



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS Y DE LA
FOTODEGRADACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE SILICIO
POLIMORFO”**

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

M. EN C. CARLOS ÁLVAREZ MACÍAS

TUTOR:

**DR. GUILLERMO SANTANA RODRÍGUEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

COMITÉ TUTOR:

**DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DRA. ALICIA MARÍA OLIVER GUITIERREZ
INSTITUTO DE FÍSICA**

MÉXICO D.F.

DICIEMBRE 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CONTENIDO

	Página
Introducción.	3
Hipótesis.	6
Objetivos: General y específicos.	7
Capítulo 1 Marco teórico.	8
1.1 Características de materiales fotovoltaicos.	8
1.1.1 El silicio como material fotovoltaico.	9
1.2 Estructura básica.	10
1.3 Bandas de energía y formación del <i>Gap</i> .	11
1.3.1 El <i>Gap</i> y la estructura cristalina del silicio.	14
1.3.2 El <i>Gap</i> y la estructura amorfa del silicio.	15
1.3.3 El <i>Gap</i> en materiales nanoestructurados.	17
1.4 Coeficiente de absorción de semiconductores.	18
1.4.1 Modelos para transiciones intrínsecas.	18
1.4.2 Modelo de Tauc para transiciones extrínsecas.	19
1.4.3 Espectro de absorción y longitud de penetración.	20
1.5 Propiedades electrónicas de un semiconductor.	23
1.5.1 Tiempo libre medio y movilidad de portadores de carga.	23
1.5.2 Procesos de transporte de portadores de carga.	25
1.6 Fotoconductividad.	26
1.6.1 Producto $\mu\tau$ y longitud de difusión de los portadores minoritarios.	28
1.7 Importancia del hidrógeno en los materiales fotovoltaicos.	30
1.7.1 El silicio amorfo hidrogenado, a-Si:H.	30
1.7.2 Metaestabilidad y el efecto Staebler-Wronski.	31
1.7.3 El H en la organización estructural.	33
1.8 El silicio polimorfo hidrogenado, pm-Si:H.	35
1.8.1 PECVD en el proceso de obtención de pm-Si:H.	36
1.9 Gases precursores de silicio para PECVD.	37

2. Técnicas de caracterización y montaje experimental.	40
2.1 Caracterizaciones morfológicas y estructurales.	40
2.1.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).	40
2.1.2 Espectroscopía Raman.	42
2.2 Caracterización óptica.	43
2.2.1 Espectrofotometría UV-Vis y obtención de E_g^{op} .	44
2.2.1.1 Perfilometría.	46
2.3 Técnicas de análisis químicos.	46
2.3.1 Espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS).	47
2.3.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	49
2.4 Dispositivo para medir fotoconductividad y conductividad oscura.	50
2.4.1 Técnica de 2 puntas.	51
2.4.2 Medición de corriente oscura y fotocorriente.	55
2.4.3 Determinación de fotosensibilidad y longitud de difusión.	57
3. Resultados y discusión.	58
3.1 Análisis de AFM.	59
3.2 Análisis de espectroscopía Raman.	64
3.3 Determinación del Gap óptico efectivo, E_g^{op} .	69
3.4 Análisis de XPS.	74
3.5 Análisis de FTIR.	80
3.6 Conductividad oscura y fotoconductividad.	81
3.7 Foto-sensibilidad y longitud de difusión de portadores minoritarios	89
4. Conclusiones.	93
5. Referencias.	96

INTRODUCCIÓN

Desde hace más de 25 años México ha venido aportando al desarrollo de las energías renovables mediante tecnologías para la fabricación de celdas solares de silicio tanto en bulto como en películas delgadas y sus combinaciones. En los últimos 15 años se han logrado aportes importantes al desarrollo de nuevas estructuras e incremento en la eficiencia de estos dispositivos con base en innovaciones y nuevos materiales utilizados en el proceso tecnológico de las celdas solares de silicio. Por sus diversas ventajas económicas y tecnológicas, hoy en día el material semiconductor más utilizado en toda la industria microelectrónica es el silicio en sus diversas formas, lo que hace necesario que los nuevos desarrollos tecnológicos se apeguen a la integración de este material. Sin embargo, el silicio en forma de obleas resulta aún muy caro de producir para determinadas aplicaciones, por lo que se ha optado por la obtención del silicio en forma de películas delgadas sobre sustratos de bajo costo y así poder bajar los costos de producción. Desde hace algún tiempo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM (IIM) se ha venido trabajando en la obtención de películas de silicio en sus diferentes fases obtenidas a partir de la descomposición de haluros de silicio (SiH_4 , SiF_4 , SiH_2Cl_2 , SiCl_4) mediante la técnica de depósito en fase vapor asistido por plasma, PECVD (por sus siglas en inglés) ^[1-5]. En particular, las películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) crecidas con PECVD, y producidas de forma masiva en muchos países, han sido utilizadas en la industria fotovoltaica debido a su mejor coeficiente de absorción y bajo costo de producción, en comparación con los materiales cristalinos ^[6-9]. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos que han permitido optimizar los procesos de plasma y el diseño de las celdas solares, la degradación inducida por la luz en estos materiales sigue siendo uno de los principales obstáculos de esta tecnología ^[10-13]. Por otra parte, las películas de silicio microcristalino ($\mu\text{c-Si}$) obtenidas también por PECVD presentan mejores propiedades de transporte de portadores de carga y estabilidad ante exposición prolongada a la radiación solar ^[14-17]. A pesar de esto, este material no tiene la capacidad de absorción del a-Si:H y su costo de producción es mayor ^[8, 18-20]. Idealmente, se busca un material económico que tenga las propiedades ópticas del a-Si:H, con las propiedades de transporte y estabilidad del $\mu\text{c-Si}$. Este objetivo ha llevado a muchos grupos en busca de nuevas condiciones de crecimiento que favorezcan la transición de la red amorfa hacia una más relajada en los dominios del $\mu\text{c-Si}$ ^[8, 18-21].

