentado que en nuestro estudio son varios los factores que influyen en la fotoluminiscencia y estabilidad química del material y, que estos factores se derivan de modificar la potencia del plasma y la cantidad de hidrógeno utilizados en el método PECVD. Así por ejemplo, al aumentar la intensidad del plasma, suceden los siguientes fenómenos: aumenta la cantidad de especies generadas, el grado de ionización y la energía cinética de los electrones. Esto ocasiona el aumento en la velocidad de depósito, y el ataque a la película (bombardeo iónico), lo que finalmente afecta a la intensidad de la fotoluminiscencia y hace más propensa a la película a oxidarse. Otro aspecto negativo en el aumento de la cantidad de especies generadas es que se pueden estar incorporando más especies cloradas a la película en crecimiento. Sin embargo, también se mencionó que la cantidad de H_{at} puede aumentar al aumentar la intensidad del plasma. El H_{at} ayuda a extraer cloro del material lo que permite aumentar en número, y en tamaño a los *nc-Si* generando mayor intensidad y un corrimiento hacia longitudes de onda mayores en la fotoluminiscencia. Además, el H_{at} aumenta el grado de pasivación de los *nc-Si* favoreciendo también a la fotoluminiscencia del material. De esta forma, se concluye que deben existir combinaciones de estos dos parámetros (potencia e hidrógeno) tales que favorezcan a la intensidad de la fotoluminiscencia, a la estabilidad química, y que permitan modular zonas y anchos de emisión fotoluminiscente que favorezcan al material para alguna de sus aplicaciones.

Capítulo II

Presentación del trabajo

II.1. Planteamiento del problema

En el capítulo anterior, al desarrollar el tema del confinamiento cuántico, encontramos que la fotoluminiscencia está en función de las siguientes características del material: estabilidad química, cantidad y tamaño de los *nc-Si* y, grado de pasivación que existe entre las fronteras de los *nc-Si* y la matriz amorfa.

Es en este contexto donde surge el interés de estudiar la influencia que tienen los distintos parámetros de depósito (involucrados con el método PECVD) sobre estas características.

De esta forma, desde hace 8 años nuestro grupo de investigación del *Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM* ha estudiado la influencia que tienen sobre estas características los siguientes parámetros de depósito: cantidad del flujo de los gases, potencia del plasma, temperatura, presión y tiempo de depósito [28–33].

Siguiendo esta línea de investigación, este trabajo de tesis pretende estudiar la influencia que tienen la potencia del plasma y la cantidad de hidrógeno que se introduce a la cámara (método PECVD) sobre dichas características.

II.2. Hipótesis

Se puede realizar una descripción con un enfoque cuantitativo de la influencia que tienen la potencia del plasma y la cantidad de hidrógeno que se introduce a la cámara, en el método de depósito PECVD, con respecto a la fotoluminiscencia y la estabilidad química del material semiconductor a base de una película delgada de nitruro de silicio hidrogenada que contiene nanocristales de silicio.

II.3. Objetivo

- Conocer la influencia que tienen la potencia del plasma y la cantidad de hidrógeno utilizados en el método PECVD, con respecto a la fotoluminiscencia y la estabilidad química del material semiconductor a base de una película delgada de nitruro de silicio hidrogenada que contiene nanocristales de silicio.
- Relacionar los resultados de este estudio con las áreas de posible aplicación de este material; celdas solares a base de película delgada y optoelectrónica.

II.4. Metodología de la investigación

Utilizando el método PECVD se propone hacer la síntesis de películas delgadas compuestas por nitruro de silicio hidrogenado con inclusión de nanocristales de silicio variando la potencia del plasma y la cantidad de hidrógeno molecular que se utiliza durante el crecimiento. Consideramos que los intervalos de variación de estos parámetros serían los siguientes:

- *Hidrógeno*: desde 0 *sccm* (centímetro cúbico estándar por minuto) hasta 100 *sccm*, con pasos de 20 *sccm*.
- *Potencia*: desde 10 *W* hasta 50 *W*, con pasos de 10 *W*.

Se propusieron estos valores porque consideramos que con ellos obtendríamos una buena relación de costo–beneficio entre la resolución de la evolución de los fenómenos a estudiar y la carga de trabajo adquirida para sintetizar el número de muestras que se genera. Además, se consideró lo expuesto en el capítulo anterior respecto a los efectos que ocasionan las altas potencias en el material: ataque y generación de defectos estructurales en las películas.

Para mostrar que efectivamente se cuenta con un material que contiene *nc-Si*, se pretende hacer una medición de HRTEM a alguna de las películas obtenidas.

Para estudiar la influencia que tienen los parámetros de estudio (potencia e hidrógeno) en la degradación química del material, se pretende estimar la oxidación de cada una de las muestras.

Se pretende analizar a la fotoluminiscencia del material con base en el estudio del espectro fotoluminiscente y del *band-gap* (estimado) de cada una de las muestras.

Para hacer el estudio del espectro fotoluminiscente se pretende hacerle una deconvolución y enfocarnos en la posición y altura del pico principal; esto nos permitirá localizar la región de mayor emisión y la densidad de nanocristales en el

material. Por último, el estudio del semi-ancho de todo el espectro fotoluminiscente permitirá conocer cómo está variando la distribución en tamaños de los *nc-Si*.

Además, con la finalidad de estudiar el grado de pasivación que existe en las fronteras de los *nc-Si*, se pretende estimar el porcentaje de los enlaces *Si-H* que pertenezcan a las fronteras de los *nc-Si*.

Finalmente, para encontrar los valores de síntesis de hidrógeno y potencia que favorezcan a la aplicación del material en dispositivos fotovoltaicos y/u optoelectrónicos, se pretende vincular las necesidades de estas dos áreas con los resultados obtenidos de estabilidad química y fotoluminiscencia.

II.5. Planteamiento del experimento

II.5.1. Parámetros de depósito

Para hacer la síntesis del material, se propuso utilizar los siguientes parámetros de depósito.

- Temperatura; $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Presión; $P = 500\text{ mTorr}$
- Tiempo; $t = 30\text{ min}$
- Cantidad de flujo de todos los gases con excepción del hidrógeno

{	<i>Ar</i>	50sccm
	<i>NH₃</i>	7.5sccm
	<i>SiH₂Cl₂</i>	7.5sccm

Se decidió utilizar este conjunto de parámetros porque en trabajos anteriores se ha observado que con ellos se obtiene una buena fotoluminiscencia y estabilidad química en la película [30–33].

Se propuso hacer la síntesis de cada una de las películas sobre un sustrato de silicio y sobre otro de cuarzo. Esto con la finalidad de hacer distintos tipos de mediciones; por ejemplo: con las muestras depositadas sobre los sustratos de silicio se hicieron mediciones de fotoluminiscencia, FTIR y perfilometría; mientras que con las muestras depositadas sobre los sustratos de cuarzo se hicieron mediciones de perfilometría y UV-visible.

II.5.2. Medición de HRTEM

Para hacer esta medición se propuso elegir una muestra con buena fotoluminiscencia que no presentara degradación y, para evitar prepararla mediante desbaste mecánico y posteriormente con debaste iónico, se decidió hacer un nuevo crecimiento con

los mismos parámetros de depósito pero sobre un sustrato de sal ($NaCl$). De esta forma, para obtener la película sin sustrato, la muestra se coloca sobre agua para disolver la sal dejando a la película flotando, lo que permite tomarla con la rejilla de microscopía.

II.5.3. Medición del *band-gap*

Para estimar el *band-gap* se propuso utilizar el modelo de Tauc.¹ Para poder aplicar este modelo se necesita conocer dos características de la película: i) la transmitancia que presenta hacia la luz que se encuentra en la región UV-visible (además la reflectancia de la película debe ser despreciable), y ii) su grosor.

Para conocer el grosor de la película se propuso colocar un escalón en el sustrato² y posteriormente medir el grosor por perfilometría. A pesar de que la perfilometría sería realizada sobre el sustrato de cuarzo, se propuso colocarles escalones a ambos sustratos, esto con la finalidad de tener un mayor respaldo en caso de necesitar conocer el grosor de la película crecida sobre el sustrato de silicio en estudios posteriores.

Para medir el espectro de transmitancia en la zona UV-visible ($T(\lambda)$) se propuso utilizar un equipo de espectrofotometría UV-visible. Además, se ha considerado despreciable el valor de la reflectancia de las películas ya que en este tipo de materiales existe este comportamiento.

El modelo de Tauc, nos proporciona la siguiente ecuación que nos permite estimar el *band-gap* de la película.

$$\alpha(E) = B \frac{(E - E_{op})^2}{E} \quad (\text{II.1})$$

En donde E_{op} es el gap del material, $\alpha(E)$ es el coeficiente de absorción de la película para una zona del espectro determinada y, B es una constante llamada pendiente de Tauc, la cual se relaciona con la distribución de ángulos de los enlaces presentes en el material y es un parámetro estructural [34].

Podemos calcular α con los datos de la transmitancia y el grosor de la película (d), ya que:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T(\lambda)} \right) \quad (\text{II.2})$$

¹Este modelo es el más utilizado para estimar el *band-gap* de materiales semiconductores amorfos o polimorfos; en especial los relacionados con el silicio. Asume que las reglas de selección se relajan en un semiconductor amorfo, que la probabilidad de transiciones ópticas entre la banda de valencia y la banda de conducción es independiente de la energía en un intervalo limitado y, que las densidades de estados en las bandas son funciones parabólicas de la energía.

²La frase “colocar un escalón al sustrato,” se refiere al acto de cubrir una parte de éste con un pequeño trozo de oblea de silicio (escalón) antes de iniciar la síntesis, posteriormente, al final del proceso se retira el escalón y queda delineado el crecimiento sobre el sustrato.

Observe que valiéndose de la relación de De Bröglie podemos utilizar indistintamente E , o su equivalencia en λ , ya que: $E = \frac{hc}{\lambda}$; en donde h es la constante de Planck y, c es la velocidad de la luz en el vacío. De esta forma, podemos reescribir la ecuación (II.1) como:

$$\sqrt{\alpha hc/\lambda B} = hc/\lambda - E_{op} \quad (\text{II.3})$$

Al graficar $\sqrt{\alpha hc/\lambda B}$ vs hc/λ y hacer un ajuste lineal a la parte de la gráfica correspondiente al cambio más pronunciado de absorción, se obtiene el valor de E_{op} a partir de la intersección de esta línea con el eje de las abscisas.