Con el gran auge de la Nanociencia y la Nanotecnología, mediante el sistema PECVD y utilizando silano (SiH_4) como gas precursor de silicio en altas diluciones de hidrógeno, se han obtenido nuevos materiales formados por una matriz de silicio amorfo con inclusiones nanométricas de silicio cristalino para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Tales materiales han sido denominados indistintamente como silicio nanocristalino (nc-Si:H) o silicio polimorfo (pm-Si:H) ^[15, 18, 22-25], éste último debido al hecho de que consiste en una mezcla de tres fases: amorfa, nanocristalina y microcristalina. Por tanto, debido a su estructura única intermedia entre silicio amorfo y microcristalino, el pm-Si:H resulta buen candidato para utilizarse en la fabricación de celdas solares a base de películas delgadas. No obstante, se ha reportado que este material presenta una amplia gama de características, tanto desde el punto de vista de la absorción óptica como de los mecanismos de transporte, donde la variación es tá definida básicamente por el tamaño promedio de las nanopartículas de Si, su densidad y su fracción volumétrica cristalina ^[8, 19-23].

Una de las técnicas ampliamente utilizadas para crecer películas de diferentes microestructuras, y en consecuencia diferentes propiedades optoelectrónicas, es la técnica PECVD, donde al variar los parámetros del proceso (como la presión en la cámara, la potencia de radio frecuencia (RF), la dilución de hidrógeno, la temperatura del sustrato, et c.) se obtienen diversas estructuras ^[15, 18, 21-26]. Típicamente en los depósitos, tanto de películas de a-Si:H como de pm-Si:H, por PECVD se utiliza gas silano (SiH_4), como precursor de Si, diluido con gas hidrógeno (H_2), con lo que se han reportado transiciones de fase de amorfo a microcristalino con la variación en la relación H_2/SiH_4 ^[8, 15, 20, 27-29]. Sin embargo, se ha constatado que a altas diluciones de SiH_4 en hidrógeno, además de deteriorar las superficies por la erosión producida por el hidrógeno atómico, se contribuye a la degradación de las propiedades optoelectrónicas después de someter las películas a iluminación prolongada y que sólo mediante un recocido en hidrógeno es posible estabilizarlas ^[8, 15, 30-33].

Recientemente se ha observado que utilizando diclorosilano (SiH_2Cl_2), en lugar de SiH_4 como gas precursor de silicio en el sistema PECVD, se puede promover más aún el crecimiento de los nanocúmulos cristalinos, gracias a las propiedades químicas del cloro. De modo que con la variación de los parámetros en el reactor del plasma es posible lograr un mejor control de la estructura interna y la posible manipulación de las propiedades optoelectrónicas del material obtenido sin afectar la rugosidad en la

superficie de la película crecida, parámetro importante para la industria fotovoltaica. Además, y también debido a las propiedades del cloro, es posible que las películas de pm-Si:H a base de SiH_2Cl_2 sean más estables ante prolongadas e intensas radiaciones solares sin la necesidad de realizar el recocido térmico subsecuente [3, 5, 20, 19, 27, 34-37].

En la presente investigación se presenta la caracterización morfológica (rugosidad y topografía), estructural (densidad y tamaño promedio de nanocristales dentro de la matriz amorfa) y óptica (brecha óptica prohibida, E_g^{op}) de muestras de películas delgadas de pm-Si:H depositadas por PECVD usando SiH_2Cl_2 como gas precursor de Si, cada una a distinta dilución de hidrógeno (D_H) y a dos presiones distintas de trabajo. Se realizó un análisis químico a cada muestra (composición atómica por XPS y densidad y tipos de enlaces por FTIR) para discutir e interpretar las diferencias observadas en las caracterizaciones debidas a las distintas condiciones de crecimiento. Posteriormente las muestras se sometieron a una prolongada exposición de radiación equivalente a la del sol para de esta forma medir las variaciones en la fotoconductividad. También se realizaron mediciones de conductividad en oscuridad en diferentes tiempos para obtener las diferencias en sus propiedades electrónicas (una estimación del producto movilidad-tiempo de vida y de la longitud de difusión de los portadores minoritarios) y con ello se determinó el grado de pasivación y estabilidad de cada estructura en base a la composición y comportamiento químico.

La estructura del trabajo es la siguiente. En la sección de marco teórico se dan las bases teóricas en las cuales nos apoyamos para dar una explicación razonable y sostenible del propósito del presente estudio. Después en la sección de técnicas de caracterización y montaje experimentales se dan las condiciones y características experimentales empleadas para el análisis. Posteriormente se muestran e interpretan los resultados en la sección de resultados y discusión. Por último, se dan las conclusiones de la investigación y se proponen algunos trabajos futuros para concretar un mejor estudio al respecto. Es importante destacar lo novedoso del trabajo ya que no se encuentra en la literatura un vínculo directo, como pretende resaltar este trabajo, entre la microestructura, la composición química y la fotodegradación de estos materiales obtenidos a partir del diclorosilano como gas precursor del silicio.

Hipótesis:

- A diferentes condiciones de crecimiento, como presión de la cámara de reacción y dilución de hidrógeno en el sistema PECVD, es posible obtener materiales de películas delgadas de p m-Si:H, con distinta morfología, estructura interna y propiedades optoelectrónicas.
- Conociendo las propiedades estructurales de cada muestra analizada y basados en las condiciones de crecimiento como variables intensivas del sistema PECVD, puede ser posible reproducirlas en cualquier reactor bien calibrado, de modo que se puedan obtener películas delgadas de pm-Si:H con las propiedades optoelectrónicas necesarias.
- Mediante el análisis de la composición química de las muestras de pm-Si:H es posible inferir una explicación a las diferencias en las propiedades optoelectrónicas.
- El pm-Si:H crecido a partir del diclorosilano, en comparación con el crecido a partir del silano, puede presentar una mayor estabilidad en la fotoconductividad cuando es sometido a tiempos prolongados bajo radiación solar, con lo que es posible contribuir en la solución del problema de fotodegradación que tienen las celdas solares actuales.
- Es posible obtener películas delgadas a base de pm-Si:H clorado que mantengan una brecha óptica prohibida (o *Gap óptico efectivo*) y un coeficiente de absorción parecidos al del a-Si:H, pero con propiedades de transporte como la del c-Si y que el material presente una menor fotodegradación ante radiación solar.

Objetivo General:

Realizar un análisis de cómo se ve afectada la fotoconductividad y conductividad en oscuro por la composición química y la estructura interna de películas delgadas de pm-Si:H depositadas por PECVD a diferentes diluciones de hidrógeno, $H_2/(SiH_2Cl_2+H_2)$, (de 83.3, 90.9, 93.8 y 95.2) y a dos diferentes presiones de la cámara (250 y 500 m Torr). El análisis se realizará sometiendo las muestras a prolongados tiempos de exposición a una radiación parecida a la del sol.

Objetivos específicos:

- Analizar la influencia de las 4 diluciones de hidrógeno para las dos presiones mencionada, parámetros de crecimiento del sistema PECVD y la influencia de la composición química sobre las propiedades morfológicas superficiales y nanoestructurales de las películas delgadas de pm-Si:H, en términos de rugosidad RMS y topografía, fracción volumétrica cristalina y tamaño promedio de nanocristal, respectivamente.
- Determinar la influencia de las propiedades estructurales sobre el *Gap* óptico efectivo.
- Realizar un análisis del comportamiento de conductividad oscura y fotoconductividad del material, con exposición de las muestras a radiación parecida a la del sol sobre la superficie terrestre ($\sim 100 \text{ mW/cm}^2$) durante $\sim 15,000$ min y a temperatura controlada, en función de la estructura interna y la composición química.
- Determinar la influencia de la estructura interna y la composición química de las muestras sobre el nivel de fotoestabilidad, asociada a la fotosensibilidad y al grado de pasivación del material y su vínculo con la longitud de difusión de los portadores fotogenerados.

1. MARCO TEÓRICO

El propósito principal de estudiar las propiedades optoelectrónicas y químico-estructurales de las películas delgadas de $\mu\text{-Si:H}$ es, en particular, para poder promover su utilización en la fabricación de celdas solares. Para lo cual es necesario entender las condiciones y características físicas y químicas que debe cumplir este material en dicha implementación. Cabe señalar que la investigación es exclusivamente a la aplicación del material y no al funcionamiento de un dispositivo, por lo cual las características de los dispositivos fotovoltaicos se omiten en el presente trabajo.

1.1 Características de materiales fotovoltaicos.

A grandes rasgos, un dispositivo fotovoltaico es aquel que cuando es expuesto a radiación solar, que es absorbida por el material del cual está conformado, es capaz de transformar la energía de los fotones en potencia eléctrica, es decir, la generación de una corriente eléctrica y una diferencia de potencial bajo iluminación. Todo material semiconductor con condiciones optoelectrónicas apropiadas (coeficiente de absorción, ancho de banda prohibida) es capaz de exhibir propiedades para aplicaciones fotovoltaicas. Sin embargo, pocos son los materiales semiconductores capaces de lograr que haya transformación de radiación solar a energía eléctrica con alta eficiencia para poder ser considerados de interés en aplicaciones prácticas (del orden de 20%), a bajo costo y con gran estabilidad bajo su propia operación.