Una vez conocido el *gap* del material, se propuso utilizar la siguiente ecuación para conocer el tamaño promedio de los *nc-Si* que contiene cada una de las muestras:

$$E_{op} = E_g + \frac{11.8}{R^2} \quad (\text{II.4})$$

En donde E_g es el *gap* del *Si* cristalino (1.16 eV) y, R es el tamaño promedio de los *nc-Si*. Observe que esta ecuación es muy similar a las ecuaciones (I.2), (I.4) y/o (I.6) que se presentan en el capítulo I; ya que en lo único que difiere de ellas, es en las constantes que acompañan al término que incluye a R^2 por el valor de 11.8. A este valor se le llama constante de confinamiento y se obtiene con modelos semi-empíricos; los parámetros del material que están involucrados en su cálculo son el *band-gap*, el tamaño promedio de los *nc-Si* (calculado mediante HRTEM) y el centro en λ del pico principal del espectro de fotoluminiscencia. En el equipo que se utilizó en esta investigación el valor de esta constante (11.8) se obtuvo con base en el modelo de un grupo coreano que se ajusta bastante bien a nuestras muestras [35].

II.5.4. Medición de la fotoluminiscencia

Para obtener el espectro de fotoluminiscencia se propuso irradiar a las muestras con un láser de helio-cadmio y registrar con un fotodetector su emisión desde los 350 hasta los 900 nm. Para poder relacionar el valor del semi-ancho del pico con la dispersión en tamaños se propuso utilizar a la ecuación (II.4).

II.5.5. Estimación de la oxidación

Para estimar la oxidación de las muestras se propuso realizar mediciones de espectroscopía de transformada de Fourier en el infrarrojo (FTIR); estas mediciones se realizarían inmediatamente después de obtener las muestras, y se repetirían de 2 a 3 meses después. En la literatura está reportado que el modo de vibración de tipo estiramiento para un enlace *Si-O*, aparece en un espectro de FTIR entre los números de onda 1040 y 1070 [cm^{-1}] [36, 37]; de esta forma, al volver a medir el

espectro FTIR y compararlo con el anterior, si la película se ha oxidado, este modo de vibración debería aparecer en el espectro más reciente.

II.5.6. Estimación de la cantidad de enlaces $Si-H$

Para conocer el porcentaje de enlaces $Si-H$ se propuso utilizar los espectros de FTIR en la siguiente ecuación.

$$[Si-H] = \frac{2.303}{d} K_{[Si-H]} \int \alpha(\omega) d\omega \quad (II.5)$$

En donde d es el espesor de la película, $K_{[Si-H]}(215 \text{ cm}^{-1}) = 7.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ es una constante obtenida experimentalmente [39] y, $\alpha(\omega)$ es el coeficiente de absorción para un determinado número de onda el cual se integra en toda la región del espectro que representa al modo de vibración del enlace de interés. En nuestro caso: el modo de vibración de tipo *balanceo* para el enlace $Si-H$ que aparece en el número de onda $\sim 640 \text{ [cm}^{-1}]$ [36, 37].

Es importante señalar tanto para el caso del estudio de la oxidación, como para este caso, que la precisión que tiene el equipo de FTIR para detectar algún tipo de enlace en el material, es de 1% molar del total de enlaces presentes en el mismo. Este hecho será relevante al momento de hacer el análisis de resultados.

Capítulo III

Desarrollo experimental

III.1. Equipo de depósito

A continuación se describen las características del equipo y la materia prima que se utilizó para hacer la síntesis y caracterización del material.

Cámara de vacío de acero inoxidable grado 304 y/o 316. Solamente los electrodos están contruidos con el tipo 316 porque reciben el ataque directo del plasma.

El flujo del argón, amoniaco y diclorosilano fue regulado con controladores de flujo máscicos marca *MKS*; con precisión de ± 1 a 2 % del flujo de trabajo.

El vacío primario de la cámara ($\sim 10^{-2}$ Torr) fue realizado con una bomba mecánica con potencia de 1/4 de hp.

El alto vacío ($\sim 10^{-4}$ Torr) fue realizado con una bomba turbo-molecular marca *ADIXEN* modelo *ATP100*.

Para medir la presión del vacío primario se utilizó un barómetro electrónico marca *Pirani* modelo *947 Convection*.

Para medir la presión del alto vacío se utilizó un medidor de cátodo frío marca *MKS* modelo *943*.

Para calentar el sustrato se utilizó una resistencia eléctrica montada sobre la base del electrodo inferior (que a la vez funge como porta sustrato) controlada por un regulador de temperatura convencional.

Para regular la presión dentro de la cámara se utilizó un controlador de presión marca *MKS* modelo *651C*.

Para generar el plasma se utilizó una fuente de radiofrecuencia marca *Kurt Lesker company*.

III.2. Síntesis del material

Antes de iniciar la síntesis del material es necesario limpiar los sustratos y la cámara de depósito. La limpieza del sustrato comienza con un baño ultrasónico en tricloroetileno el cual tiene una duración de entre uno y tres minutos; posteriormente, extraemos el sustrato y lo secamos con aire comprimido.¹ Después de secar el sustrato lo introducimos una vez más en un vaso de precipitado que contenga tricloroetileno renovado, lo dejamos reposar de uno a tres minutos para después extraerlo y secarlo. Posteriormente, repetimos el proceso del baño ultrasónico y de reposo dentro del vaso de precipitado; primero con acetona y por último con alcohol isopropílico. Sumergir al sustrato en tricloroetileno tiene como objetivo remover la grasa que pueda contener el mismo; mientras que la acetona y el alcohol isopropílico ayudan a limpiarlo y a remover partículas de polvo. En el caso del sustrato de silicio es necesario que después de la limpieza con acetona se introduzca durante un minuto en una solución ácida llamada *solución P*: ($100H_2O : 10HNO_3 : 1HF$); esta acción tiene la finalidad de hacer un proceso de dekapado de la superficie para remover el óxido nativo que pueda existir en la misma y algunas otras impurezas. La limpieza de la cámara se logra pasándole un paño mojado con alcohol isopropílico para remover los residuos de sales que se forman dentro de la cámara como resultado del depósito anterior.

Una vez realizada la limpieza de los sustratos y de la cámara de depósito, podemos iniciar con el proceso de síntesis del material. Éste se inicia al introducir los sustratos en la cámara de depósito procurando que su posición con respecto al electrodo sea similar entre un depósito y otro; lo cual permitirá tener condiciones de depósito similares en la zona de descarga del plasma. Después de esto, ajustamos la distancia que hay entre ambos electrodos. En nuestros crecimientos esta distancia fue de 2.5 cm. Posteriormente procedemos a cerrar la cámara para comenzar a hacer el vacío. Para alcanzar el alto vacío es necesario primero llegar a un vacío base ($\sim 10^{-2}$ Torr), el cual se logra poniendo en funcionamiento una bomba mecánica. Posteriormente ponemos en funcionamiento a la bomba turbomolecular y en un tiempo promedio de $1\frac{1}{2}$ hrs alcanzamos el alto vacío. Después de esto, procedemos a verificar que todas las líneas de los gases también estén en vacío; esto se hace como medida de seguridad para evitar que pudieran entrar partículas no deseadas en el momento del depósito. Posteriormente comenzamos el calentamiento del sustrato, y cuando éste ha alcanzado la temperatura deseada, comenzamos a introducir a los gases en la cámara. El primer gas que introducimos es el hidrógeno; se hace de esta manera porque no contamos con el controlador de flujo másico para este gas; por

¹Es preferible utilizar nitrógeno de alta pureza para el secado, se utilizó aire comprimido a falta de un sistema de secado con nitrógeno.

lo cual, calculamos su flujo en función de la presión dentro de la cámara. Después, introducimos el resto de los gases accionando sus controladores de flujo másico. Una vez que los gases se encuentran dentro de la cámara, accionamos el controlador de presión (*MKS*) para alcanzar la presión de depósito requerida. Cuando hemos alcanzado dicha presión, procedemos a encender la fuente de radiofrecuencia para generar el plasma. A partir de este momento, comienza el depósito de la película, por lo cual debemos esperar *30 min* para apagar la fuente de radiofrecuencia y terminar el crecimiento. Cuando ha terminado el tiempo de depósito, apagamos la fuente de radiofrecuencia, la resistencia que calienta al sustrato, y cerramos los flujos de gas del NH_3 y del SiH_2Cl_2 ; se deja abierto el flujo del argón y del hidrógeno para que ayuden a enfriar a la cámara y a diluir a los gases que aún permanecen dentro de ella, nuevamente prendemos la bomba turbomolecular para que ayude a sacar los residuos gaseosos en la cámara y para hacer las purgas de las líneas del NH_3 y del SiH_2Cl_2 . Por último, cerramos las líneas de los gases, y dejamos enfriar a la cámara antes de abrirla.

III.3. Equipo de caracterización

A continuación se describen los equipos que se utilizaron para hacer la caracterización del material.

- UV–visible, equipo marca *JASCO*; los rangos del espectro electromagnético en los que se midió la transmitancia de las películas fueron de los 200 a los 900 *nm* con pasos de 1 *nm*. Estas mediciones se hicieron inmediatamente después de obtener la muestra.
- FTIR, equipo marca *Nicolet 560*; los rangos del espectro electromagnético en los que se midió la transmitancia de las películas fueron de los 400 a los 4000 [cm^{-1}]. Estas mediciones se hicieron inmediatamente después de obtener la muestra y se repitieron aproximadamente tres meses después.
- Fotoluminiscencia, láser helio–cadmio marca *Kimmon* ($325\text{ nm} \rightarrow \sim 3.82\text{ eV}$ y 24 mW); sistema de fotodetección: monocromador y fotodetector marca *ACTON* (Princeton Instruments). El rango del espectro electromagnético en el cual se midió la fotoluminiscencia va de los 350 a los 700 *nm*. Estas mediciones fueron realizadas en una sola sesión aproximadamente tres meses después de sintetizar las muestras. El hecho de haber realizado todas las mediciones en una sola sesión, permite realizar una comparación confiable entre los valores de la intensidad de la fotoluminiscencia de las distintas muestras.
- Perfilometría, equipo marca *Veeco* modelo *Dektak 150*.