Las características más importantes de un material semiconductor para poderlo implementar en las celdas solares de alta eficiencia, se pueden resumir en 5 puntos ^[38].

1. La brecha de energía prohibida del material absorbente, E_g (o *Gap*): Debe ser suficientemente pequeño para permitir la máxima absorción de radiación solar y suficientemente grande para minimizar la densidad de corriente inversa de saturación del dispositivo (parámetro del dispositivo).
2. Longitud de difusión de portadores minoritarios: Debe ser tan grande como sea posible para garantizar que los portadores excitados por la luz se difundan en el material y sean colectados antes de que se recombinen con portadores de signo opuesto.

3. Estabilidad del material expuesto a la radiación solar por tiempos prolongados: El material debe garantizar una gran estabilidad para que la eficiencia del dispositivo no disminuya en su propia operación.
4. Calidad de las uniones: Debe ser excelente ya que las interfaces en las uniones de la estructura del dispositivo fotovoltaico determinan la calidad de los procesos de transporte en esas uniones y el factor de idealidad (parámetros del dispositivo).
5. Contribución a las resistencias del dispositivo: Dado que un buen dispositivo se modela con una resistencia en serie (R_s) casi nula y otra en paralelo (R_p) casi infinita, para ser lo más parecido a un dispositivo ideal, es necesario controlar y optimizar las contribuciones del material. Por ejemplo, las resistencias intrínsecas del propio semiconductor en bulto, intrínseco y/o dopado, y las de contacto con él para formar el circuito, contribuyen al incremento de R_s . Mientras que los defectos estructurales y otros pueden reducir R_p .

Pocos son los materiales que han mostrado una eficiencia solar por encima del 10% ^[38], como son: silicio, arseniuro de galio, fosfuro de indio, telururo de cadmio, entre otros. De éstos, el más versátil es el silicio, que se puede utilizar para producir celdas solares eficientes en distintas fases.

Conociendo lo anterior, es importante señalar que la presente investigación sólo tratará de analizar mediciones y resultados experimentales enfocados a cubrir las primeras tres características de materiales fotovoltaicos y sólo se hará para el silicio.

1.1.1 El silicio como material fotovoltaico.

Actualmente la tecnología del silicio está ampliamente desarrollada y ha dominado la industria electrónica en aplicaciones de dispositivos semiconductores. Esto se debe en gran parte a que es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, estable (térmica y mecánicamente), no tóxico y con la posibilidad de purificarlo (o impurificarlo) de manera controlada. Además, materiales como el dióxido de silicio (SiO_2) y el nitruro de silicio (Si_3N_4) pasivan naturalmente la superficie del silicio, son excelentes dieléctricos y sirven como barrera de difusión. A pesar de no ser un semiconductor de *Gap* directo, el silicio tiene un *Gap* cercano al óptimo para aplicaciones fotovoltaicas solares y gran versatilidad, ya que se puede utilizar en forma

cristalina, policristalina o amorfa. Todas estas características llevan a que el silicio sea el material fotovoltaico dominante en aplicaciones de celdas solares ^[38-39].

Para lograr entender a plenitud las 5 características necesarias que debiera cumplir un semiconductor para aplicaciones fotovoltaicas, es importante entender primero las propiedades ópticas y electrónicas de estos materiales y de este modo comprender las propiedades que caracterizan al silicio, así como sus limitaciones.

1.2 Estructura básica

Para un entendimiento fundamental de las propiedades ópticas y electrónicas (entre otras) del silicio, y en general de los semiconductores, se requiere un conocimiento del tipo de su estructura o arreglo atómico.

La unión o disposición de los átomos en la naturaleza puede producirse de maneras diferentes y dependiendo de las condiciones de simetría y de energía, la disposición de los átomos puede dar lugar a diferentes estructuras cristalinas. El factor decisivo es la característica de los electrones en los orbitales atómicos de la capa más externa del átomo, llamados electrones de valencia. Para un átomo de silicio aislado con 14 electrones, 10 de ellos ocupan niveles energéticamente más profundos, con radios de orbitales mucho más pequeños que la separación interatómica en el cristal. Los cuatro electrones de valencia restantes son de enlace relativamente débil y pueden estar involucrados en las reacciones químicas. Esta característica hace que los semiconductores pertenezcan a los elementos del grupo IV de la tabla periódica, lo que significa que sus átomos tienen 4 electrones de valencia y estén rodeados a la misma distancia por otros 4 primeros vecinos y unidos a ellos por enlaces covalentes. Los enlaces covalentes son enlaces direccionales formados por la compartición de electrones de valencia, formando la configuración termodinámicamente más estable. De tal manera que gracias al mecanismo de hibridación, los 4 orbitales híbridos sp^3 de los semiconductores inorgánicos hacen que un átomo se enlace a sus 4 primeros vecinos formando una configuración tetraédrica la cual genera una red estructural tipo diamante (Figura 1.1). Las energías de enlace de los semiconductores más típicos son para Si-Si de 1.8 eV y para Ge-Ge de 1.6 eV. Por lo tanto, la energía del cristal no sólo depende de la distancia de los núcleos, sino también de su disposición geométrica o estructura cristalina ^[40].

Los átomos de silicio en estructura amorfa mantienen en gran medida la misma estructura básica tetraédrica del cristal de silicio. Sin embargo, la red de silicio amorfo (a-Si) tiene tres principales desórdenes estructurales: diferentes longitudes de enlaces, diferentes ángulos de enlaces y sitios de coordinación incompletos. La figura 1.1 esquematiza la comparación.

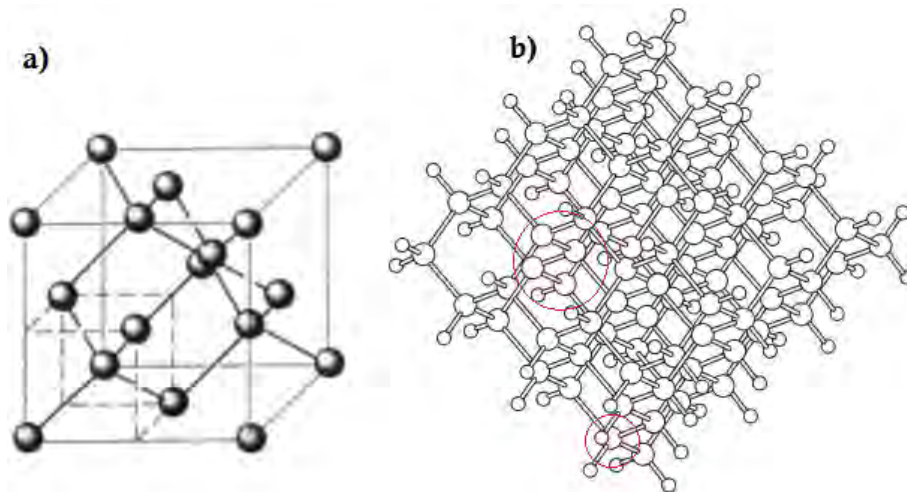


Fig. 1.1. a) Red estructural del silicio cristalino, mostrando la configuración tetraédrica y b) red del silicio amorfo, mostrando los desórdenes estructurales.

1.3 Bandas de energía y formación del *Gap*.

Al considerar dos átomos idénticos cuando están tan alejados, cada uno tiene los mismos niveles energéticos. Cuando se acercan, cada nivel de energía se desdobra separándose en dos niveles debido a las interacciones entre los átomos. Cuando N átomos aislados se acercan entre sí para formar un sólido, los orbitales de electrones de cada átomo se traslapan e interactúan entre sí formando dos grupos de niveles espacialmente separados, cada uno de N niveles de energía más cercanos. Cuando N es muy grande resulta en dos bandas de energía esencialmente continuas; la banda de valencia, llena de electrones de valencia (estados de enlace covalente) y la banda de conducción, vacía (estados de no enlace). A medida que disminuye la distancia interatómica las bandas de energía cada vez se amplían más. A una distancia específica entre los átomos, determinada por la estructura cristalina de un material semiconductor, existe una diferencia de energía entre las dos bandas. El intervalo de energía se llama la brecha de energía prohibida del semiconductor, E_g (o *Gap*).

Debido a la estructura tetraédrica de un semiconductor, su estructura de bandas es tal que a temperatura ambiente algunos electrones pueden saltar el *Gap* dando lugar a conductividad eléctrica. En los aislantes la distancia es tan grande que a temperatura ambiente no hay electrones que puedan saltar la brecha. Los valores normales de la energía de esta banda prohibida de semiconductores están dentro del rango de unas pocas décimas de electronvolts a aproximadamente 2 eV, mientras que para los aislantes estas energías son significativamente mayores. La figura 1.2 ejemplifica la formación del *Gap*.

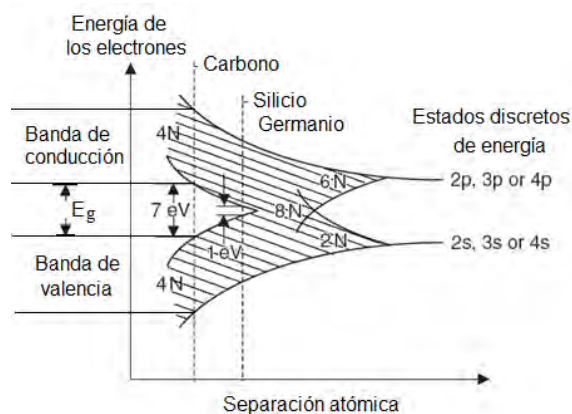


Fig. 1.2. Formación del *Gap* en semiconductores, mostrando los estados de energía para N átomos a diferentes separaciones, generando diversos rangos del *Gap* ^[41].