III.4. Tratamientos realizadas a los datos obtenidos

Respecto de los espectros de fotoluminiscencia se tuvieron que hacer dos ajustes. El primero consiste en escalar el espectro respecto a una curva de corrección del fotodetector. Esto se debe a que el sistema de detección (fotodetector, espectrómetro, lentes colectoras, *etc.*) no detecta con la misma sensibilidad las distintas zonas del espectro que mide.² El segundo ajuste consiste en suavizar algunas zonas del espectro en las cuales aparecen picos muy intensos debido a las líneas del plasma del láser que se dispersan en la superficie de la muestra y penetran al sistema de detección. Para hacer este suavizado se midió el espectro del láser y se restó al espectro medido. Ambas correcciones se automatizaron en *MATLAB*.

La deconvolución de los picos del espectro de fotoluminiscencia se hizo con la ayuda del software llamado *fityk* [38]. El criterio que se utilizó para realizar dicha deconvolución es el siguiente: primero se fijó la posición del pico principal (el que está centrado en la zona más intensa) y, después con la ayuda de otros picos (entre dos y tres) se ajustó la curva de forma manual. La figura III.1 muestra un ejemplo de la deconvolución realizada a uno de los espectros.

Respecto al semi-ancho del espectro fotoluminiscente, éste se reportó como la distancia de borde a borde del espectro tomando como referencia a la mitad de la altura de la zona principal de emisión; la figura III.1 muestra con una línea roja la representación del semi-ancho que se calculó para uno de los espectros de fotoluminiscencia.

Para hacer el reporte del *gap*, se promediaron los valores que se obtenían con cuatro líneas de ajuste en la zona de alta absorción del espectro de UV-visible (modelo de Tauc capítulo II); el error se reporta como la desviación estándar de estas cuatro cantidades. La figura III.2 muestra un ejemplo de este proceso.

Los datos obtenidos de las mediciones de perfilometría permitieron estimar las velocidades promedio de crecimiento de las películas. El procedimiento que se realizó para estimar dichas velocidades fue dividir los espesores de las películas por el tiempo de crecimiento. El error se reportó como un error estimado de $\pm 5\%$.

²La curva de corrección fue obtenida al comparar el espectro registrado de una lámpara de calibración certificada por el NIST (*National Institute of Standards and Technology*), con al espectro de dicha lámpara medido con el fotodetector.

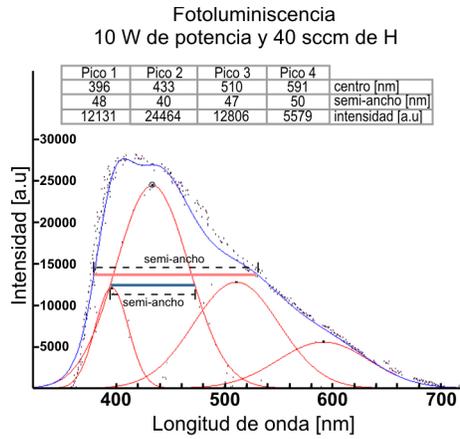


Figura III.1: Deconvolución realizada al espectro de fotoluminiscencia de la muestra crecida con 40 *sccm* de hidrógeno y 10 W de potencia. La curva de puntos negros es el espectro de fotoluminiscencia y, la curva azul representa la deconvolución realizada. La línea horizontal de color rojo representa al semi-ancho de todo el espectro y, la línea horizontal de color azul representa al semi-ancho del pico principal.

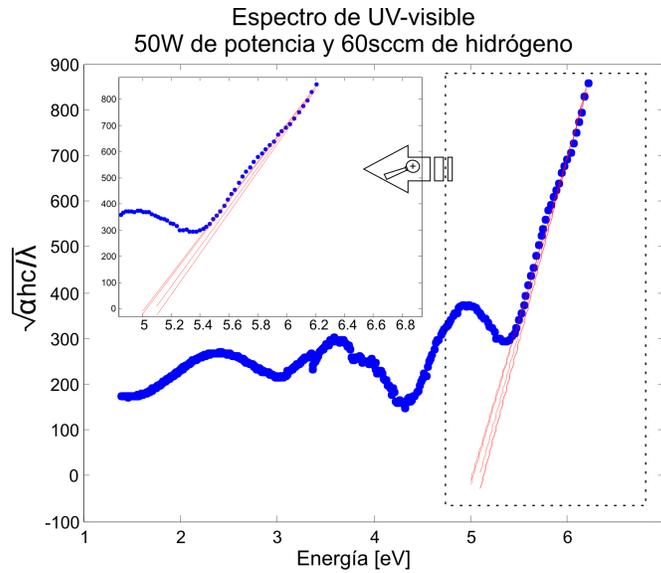


Figura III.2: Ajuste lineal de la zona de alta absorción del espectro UV-visible de la película crecida con 50 W de potencia y 60 *sccm* de hidrógeno. El recuadro es una ampliación de la zona de ajuste.

Capítulo IV

Presentación y discusión de resultados

En este capítulo primero se presentan los resultados de la zona de emisión y el semi-ancho del espectro fotoluminiscente y, posteriormente, estos resultados se relacionan con el *band-gap* de las películas. Por último, se presenta la intensidad de la fotoluminiscencia, la cual, se relacionan con la velocidad de crecimiento, el porcentaje de enlaces *Si-H* y la oxidación del material.

Antes de presentar los resultados de fotoluminiscencia primero se muestra la imagen que se obtuvo con el *HRTEM* de la muestra crecida con 40 *W* de potencia y 60 *sccm* de hidrógeno (figura IV.1). Desafortunadamente, como se puede apreciar en la figura, las imágenes que se obtuvieron no tienen la resolución suficiente para poder observar a los *nc-Si*. De esta forma, no ha sido posible realizar un estudio más a fondo, basado en las imágenes de *HRTEM*, sobre algunas propiedades de los *nc-Si* como tamaños promedio, formas, distancias interplanares etc.

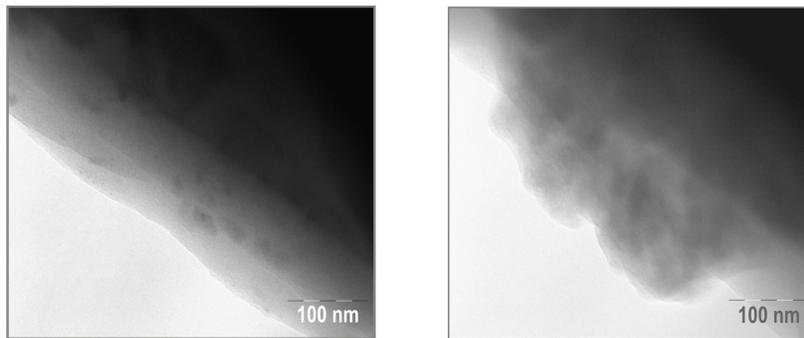


Figura IV.1: Imagen de HRTEM de la muestra sintetizada con 40 *W* de potencia y 60 *sccm* de hidrógeno.

IV.0.1. Fotoluminiscencia

La tabla IV.1 presenta los valores del centro, intensidad y semi-ancho del pico principal de la fotoluminiscencia en función de la potencia del plasma y de la cantidad de hidrógeno. Como se mencionó en la sección final del capítulo anterior, este pico correspondería al pico de la deconvolución con mayor intensidad. La figura IV.2 muestra algunos de estos espectros de fotoluminiscencia junto con las deconvoluciones que se realizaron sobre ellos.

		Hidrógeno [<i>sccm</i>]						
		0	20	40	60	80	100	
Potencia [<i>W</i>]	10	457	436	433	439	414	458	centro [<i>nm</i>]
		51	31	40	38	31	51	semi-ancho [<i>nm</i>]
		2576	16888	24464	37754	34429	47909	intensidad [<i>a.u</i>]
	20	452	448	437	438	434	430	centro [<i>nm</i>]
		36	33	40	39	40	36	semi-ancho [<i>nm</i>]
		11374	7836	25046	13226	10873	17626	intensidad [<i>a.u</i>]
	30	468	472	463	416	456	439	centro [<i>nm</i>]
		30	41	44	32	31	36	semi-ancho [<i>nm</i>]
		7982	14788	6302	4706	14286	16433	intensidad [<i>a.u</i>]
	40	441	441	438	469	435	459	centro [<i>nm</i>]
		36	39	39	39	36	41	semi-ancho [<i>nm</i>]
		8888	13461	8664	8855	4707	4365	intensidad [<i>a.u</i>]
	50	464	435	441	440	463	456	centro [<i>nm</i>]
		47	41	42	40	37	40	semi-ancho [<i>nm</i>]
		1856	2848	4168	3320	3100	3732	intensidad [<i>a.u</i>]

Tabla IV.1: Valores del centro, intensidad y semi-ancho del pico principal de la deconvolución del espectro fotoluminiscente.

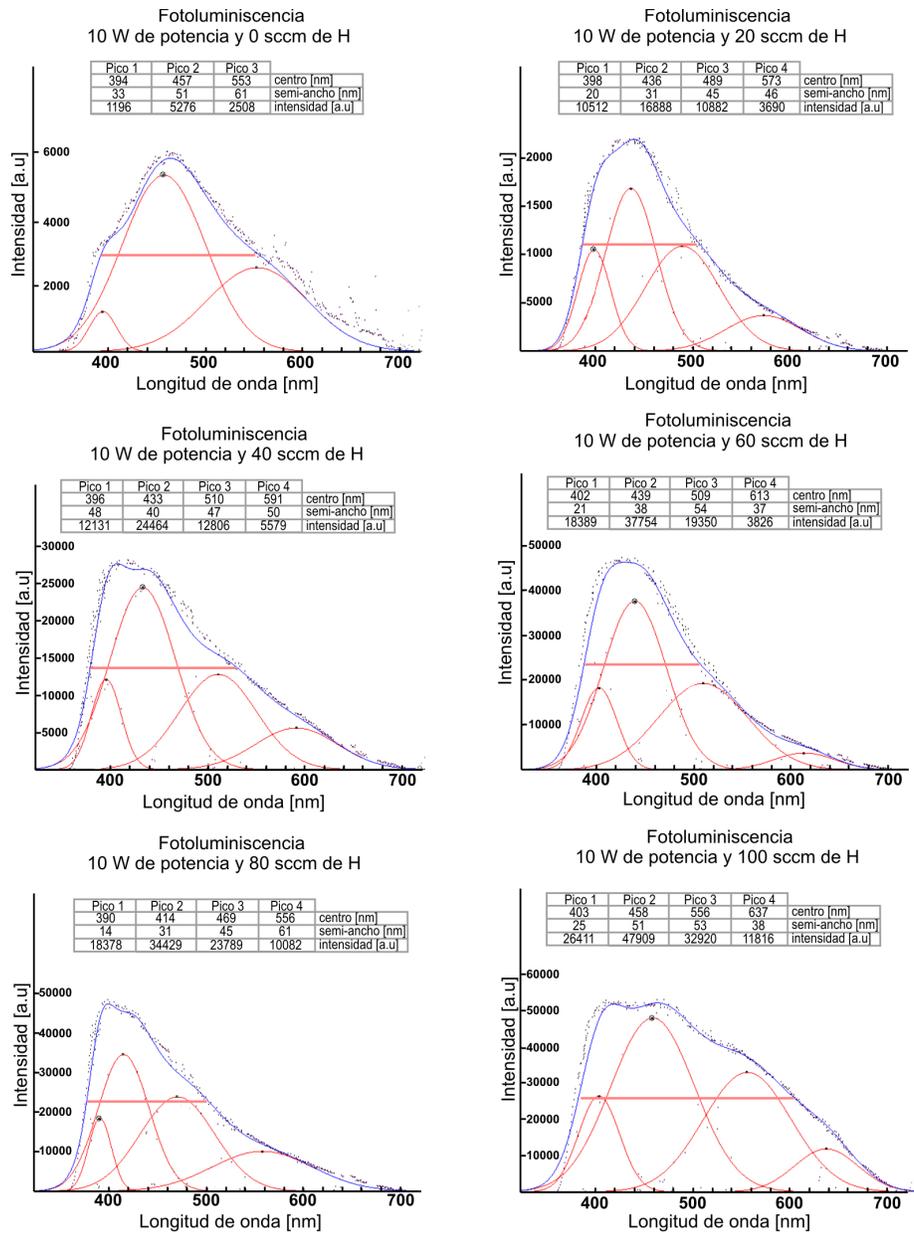


Figura IV.2: Espectros fotoluminiscentes de las muestras sintetizadas con 10 W de potencia y todas las variantes de hidrógeno. Cada gráfico contiene los valores obtenidos del espectro fotoluminiscente (curva formada por puntos negros), y las curvas gaussianas (curvas rojas) que forman la deconvolución (curva azul). La línea horizontal de color rojo representa al semi-ancho de todo el espectro.

Zona de emisión

Los valores que presenta la tabla IV.1 de la posición del centro del pico de mayor intensidad de fotoluminiscencia muestran que la principal zona de emisión se mantuvo constante en la región azul del espectro electromagnético. Por otro lado, los espectros de fotoluminiscencia revelan que la cobertura de emisión de todas las muestras es similar, abarcando desde inicios del violeta ($\sim 420 \text{ nm}$) hasta inicios del rojo ($\sim 600 \text{ nm}$). La figura IV.2 muestra algunos de estos espectros.

Al considerar a la ecuación (II.4), podemos relacionar los valores de la posición del centro del pico principal de la fotoluminiscencia con el tamaño promedio de los *nc-Si* que generan dicha emisión, además, esta ecuación también permite relacionar el semi-ancho total de los espectros con la distribución en tamaños de los *nc-Si*. Considerando que el pico principal de emisión debe estar asociado a la mayor cantidad de *nc-Si* de un determinado tamaño, podemos decir que estos tamaños están fundamentalmente entre 2.5 y 3 *nm*; la tabla IV.2 muestra estos valores como función de los parámetros de estudio. Sin embargo, si consideramos el semi-ancho de todo el espectro, y utilizamos una vez más a la ecuación (II.4), podemos estimar que el tamaño promedio de la distribución de *nc-Si*, para todas las muestras, estaría entre los 2 y 5 *nm*.

		Hidrógeno [<i>sccm</i>]					
		0	20	40	60	80	100
Potencia [W]	10	2.7	2.9	2.6	2.7	2.5	2.8
	20	2.7	2.7	2.6	2.6	2.6	2.6
	30	2.8	2.8	2.8	2.5	2.7	2.7
	40	2.7	2.7	2.6	2.8	2.6	2.8
	50	2.8	2.6	2.7	2.7	2.8	2.7

Tabla IV.2: Tamaño promedio, en *nm*, de los *nc-Si* que generan la emisión del pico principal de la fotoluminiscencia.

Si comparamos este resultado con los cálculos teóricos realizados en el capítulo anterior, se observa que nuestros resultados experimentales están relacionados adecuadamente con los resultados obtenidos utilizando el modelo de confinamiento cuántico; pues recordemos que al estimar alguno de los posibles valores de la fotoluminiscencia que generaría un *nc-Si* de 5 *nm* de diámetro, inmerso en una matriz de nitruro de silicio, encontramos que ésta sería $\sim 458 \text{ nm}$; valor que en la tabla IV.1 se encuentra de forma muy aproximada en varias ocasiones.

Con la intención de tener mayor certeza sobre las conclusiones que implican los resultados de la posición del centro del pico principal de la fotoluminiscencia, o de

sus equivalentes tamaños promedio de los *nc-Si* que lo conforman, se podría hacer una comparación de dichos resultados con los valores estimados del *band-gap* de las películas. Desafortunadamente, no será posible hacer este procedimiento porque los valores del *band-gap* que se obtuvieron (~ 5 eV) no son los valores del *gap* que pertenecen a los *nc-Si* embebidos en la matriz amorfa (son los valores pertenecientes a dicha matriz); la tabla IV.3 muestra dichos valores del *band-gap*. A pesar de esto, estos valores permiten garantizar que la fotoluminiscencia registrada es generada únicamente por efectos del confinamiento cuántico de los *nc-Si*, pues la energía del láser con la que fue excitado el material es ~ 3.82 eV (sección III.3), lo cual implicaría que un material con un *gap* de 5 eV sería totalmente transparente ante esta energía (3.82 eV). Además, el tener un valor del *band-gap* que sólo corresponde a la parte amorfa, nos indica que la densidad de *nc-Si* es muy pequeña.

		Hidrógeno [<i>sccm</i>]					
		0	20	40	60	80	100
Potencia [W]	10	5.1±.06	4.8±.05	4.9±.01	5.1±.04	4.7±.05	5.0±.05
	20	5.2±.04	5.5±.05	5.2±.05	5.1±.05	5.1±.05	5.2±.05
	30	5.1±.05	5.1±.05	5.3±.05	5.1±.05	5.1±.05	5.4±.05
	40	5.1±.05	5.3±.05	4.8±.05	4.7±.07	5.4±.05	4.8±.08
	50	5.3±.05	5.1±.04	5.4±.05	5.0±.03	5.3±.05	5.3±.04

Tabla IV.3: Valores del *gap* (eV) de las películas estimados con el modelo de Tauc.

Semi-ancho

La tabla IV.4 muestra los valores de la magnitud del semi-ancho de todo el espectro de fotoluminiscencia en función de la potencia del plasma y de la cantidad de hidrógeno. La sección final del capítulo anterior indica que los valores de este semi-ancho fueron calculados al medir la distancia de borde a borde del espectro de fotoluminiscencia tomando como referencia a la mitad de la altura de la zona principal de emisión. La figura IV.2 puede ayudar a comprender este proceso; en ella se muestran algunos espectros fotoluminiscentes los cuales contienen una línea horizontal de color rojo que representa el semi-ancho de todo el espectro.

En la segunda sección del capítulo I, se mencionó que el semi-ancho está directamente relacionado con la distribución en tamaños de los *nc-Si* que se encuentran inmersos en la matriz amorfa del material; esto es: conforme aumenta la distribución en tamaños, también aumenta la magnitud del semi-ancho. Además, como ya se mencionó en la sección anterior, la ecuación (II.4) (capítulo II) permite hacer una relación entre las longitudes de onda del espectro fotoluminiscente y el tamaño

promedio de los $nc-Si$ que generan dicha emisión. Por esta razón se ha decidido que en la tabla IV.4 se reporten los valores del semi-ancho en longitudes de onda (λ), y en diferencias entre tamaños de $nc-Si$ que conforman el semi-ancho. El siguiente ejemplo puede aclarar un poco más esta situación. Si observamos la posición de la tabla que corresponde a los valores de 10 W de potencia y 100 $sccm$ de H (esquina superior derecha), vemos que el valor del semi-ancho (de todo el espectro) de esta posición es de 225 nm en λ , o 1.6 nm en tamaños de $nc-Si$. De esta forma, el valor de 1.6 nm implica que a partir del tamaño promedio de los $nc-Si$ que conforman el centro del pico principal de emisión de esta muestra (2.8 nm , tabla IV.2), el semi-ancho en tamaños inicia a los 1.6/2 nm a la izquierda de este valor, y termina a los 1.6/2 nm a la derecha del mismo; esto es: inicia a los 2 nm y termina a los 3.6 nm .

Además, por cuestiones de claridad, en esta tabla se ha decidido presentar coloreadas las celdas en tonos que van desde el verde claro hasta el rojo; los tonos en verde claro corresponden a los valores de los semi-anchos más pequeños y, conforme la magnitud del semi-ancho aumenta, el tono va cambiando hacia el rojo.

Al analizar estos valores se observa que de manera general no existe una tendencia en el comportamiento del semi-ancho en función de los parámetros de estudio (hidrógeno y potencia), pues en la mayor parte de la tabla predominan los valores bajos e intermedios, y sólo en algunos puntos aislados existen valores altos.