De este modo, la estructura cristalina de los semiconductores juega un papel importante en su conductividad ya que, a diferencia de otros materiales, las vibraciones térmicas de la red pueden romper los enlaces covalentes liberando electrones. Además cuando un electrón se convierte en un electrón de conducción, deja en la banda de valencia un hueco. Bajo estas condiciones se dice que se genera un par electrón-hueco y ambos son portadores de carga que contribuyen a la conductividad del semiconductor. Entonces, en estos materiales cuando $T = 0 \text{ K}$ no hay enlaces que se rompan, por lo cual ninguno de los niveles de energía en la banda de conducción será ocupado. En la banda de valencia, sin embargo, todos los niveles de energía disponibles están ocupados. El semiconductor es entonces un aislante y sólo aumentando la temperatura se muestra conductividad, porque entonces hay excitaciones externas y algunos electrones ocupan los niveles de energía en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Así, la generación de pares de portadores de carga sucede por acción de excitaciones externas que pueden ser de tipo eléctrico, térmico u óptico.

Para el caso de excitaciones ópticas, la interacción del material es con la radiación electromagnética con frecuencias alrededor de la luz visible. Por lo tanto, los fotones incidentes sobre un material pueden ser reflejados, absorbidos o transmitidos. El que un fotón sea absorbido o transmitido por un material depende del *Gap* del material y la energía del fotón. Lo interesante de la estructura de bandas, es que está influenciada por el grado de cristalinidad del material y, por lo tanto, materiales como vidrios o polímeros pueden ser transparentes en el estado amorfo, pero opacos en estado cristalino, o viceversa [41].

En general el rango óptico del espectro electromagnético relevante en un semiconductor se muestra en la tabla 1.1.

Rango		Longitudes de onda	Energías
Ultravioleta Profundo	DUV	< 250 nm	> 5 eV
Ultravioleta	UV	250–400 nm	3–5 eV
Visible	VIS	400–800 nm	1.6–3 eV
Infrarrojo cercano	NIR	800 nm–2 μm	0.6–1.6 eV
Infrarrojo medio	MIR	2–20 μm	60 meV–0.6 eV
Infrarrojo lejano	FIR	20–80 μm	1.6–60 meV
Región en THz	THz	> 80 μm	< 1.6 meV

Tabla 1.1. Rangos del espectro electromagnético relevantes para las propiedades ópticas de los semiconductores [42].

Donde la energía, E , y la longitud de onda del fotón λ , están relacionadas mediante $E = h\nu = hc/\lambda$, con h la constante de Planck.

Cuando un semiconductor es iluminado, si la energía del fotón incidente ($h\nu$) es igual al ancho de la brecha prohibida de energía del material, los fotones son absorbidos realizando el proceso de generación de pares electrón-hueco. Pero si la energía del fotón es mayor a E_g , además de excitar a los electrones, se genera un exceso de energía que se disipa en forma de calor. A ambos procesos se les denomina “transiciones intrínsecas” (o transiciones banda-banda). Sin embargo, cuando la energía del fotón es menor de E_g , el fotón pasa a través del material y sólo podrá ser absorbido cuando haya estados de energía permitidos en la brecha prohibida, debidos a impurezas químicas o defectos físicos. Estos procesos son llamados “transiciones extrínsecas”. De modo que los semiconductores son típicamente opacos a longitudes de ondas cortas y transparentes a longitudes de onda largas.

1.3.1 El *Gap* y la estructura cristalina del silicio.

El *Gap* del Si cristalino, c-Si (o simplemente Si), a temperatura ambiente es de 1.12 eV y reside en la región infrarroja del espectro, lo que en principio significaría que el c-Si podría absorber todos los fotones incidentes con energía mayor o igual a 1.12 eV. Sin embargo, este *Gap* es de transición indirecta, es to es , en el espacio de momentos “ $\hbar k$ ” el mínimo de la banda de conducción no coincide en el mismo momentum de la red cristalina con el máximo de la banda de valencia. La figura 1.3 muestra una comparación entre la estructura de bandas para el silicio, de *Gap* indirecto y el arseniuro de galio, semiconductor de *Gap* directo.

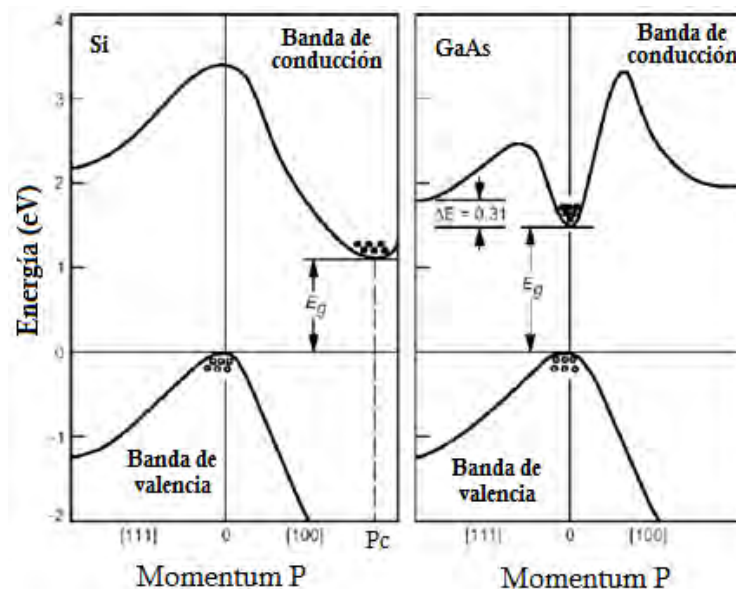


Fig. 1.3. Estructura de banda de energías para el silicio (Si), de *Gap* indirecto, y el arseniuro de galio (GaAs), de *Gap* directo ^[41].