		Hidrógeno [$sccm$]							
		0	20	40	60	80	100		
Potencia [W]	10	163	121	152	122	124	225	λ [nm]	
		1.3	1.1	1.3	1.1	1.1	1.6	$nc - Si$ [nm]	
	20	119	128	123	120	178	159	λ [nm]	
		1.1	1.2	1.1	1.1	1.4	1.3	$nc - Si$ [nm]	
	30	139	139	184	118	125	109	λ [nm]	
		1.2	1.2	1.4	1.1	1.2	1.1	$nc - Si$ [nm]	
	40	150	123	138	190	139	131	λ [nm]	
		1.3	1.1	1.2	1.5	1.2	1.2	$nc - Si$ [nm]	
	50	197	169	108	118	127	137	λ [nm]	
		1.5	1.4	1.1	1.1	1.2	1.2	$nc - Si$ [nm]	

Tabla IV.4: Semi-ancho del espectro de fotoluminiscencia en función de la potencia del plasma y de la cantidad de hidrógeno. Los valores se presentan en unidades de longitud de onda (λ [nm]) y en tamaño de nanocristales ($nc-Si$ [nm]).

Intensidad

La intensidad del pico principal de fotoluminiscencia varía de forma considerable en función del hidrógeno y la potencia del plasma; las figuras IV.3 y IV.4 permiten comenzar a analizar estas variaciones. La primera figura muestra los gráficos de la intensidad del pico principal de fotoluminiscencia como función de la potencia del plasma para cada una de las cantidades de hidrógeno; mientras que la segunda figura muestra los gráficos de la intensidad del pico principal de fotoluminiscencia como función de la cantidad de hidrógeno para cada una de las potencias; los valores utilizados para realizar estos gráficos se obtuvieron de la tabla IV.1. La intensidad reportada en esta tabla no fue normalizada al espesor de las películas; este comentario surge en el contexto expuesto en la parte final de la primera sección del marco teórico, en donde se comentó que el espesor de la película podría influir en la intensidad de la fotoluminiscencia, pues el aumento del espesor debería implicar el aumento en la cantidad de $nc-Si$. Por otra parte, también se comentó que el aumento del espesor puede aumentar la magnitud del fenómeno de reabsorción, el cual está en competencia directa con la emisión que generan los $nc-Si$. De esta forma, se llegó a la conclusión de que no es sencillo conocer la relación entre espesor e intensidad, y que la dependencia de la intensidad con respecto al espesor en algunos casos debe ser considerada y en otros puede prescindirse de ella.

La justificación de no haber presentado la intensidad normalizada al espesor está en función de la relación que se obtuvo entre espesores e intensidades, ya que la diferencia que existe entre el máximo y el mínimo espesor (65 y 244 nm respectivamente; figura IV.5) es de poco más del triple; mientras que la diferencia entre la mínima y la máxima intensidad (1856 y 47909 $a.u.$ respectivamente; figura IV.4) es de poco más de un orden de magnitud, lo que implica que para realizar un análisis cualitativo del comportamiento de la intensidad, es posible prescindir del espesor de las películas.

En las figuras IV.3 y IV.4 se pueden observar tres características importantes; la primera es que para el valor de 50 W de potencia la intensidad es muy baja y casi constante para las distintas cantidades de H , la segunda característica es que para los valores de 60, 80 y 100 $sccm$ de H el comportamiento de la intensidad, en función de la potencia, es muy similar (esto se aprecia mejor en la primera figura), y la tercera característica es que para 10 W de potencia la intensidad alcanza sus mayores valores y además muestra un comportamiento casi lineal con respecto al H . A continuación se analizan más detalladamente estas tres características.

Como se mencionó en el párrafo anterior, la función que el hidrógeno desempeña en la intensidad de la fotoluminiscencia se vuelve irrelevante al considerar el valor de 50 W de potencia, además, estos valores de intensidad son los más bajos que presenta el material. En la segunda sección del capítulo I se comentó que la inten-

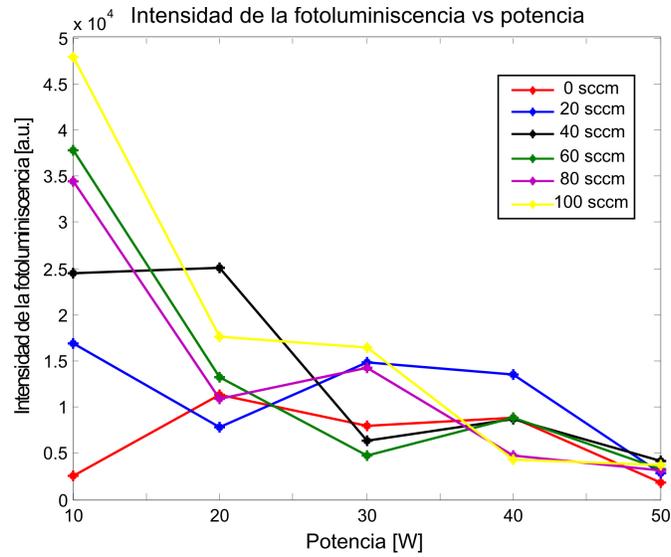


Figura IV.3: Gráfico de la intensidad del pico principal de la fotoluminiscencia como función de la potencia (para cada cantidad de H); datos obtenidos de la tabla (IV.1).

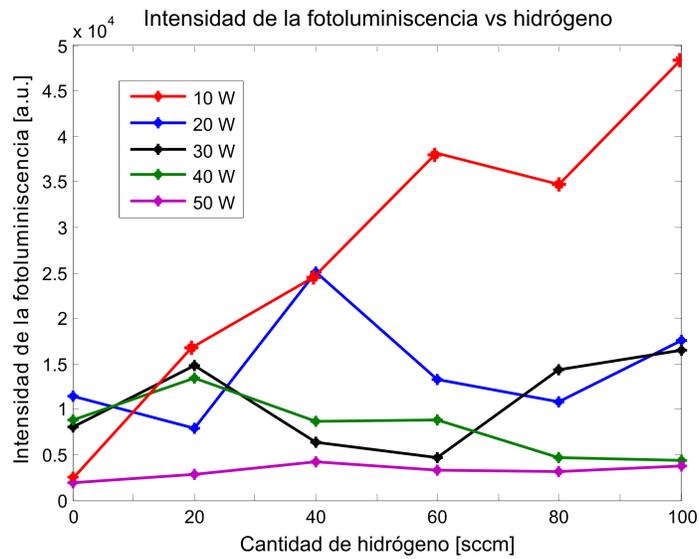


Figura IV.4: Gráfico de la intensidad del pico principal de la fotoluminiscencia como función de la cantidad de hidrógeno (para cada potencia); datos obtenidos de la tabla (IV.1).

sidad de la fotoluminiscencia, con respecto a las características del material, está en función de la densidad de $nc-Si$ y de la cantidad de defectos estructurales en la superficie de estos $nc-Si$; en donde estos defectos pueden ser enlaces no pasivados o enlaces con átomos fuera de sus posiciones de equilibrio, ya que esto genera centros de recombinación del par e^-h afectando a la fotoluminiscencia del material. Por último, se comentó que estos defectos pueden aumentar al incrementar la potencia del plasma, pues esto ocasiona que aumente la velocidad de depósito y/o el bombardeo iónico sobre la superficie de la película.

Con base en las caracterizaciones realizadas al material, no podemos concluir que las altas potencias afecten a la formación de $nc-Si$; sin embargo, utilizando las mediciones del espesor de las películas sí es posible conocer la influencia que tienen la velocidad de depósito y consecuentemente el bombardeo iónico sobre la intensidad de la fotoluminiscencia. Para realizar esta tarea, a continuación se analiza la velocidad promedio de depósito como función de la cantidad de hidrógeno y la potencia del plasma. La figura IV.5 muestra los gráficos de estas velocidades de depósito como función de la potencia del plasma para cada una de las cantidades de hidrógeno; mientras que la figura IV.6 muestra los gráficos de estas velocidades de crecimiento como función de la cantidad de hidrógeno para cada una de las potencias; los valores de estos gráficos se obtuvieron de la tabla IV.5. Observe que los ejes verticales del lado derecho de cada uno de los gráficos presentan unidades de longitud y no de velocidad, se ha hecho de esta forma porque estos ejes representan los espesores de las películas medidos por perfilometría. Es posible hacer esta equivalencia entre velocidades y espesores porque los valores de la velocidad fueron calculados al dividir el grosor de la película por el tiempo de depósito, el cual es constante (30 minutos).

Lo primero que podemos observar en la figura IV.6 es que los valores de la velocidad de crecimiento que se obtienen con 50 W de potencia no son mayores que los obtenidos con las otras potencias, esto puede relacionarse con alguna de las siguientes dos situaciones: la primera es que esta potencia, a pesar de ser la más alta, ya no aumente la cantidad de especies generadas dentro del plasma, y la segunda situación es que sí aumente dicha cantidad, pero que aumente en igual medida el ataque a la película ocasionando que éste pueda llegar a desprender trozos del material, lo que generaría un equilibrio entre la cantidad de material que se deposita y la cantidad que se desprende. Esta situación se puede aclarar un poco más si consideramos alguna de las gráficas que corresponden a los valores de 60, 80 o 100 *sccm* de hidrógeno que se presentan en la figura IV.5 (gráficas de color verde, morado y amarillo). La similitud que existe entre estas tres gráficas es lo que permite usar a cualquiera de ellas para analizar la relación entre ataque y generación de especies; quizás, la más representativa para mostrar esta relación sea la gráfica de 100 *sccm* de H por lo que se ha decidido utilizarla para realizar dicho análisis.

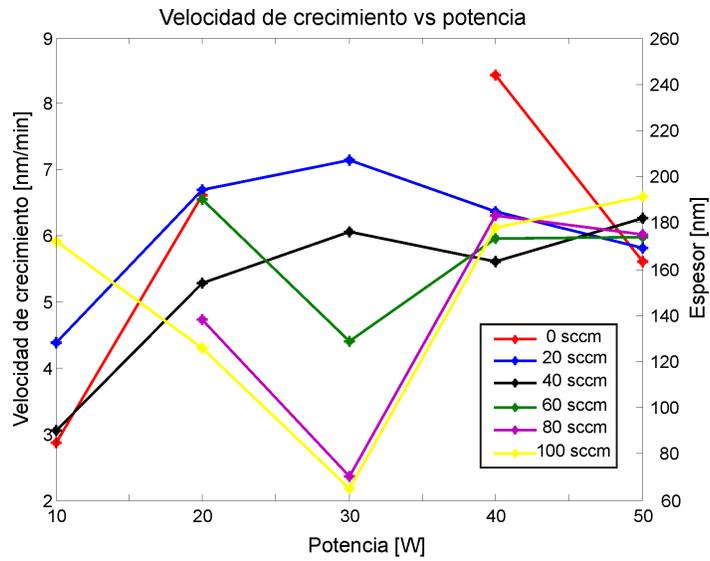


Figura IV.5: Gráfico de la velocidad de crecimiento de la película como función de la potencia (para cada cantidad de hidrógeno); datos obtenidos de la tabla (IV.5).