En un semiconductor de *Gap* indirecto como el silicio, se requiere una mayor energía que $h\nu = E_g$ para la transición intrínseca, ya que es necesario un cambio en el momentum $\hbar k$ para realizar la transición indirecta hacia el mínimo de la banda de conducción. Este cambio de momentum puede ser inducido mediante vibraciones térmicas en la red, es decir, un fonón (de energía $h\nu_{fonon}$), el cual puede ser absorbido por la red desde el exterior o emitido por el fotón incidente debido a la disipación del exceso de energía ($h\nu = E_g \pm h\nu_{fonon}$), figura 1.4.

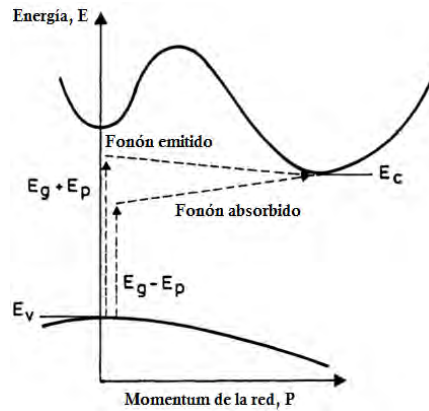


Fig. 1.4. Transición en un semiconductor de *Gap* indirecto [41].

Entonces el inicio de la absorción no coincide exactamente con E_g aunque sí se acerca a medida que $h\nu_{fonon}$ es pequeña ($< 0.1\text{ eV}$). Aunque un fonón, comparado con un fotón, tiene menor energía pero su momento $\hbar k$ es mayor. Es por esto que el proceso de absorción de luz en un semiconductor de *Gap* indirecto es de mucha menor probabilidad que para uno de *Gap* directo ya que implica dos diferentes partículas para la transición intrínseca: fotón y fonón.

1.3.2 El *Gap* y la estructura amorfa del silicio.

El Si en su fase amorfa no tiene un *Gap* definido como tal, lo que permite que sus propiedades ópticas no estén limitadas como en el caso de su fase cristalina. A diferencia del c-Si, la red de silicio amorfo (a-Si) tiene tres principales desórdenes estructurales, que también son responsables de que presente una menor movilidad de portadores en comparación con el c-Si, y éstos son: diferentes longitudes de enlaces, diferentes ángulos de enlaces y sitios de coordinación incompletos. Lo que hace interesante a un semiconductor amorfo, en comparación con los semiconductores cristalinos, es que los dos primeros desórdenes estructurales generan estados electrónicos permitidos dentro del *Gap*, llamados estados localizados, los cuales a su vez forman las llamadas colas de banda. Estos estados electrónicos se encuentran muy cerca de los estados extendidos, que son los que forman las bandas de conducción y de valencia que delimitan al *Gap* en un material cristalino. Sin embargo, los estados localizados están separados de los extendidos por los llamados extremos de movilidad, que son estados electrónicos que se encuentran en condiciones intermedias. Así, la estructura de densidad de estados en un semiconductor amorfo puede ser construida a

partir de la del cristalino, considerando la cantidad de desordenes estructurales del material. Este análisis lleva a determinar la inexistencia de un *Gap* directo o indirecto en un material amorfo, y en su lugar se puede hablar de un *Gap* de movilidad. La figura 1.5 muestra el *Gap* de movilidad, el cual está formado por estados localizados y delimitado por los extremos de movilidad y es cuantitativamente similar a una brecha prohibida de absorción óptica, o *Gap* óptico, E_g^{op} [38, 39, 43-45].

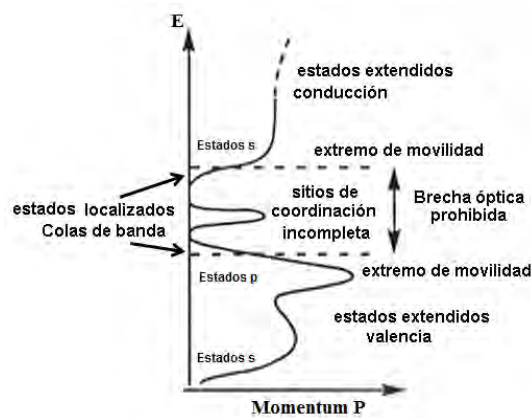


Fig. 1.5. Esquema del *Gap* de movilidad de un semiconductor amorfo [45].