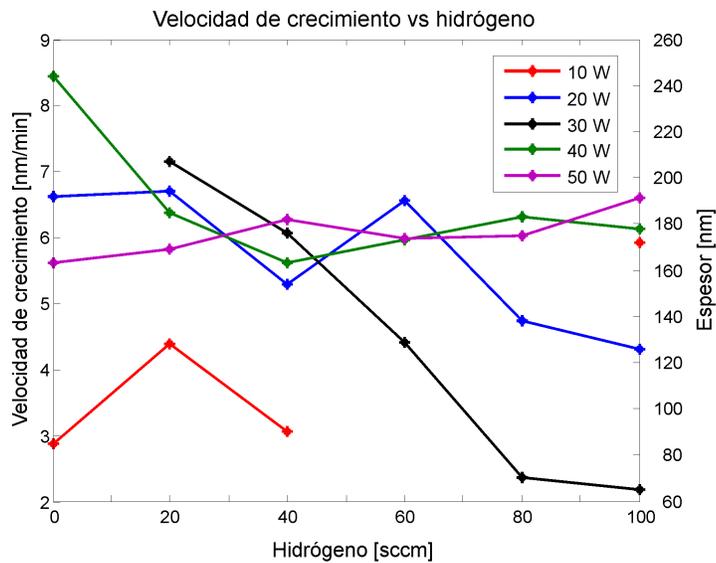


Figura IV.6: Gráfico de la velocidad de crecimiento de la película como función de la cantidad de hidrógeno (para cada potencia); datos obtenidos de la tabla (IV.5).

		Hidrógeno [<i>sccm</i>]					
		0	20	40	60	80	100
<i>Potencia</i> [<i>W</i>]	10	2.8	4.3	3.0	NN	NN	5.7
	20	6.4	6.5	5.1	6.3	4.6	4.2
	30	NN	6.9	5.9	4.3	2.3	2.1
	40	8.1	6.1	5.4	5.8	6.1	5.9
	50	5.4	5.6	6.0	5.8	5.8	6.4

Tabla IV.5: Velocidades promedio de crecimiento de las películas (*nm/min*) crecidas sobre los sustratos de cuarzo. Los espacios de la tabla con *NN* (no número) indican que no fue posible medir el espesor. El error se reporta como un error estimado del $\pm 5\%$.

Observe que en esta gráfica, dentro del rango de 10 a 30 *W* de potencia, la velocidad de crecimiento decae conforme la potencia va aumentando; sin embargo, al pasar de 30 a 40 *W*, esta tendencia se revierte, pues la velocidad aumenta y llega a un valor muy similar del que tenía en 10 *W* de potencia.

La caída de la velocidad que se observa al pasar de 10 a 30 *W*, implica que en estos rangos de potencia, conforme ésta aumenta, el ataque que realiza afecta en mayor medida al crecimiento de la película de lo que la beneficia la cantidad de especies que está generando. Sin embargo, como se dijo en el párrafo anterior, al pasar de 30 a 40 *W* la generación de especies se vuelve relevante, a tal grado que la velocidad de depósito recupera el valor que tenía en 10 *W* de potencia. Esta similitud en la velocidad de depósito que presentan estas potencias (10 y 40 *W*), junto con las tendencias de velocidad, primero de ir a la baja y después a la alta, implican que a pesar de que en 10 y 40 *W* las muestras tienen el mismo espesor, el ataque debe ser mucho mayor en la muestra de 40 *W*.

Si recordamos que la intensidad de la fotoluminiscencia está en función de la densidad de *nc-Si* y de la cantidad de defectos que estos puedan tener en su superficie, y además suponemos que las muestras de 10 y 40 *W* de potencia (con 100 *sccm* de *H*) al tener el mismo espesor y condiciones de crecimiento similares (a excepción de la potencia) deben tener un número similar de *nc-Si* dentro de ellas, podemos concluir que la muestra de 40 *W* de potencia al recibir mayor ataque, debe ser menos intensa en su fotoluminiscencia. Esta conclusión coincide con los resultados presentados de la intensidad de la fotoluminiscencia (figura IV.3), pues en ellos se observó que para 60, 80 y 100 *sccm* de *H*, al aumentar la potencia del plasma, la intensidad de la fotoluminiscencia disminuye; particularmente en la gráfica de 100 *sccm* de *H* se observa que en 10 *W* de potencia la intensidad es mucho mayor que en 40 *W*.

En resumen, el ataque que genera el plasma se manifiesta en gran medida apartir del valor de 20 *W* de potencia, lo que bajo las condiciones de depósito que se utilizaron en este trabajo (capítulo II) deja al valor de 10 *W* de potencia como único valor favorable para la fotoluminiscencia del material.

Como se dijo anteriormente, otra característica importante del comportamiento de la fotoluminiscencia se aprecia al considerar el valor de 10 W de potencia de la figura IV.4 (gráfico rojo). En esta gráfica se observa que para esta potencia y altas cantidades de H , la intensidad alcanza sus máximos valores; además, sólo en esta potencia la intensidad se comporta de forma lineal con respecto al H . Esta característica pone de manifiesto la función que desempeña el H en la fotoluminiscencia del material. A continuación analizaremos dicha función.

Como se dijo anteriormente, la fotoluminiscencia se incrementa al aumentar la cantidad de $nc-Si$ y/o reducir la cantidad de defectos internos y en las superficies de estos $nc-Si$. En la segunda sección del capítulo I se comentó que el H ayuda a incrementar la fotoluminiscencia al pasivar a las superficies de estos $nc-Si$ y colaborar en los procesos de cristalización. El H colabora en estos procesos de cristalización al extraer especies cloradas de la película y al romper algunos enlaces del tipo $Si-N$ pertenecientes a la matriz amorfa. La extracción de cloro genera procesos exotérmicos de gran magnitud que generan un reacomodo en la estructura interna del $nc-Si$ ocasionando que los enlaces que estaban fuera de sus posiciones de equilibrio puedan regresar a ellas; esto permitirá reducir la cantidad de defectos internos del $nc-Si$. Por otro lado, cuando el H rompe el enlace $Si-N$, deja la posibilidad de que el átomo de Si , el cual permanece en la matriz, se enlace con otro átomo de Si lo cual puede implicar el inicio de la formación de otro $nc-Si$.

Con la finalidad de conocer en que magnitud cada uno de estos procesos está colaborando en favorecer a la intensidad de la fotoluminiscencia, a continuación se analizan los datos que representan el porcentaje de enlaces $Si-H$ pertenecientes a las superficies de los $nc-Si$. Como se dijo en la sección II.5 del capítulo II, estos porcentajes pueden ser estimados a partir de los espectros de FTIR al calcular el área bajo la curva del pico que se forma alrededor del número de onda 640 cm^{-1} , el cual representa el modo de vibración tipo *wagging* de los enlaces $H-Si$ pertenecientes a las superficies de los $nc-Si$ [36].

En los espectros obtenidos no se aprecia el pico que representa dicho modo de vibración. Esto nos permite garantizar que este enlace no está presente en por lo menos 1 % del total de enlaces de la muestra. La figura IV.7 muestra algunos de estos espectros. Esta situación nos presenta dos posibilidades; la primera es que la mayor parte de las superficies de los $nc-Si$ no estén pasivadas por H , y la segunda es que esto no suceda pero que se tenga una densidad de $nc-Si$ tan pequeña que ocasione que este enlace no se registre en el espectro FTIR. La primera posibilidad nos lleva a pensar que el aumento en la intensidad de la fotoluminiscencia, al aumentar la cantidad de hidrógeno, debe ser ocasionado principalmente por el aumento en la cantidad de cloro que extrae el H y por la ruptura que genera de algunos enlaces del tipo $Si-N$ pertenecientes a la matriz amorfa; como se dijo anteriormente, ambos fenómenos benefician a los procesos de cristalización.

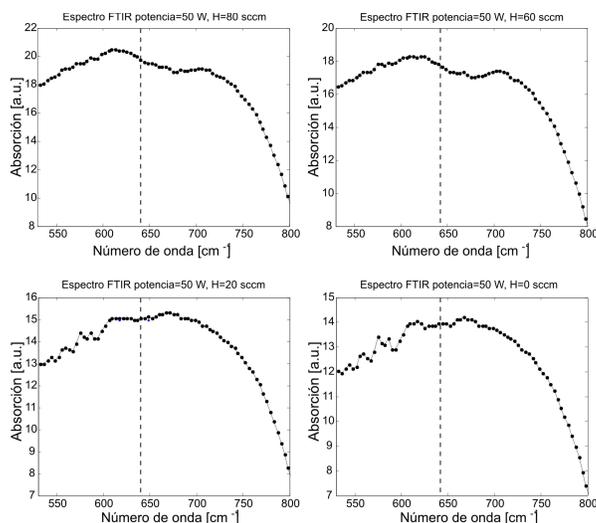


Figura IV.7: Gráficos del espectro FTIR para las muestras de 50 W y, 0, 20, 60 y 80 sccm de H . La línea discontinua indica la posición de los 640 cm^{-1} .

Se podría pensar que esta propuesta se puede corroborar haciendo un análisis sobre el cambio, en función del H , de la cantidad de enlaces $Si-Si$ y $Si-N$; en donde se esperaría que a mayores cantidades de H aumentara la cantidad de enlaces $Si-Si$ y disminuyera la cantidad de $Si-N$. Desafortunadamente, no es posible realizar este análisis, pues de las caracterizaciones realizadas al material, las mediciones de FTIR son las únicas que permiten estimar porcentajes de enlaces de los compuestos que lo conforman; sin embargo, el material al estar formado en gran medida por la matriz amorfa de $Si-N$, ocasiona que la cantidad de estos enlaces sea mucho mayor que la cantidad de enlaces $Si-Si$, ocasionando que el cambio que se pudiera apreciar en el pico que representa al enlace $Si-N$ ($830-972 \text{ cm}^{-1}$) [36,37] se vuelva imperceptible.

Por otra parte, con base en lo expuesto en la segunda sección del capítulo I respecto a la degradación que genera el cloro en la película, los espectros de FTIR sí permiten conocer si el H está extrayendo cloro del material. En esta sección se comentó que el cloro afecta a la estabilidad del material al generar reacciones de hidrólisis con el ambiente [28] dejando pequeñas explosiones y residuos de sales de amoníaco [29]. Además, si al suceder la reacción de hidrólisis, el átomo de cloro estaba enlazado con un átomo de Si , al romperse este enlace ($Si-Cl$), el átomo de Si permanecería en la película con la disposición de formar un nuevo enlace; por la alta reactividad que existe entre el Si y el O , y al estar presente el O en la reacción de hidrólisis y en el medio ambiente, muy probablemente este nuevo enlace lo formaría con O , lo que causaría la oxidación de la película. Entonces, el H

al extraer especies cloradas dentro de la película, debe reducir estas reacciones de hidrólisis y consecuentemente la oxidación del material. De esta forma, la oxidación del material, que puede ser apreciada mediante FTIR, permite apreciar de forma cualitativa la extracción de cloro que realiza el H .

Como se dijo en el capítulo II, con la finalidad de observar la oxidación del material, los espectros de FTIR fueron medidos inmediatamente después de obtener cada muestra y se volvieron a medir tres meses después. En la primera medición de FTIR ningún espectro presentó el pico que representa al enlace $Si-O$, el cual aparece entre los números de onda 1040 y 1070 [cm^{-1}] [36,37], lo que implica que en las muestras que se oxidaron este pico debe aparecer en los espectros de FTIR que se midieron tres meses después.

De esta forma, estos espectros muestran que solamente se oxidaron las muestras sintetizadas con la menor potencia (10 W) y las dos menores cantidades de hidrógeno (0 y 20 $sccm$). La figura IV.8 muestra dichos espectros. Los gráficos en color azul representan al espectro medido inmediatamente después de realizar la síntesis y los gráficos en color rojo representan al espectro medido tres meses después de esto. Además, para tener un mejor contraste, en esta figura también se presentan los espectros de algunas de las muestras que no se oxidaron.

En esta figura se puede apreciar que en el gráfico de la muestra crecida con 0 $sccm$ de H y 10 W de potencia (gráfico superior izquierdo), el pico que representa al enlace $Si-O$ en el modo vibración de tipo estiramiento (1040 y 1070 [cm^{-1}] [36,37]), aparece claramente formando un pico agudo a un costado del pico fundamental de la estructura de $Si-N$ (830–972 [cm^{-1}] [36,37]); mientras que para la muestra crecida con 20 $sccm$ de H y 10 W de potencia (gráfico superior derecho), este pico ($Si-O$) aparece más discretamente en forma de hombro sobre el pico de $Si-N$, lo cual indica un menor grado de oxidación. Por otra parte, en los gráficos que corresponden a las otras muestras se puede apreciar que sus espectros medidos inmediatamente y tres meses después son similares, lo que implica que el modo de vibración que representa al enlace $Si-O$ no aparece.

Además, en el gráfico de 10 W y 0 $sccm$ de H (gráfico superior izquierdo) se puede apreciar que la forma del espectro de color rojo, con respecto al de color azul, cambia alrededor de los 3300 [cm^{-1}]; esto es: en el gráfico rojo se observa que en esta zona aparece un nuevo pico. Este pico representa al enlace $O-H$ [36,37], el cual creemos que se incorpora en la película al momento de ocurrir los procesos de hidrólisis. Esta muestra de 10 W y 0 $sccm$ de H fue la única que presentó dicho enlace ($O-H$), de manera especial, al no haberse presentado el enlace en la otra única muestra que también presentó oxidación mediante el enlace $Si-O$ (muestra de 10 W y 20 $sccm$ de H), y además, al considerar que entre estas dos muestras la cantidad de enlaces $Si-O$ es mucho mayor en la de 0 que en la de 20 $sccm$ de H , nos hace creer que entre ellas los procesos de hidrólisis son mucho mayores en

la muestra que se sintetizó de 0 *sccm* de *H*, lo cual coincide con el comportamiento que se esperaba del *H* respecto a realizar la extracción de cloro de la película.

En resumen, bajo estas características de depósito estos resultados indican que la extracción de cloro es una de las principales funciones que realiza el *H* en la síntesis de este material. Además, estos resultados coinciden con el comportamiento que se observó de la intensidad de la fotoluminiscencia, ya que para la muestra sintetizada con 10 *W* de potencia la intensidad se incrementa casi linealmente conforme aumenta el *H*, lo que implicaría que la extracción de cloro ayuda a que los *nc-Si* tengan menor cantidad de defectos tanto internos como en su superficie incrementando a la fotoluminiscencia del material.

Es importante señalar que al no presentarse estos fenómenos de oxidación en las mismas cantidades de *H* (0 y 20 *sccm*) y las otras potencias, podría ponerse en duda el análisis realizado respecto a la extracción de cloro que realiza el *H*. Sin embargo, como se dijo en el capítulo II, dos de los gases que participan en el proceso de síntesis son el SiH_2Cl_2 y el NH_3 ; es por esto que para potencias mayores a 20 *W* a pesar de no utilizar o utilizar muy poco *H* molecular en el proceso de síntesis, el *H* atómico se puede generar cuando el plasma rompe estas moléculas; a diferencia del plasma que se genera con 10 *W* de potencia, que con base en los resultados obtenidos creemos que no tiene suficiente energía como para generar el *H* atómico necesario para contrarrestar los procesos de degradación que genera el cloro al extraerlo.

Para concluir con este análisis de resultados retomamos lo que se observó respecto a los enlaces *Si-H* pertenecientes a las superficies de los *nc-Si*; Los espectros de FTIR indican que este enlace no está presente en al menos el 1 % del total de enlaces en la película. Esto podría implicar que la superficie de estos *nc-Si* no esté pasivada con *H*. Esta situación, sumada con la buena estabilidad química que presentan las películas, nos hace pensar que las fronteras de los *nc-Si* deban estar pasivadas con otro tipo de enlace (uno que les brinde buena estabilidad). Al menos una parte de las fronteras de los *nc-Si* deben formar enlaces con algún elemento de la película, aunque no sea con *H*, pues de no ser así, no tendrían algún punto de anclaje. Como los *nc-Si* están rodeados por la matriz amorfa (Si_x-N_y), suponemos que sus fronteras deben estar pasivadas con *N*, lo cual implicaría mayor estabilidad química, pues, además de que el enlace *Si-N* es más estable que el enlace *Si-H*, el átomo de *N* de dicho enlace no se fugaría de la película, a diferencia del átomo de *H* que tiene posibilidad de fugarse con el tiempo.

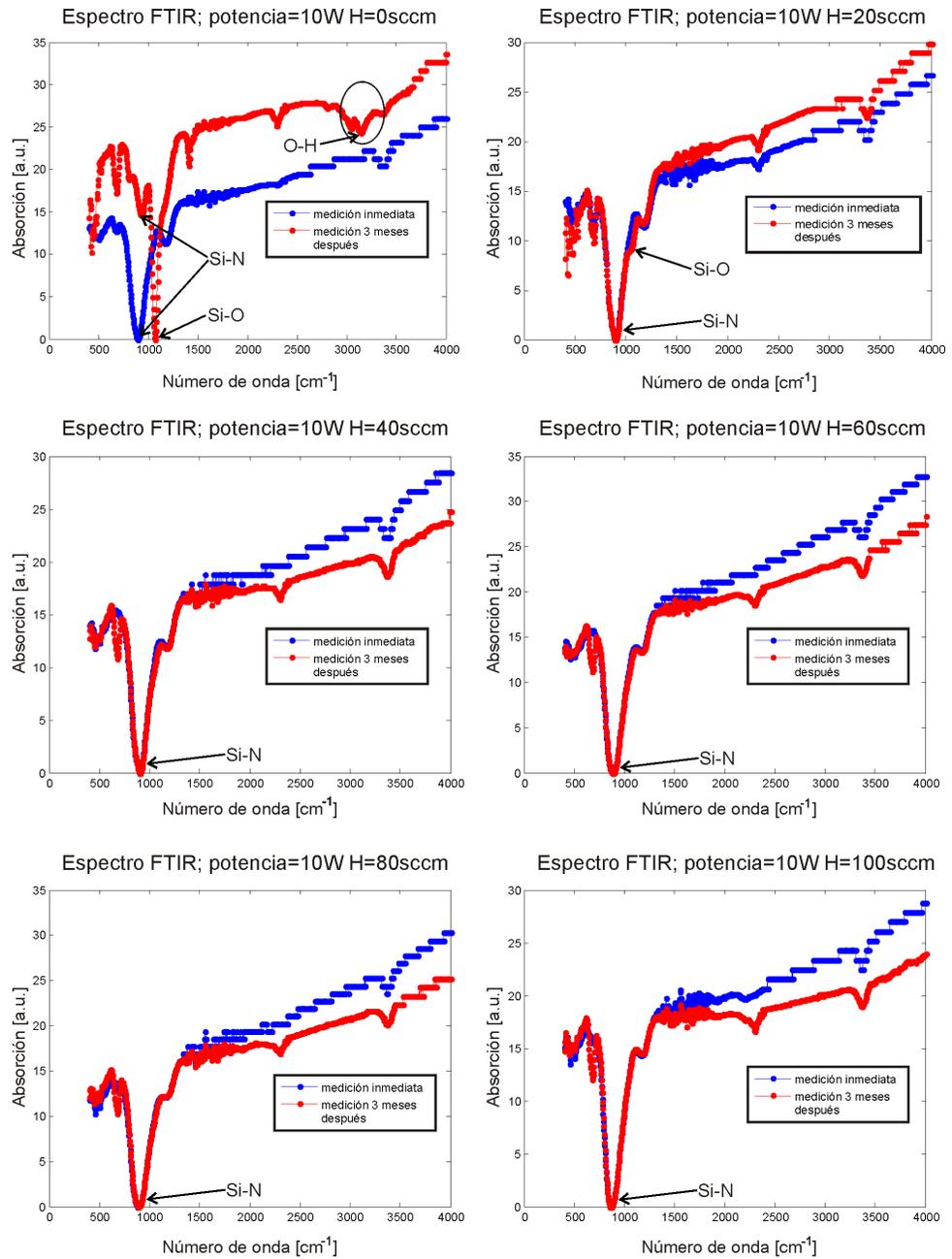


Figura IV.8: Gráfico que muestra el espectro de FTIR medido inmediatamente después de la síntesis (azul), y 3 meses después (rojo). Muestras crecidas con 10 W de potencia y todas las cantidades de hidrógeno.

Capítulo V

Conclusiones

El *gap* estimado permite concluir que la fotoluminiscencia del material es generada únicamente por efectos del confinamiento cuántico en los *nc-Si* y/o en los cúmulos de *Si*. Las imágenes obtenidas por HRTEM, al no tener buena resolución, no permiten concluir cuál de estas dos estructuras es la responsable de dicho fenómeno. Sin embargo, con base en la buena estabilidad química del material y en imágenes de HRTEM de muestras sintetizadas en el mismo equipo de PECVD que se utilizó en este trabajo y con condiciones de depósito muy similares en las que sí se pueden observar nanocristales, creemos que la fotoluminiscencia del material predomina por los *nc-Si*.

El análisis de la intensidad de la fotoluminiscencia, velocidad de crecimiento y oxidación del material permite concluir que el hidrógeno beneficia a la estabilidad química y a la fotoluminiscencia del material. Además, este análisis coincide con una parte de la propuesta que se hizo en el marco teórico respecto a la función que desempeña el hidrógeno en el proceso de síntesis; esto es: extracción de especies cloradas. Sin embargo, los resultados, al no coincidir con la otra función que se propuso que realizaría el hidrógeno, pasivación de las fronteras de los *nc-Si*, y con base en la propuesta que se hizo respecto a dicha pasivación, la cual indica que ésta debe ser realizada en su mayoría por átomos de *N*, nos llevan a plantear nuevas metas de investigación en el estudio de esta propuesta. A pesar de que la pasivación fuera realizada por *N* en lugar de *H*, como creemos que sucede, esta situación no sería perjudicial para el material, ya que las fronteras de los *nc-Si* estarían mejor pasivadas beneficiando a la fotoluminiscencia y estabilidad química.

Al no variar la zona principal de emisión y el semi-ancho del espectro fotoluminiscente, implican que bajo estas condiciones de depósito, el hidrógeno no está modificando el tamaño de los *nc-Si*. En el marco teórico se propuso que el tamaño del nanocristal, quizás, sólo podría variar cuando el *H* extrae átomos de cloro en-

lazados en la superficie del nanocrystal, y deja átomos de Si con la disposición de formar nuevos enlaces con otros átomos de Si . Al comprobar que el H extrae cloro del materia, sólo deja la posibilidad de que el tamaño no varíe a falta de átomos de Si disponibles, pues en trabajos anteriores se han observado cambios en la zona principal de emisión al variar la cantidad de amoniaco [29–33].

Considerando nuestro equipo de PECVD, los valores de la potencia mayores que 10 W son perjudiciales para la fotoluminiscencia del material. Esto implica que bajo condiciones de depósito similares, las potencias altas contribuirán en mayor medida en atacar a la película de lo que contribuirán en su crecimiento.

La buena estabilidad química que presentan las películas, sumada con el hecho de que la zona principal de emisión fotoluminiscente esté situada en la región del violeta y que el resto del espectro abarque desde el azul hasta el rojo, presenta la posibilidad de utilizar este material para construir la capa convertidora de frecuencias de las celdas solares. En especial al considerar la muestra sintetizada con 10 W de potencia y 100 $sccm$ de H la cual presenta el mayor semi-ancho y la mayor emisión. Esta capa podría ayudar a incrementar de manera notable la eficiencia cuántica interna en la región del ultravioleta-azul, lo que aumentaría la corriente de corto circuito mejorando la eficiencia final del dispositivo.

En el caso de las aplicaciones del material para dispositivos emisores de luz, las muestras sintetizadas a bajas potencias y de regulares a grandes cantidades de H , predicen buenos resultados, pues como ya se comentó antes, presentan una amplia intensidad de emisión y buena estabilidad química. Además, los semi-anchos de emisión permiten jugar un poco entre el tipo de luz que emitiría el dispositivo, ya que para la muestra sintetizada con 10 W de potencia y, 60 $sccm$ de H , la emisión es estrecha, lo que permitiría tener un LED con emisión mayoritaria en azul, mientras que con la muestra sintetizada con 10 W de potencia y, 100 $sccm$ de H , como el semi-ancho es tan amplio, se tendría un LED de luz blanca.

En resumen, el trabajo demostró lo benéfico que puede resultar, para la fotoluminiscencia y estabilidad química del material $nc-SiN_x:H$, utilizar H durante su síntesis. Por otra parte, las potencias altas, por efectos del bombardeo iónico que generan, se vuelven muy nocivas para estas características del material (fotoluminiscencia y estabilidad química), teniendo a 10 W de potencia como único valor favorable para estas características.

Bibliografía

- [1] S. M. Sze, "VLSI Technology," 2^{da} ed., New York: John Wiley & Sons, 1995.
- [2] S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices," 2^{ed} ed., New York: John Wiley & Sons, 1981.
- [3] A. R. Barron, *Adv. Mater. Opt. Electron*, Vol. 6 (1996), p. 101.
- [4] J. D. Plummer, M.D. Deal, and P. B. Griffin, *Silicon VLSI Technology*, (2000), (Upper Saddle River, NJ: Prentice–Hall).
- [5] J. T. Clemens, *Bell Labs Technical Journal*, Vol. 2 (1997), p. 76.
- [6] E. Totonì, B. Behzad, S. Ghike, J. Torrellas, International Symposium on Performance Analysis of Systems & Software; IEEE Computer Society Washington, DC, USA, (2012), p. 78.
- [7] ftp://download.intel.com/labs/eml/download/EML_opportunity.pdf
- [8] International Technology Roadmap for Semiconductors, 2000 Update, Interconnect (<http://public.itrs.net>.)
- [9] P. Sutton, "Electronic Structure of Materials", *Oxford*, New York 1993, p. 39.
- [10] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, and F. Koch, *Phys. Stat. Sol. B*, Vol. 215 (1999), p. 871.
- [11] L. M. Cohen, and T. K. Bergstresser, *Phys. Rev.* Vol. 141 (1966), p.789.
- [12] S. S. Iyer and Y. H. Xie, *Science* Vol. 260 (1993), p. 40.
- [13] L. Pavesi, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 15 (2003), p. R1169.
- [14] L. Pavesi, *Mater. Today*, January, Vol. 8 (2005), p. 18.
- [15] P. Fauchet, *Mater. Today*, January, Vol. 8 (2005), p. 26.

- [16] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, Vol 57 (1990), p. 1046.
- [17] J. Kistner, X. Chen, Y. Weng, H.P. Struck, M. B. Schubert, J.H. Werner, *Journal of Applied Physics*, Vol. 110 (2011), p. 23520
- [18] J. P. McKelvey, “Física del Estado Sólido y de Semiconductores”, Edit. *Limusa*, México 1976.
- [19] P.F. Trwoga, A.J. Kenyon, C.W. Pitt, *J. Appl. Phys.*, Vol. 83 (1998), p. 3789.
- [20] A.D.Yofee, *Adv. Phys.*, Vol. 42 (1993), p. 173.
- [21] J. Sée, P. Dollfus, S. Galdin, *Phys. Rev. B*, Vol. 66 (2002), p. 193307.
- [22] N.M. Park, T. S. Kim, S. J. Park, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78 (2001), p. 2575.
- [23] B. Garrido, M. López, O. González, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, C. Bonafos, *Appl Phys. Lett*, Vol. 77 (2000), p. 3143.
- [24] F. A. Reboredo, A. Franceschetti, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, Vol. 61 (2000), p. 13073.
- [25] S. Ogut, J. R. Chelikowsky, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 79 (1997), p. 1770.
- [26] D. V. Melnikov, J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B*, Vol. 69 (2004), p. 113305.
- [27] H. Liu, S. Jung, Y. Fujimura, Y. Toyoshima, H. Shiray, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 40 (2001), p.44
- [28] G. Santana, M. Monroy, A. Ortiz, L. Huerta, J. C. Alonso, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88 (2006), p. 1916.
- [29] B. M. Monroy, G. Santana, A. Benami, A. Ortiz, J. C. Alonso, J. Fandiño, F.Cruz, J. Aguilar, G. Contreras, A. López-Suárez, A. Oliver, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 9 (2009), p. 2902.
- [30] J. C. Alonso, G. Santana, A. Benami, and B. M. Monroy, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 16 (2011), p. 1-31.
- [31] A. López-Suárez, J. Fandiño, B. M. Monroy, G. Santana, J. C. Alonso, *Physica E*, Vol. 40 (2008), p. 3141.
- [32] B. M. Monroy, G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz, and J. C. Alonso, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 6 (2006), p. 3752.

- [33] B. M. Monroy, G. Santana, J. Hernández, A. Benami, J. Fandiño, A. Ponce, G. Contreras, A. Ortiz and J. C. Alonso, *Journal of Luminescence*, Vol. 121 (2006), p. 349.
- [34] K. Morigaki, “*Physics of amorphous semiconductors*”, World Scientific Publishing, Singapore 1999
- [35] J.K. Kim, E. L. Waldron, Y. -L. Li, Th. Gessmann, and E. F. Schubert, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84 (2004), p. 3310
- [36] G. Locovsky, D.V. Tsu, J. Vac, *Sci. Technol. A*, Vol. 5 (1987), p. 2231.
- [37] F. Ay, A. Aydinli, *Opt. Mat.*, Vol. 26 (2004), p. 33.
- [38] <http://fityk.nieto.pl/>
- [39] G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz, J. C. Alonso, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 351 (2005), p. 992.