El efecto del *Gap* de movilidad hace que el E_g^{op} del silicio amorfo esté desplazado a energías mayores (alrededor de 1.75 eV) en comparación con el E_g del silicio cristalino (1.12 eV), haciendo que el *Gap* óptico del a-Si resida en una zona del rango visible del espectro electromagnético [46]. Lo que podría hacer interesante al silicio amorfo para aplicaciones fotovoltaicas es que los estados localizados hacen que el material tenga un gran coeficiente de absorción óptica (α) para el máximo rango de luz incidente con $h\nu \geq E_g^{op}$. Esto significa que los fotones que penetran con $h\nu \geq E_g^{op}$ recorren muy poca distancia dentro del material antes de ser absorbidos para realizar la generación de pares electrón-hueco mediante una transición indirecta. Sin embargo, la cantidad de sitios de coordinación incompletos (comúnmente llamados enlaces sueltos o *Dangling bonds* (Db)), que es el tercer desorden estructural, es muy alta, lo que aumenta los centros de recombinación, debido a que son estados electrónicos exactamente a la mitad del E_g^{op} . Esto reduce la fotoconductividad del material e impide su uso, impidiendo así la buena estabilidad del material para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Por lo tanto, el a-Si, como tal, no puede ser usado para la fabricación de este tipo de dispositivos [38, 39, 43-45].

1.3.3 El *Gap* en materiales nanoestructurados.

A grandes rasgos, los materiales nanoestructurados son materiales formados por grupos o cúmulos de átomos con un ión molecular de diez a diez mil átomos [47]. Entonces, debido a la estructura interna distinta de una red cristalina o una red completamente amorfa, en un material nanoestructurado el *Gap* óptico se ve influenciado por efectos de confinamiento cuántico. Por lo tanto, a primer orden el *Gap* óptico efectivo para materiales nanoestructurados queda descrito por la ecuación 1.1:

$$E_g^{op} \approx E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \quad (1.1)$$

Con E_g como el *Gap* del material en bulto, R el radio promedio de los nanocúmulos y μ es la masa reducida del excitón (par electrón-hueco), dada por

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (1.2)$$

Donde m_e^* y m_h^* son las masas efectivas del electrón y hueco respectivamente, parámetros que difieren de la masa del electrón libre (o hueco), ya que considera la influencia del tipo de red cristalina. Por ejemplo, para semiconductores típicos la masa efectiva del electrón es aproximadamente del 0-100 veces menor que la masa de electrones libres [42]. De manera que el E_g^{op} de los materiales nanoestructurados no sólo está influenciado por el grado de cristalinidad del material en bulto, sino también por el tamaño promedio de los propios nanocúmulos.

Dado que los cúmulos se encuentran en un punto intermedio entre el átomo simple por un lado y el estado sólido infinitamente extendido por el otro, existen trabajos donde se realizan aproximaciones del *Gap* del silicio en función de una longitud típica, por ejemplo el radio del cúmulo, la longitud de un alambre o el radio de un disco. La figura 1.6 muestra la energía de la banda prohibida de energía vs el recíproco de la longitud para el estado sólido del silicio. El *Gap* siempre converge al valor 1.12 eV conocido del silicio [47].

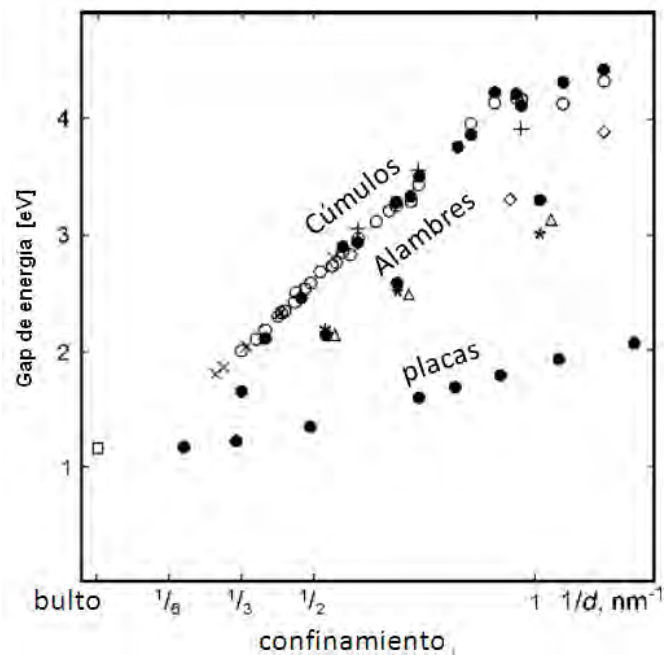


Fig. 1.6. Gráfica teórica de *Gap* vs confinamiento. Los diferentes símbolos representan los diferentes programas de cómputo usados en la simulación [47].

1.4 Coeficiente de absorción de semiconductores.

El coeficiente de absorción α , caracteriza la pérdida de fotones de luz que se propagan a lo largo de una dirección determinada en un medio. Es el cambio fraccional en la intensidad de la luz por unidad de distancia a lo largo de la dirección de propagación. El proceso de absorción se describe a partir de la mecánica cuántica por el acoplamiento de electrones y fotones. Esto permite generar modelos basados en relaciones entre α y E_g ampliamente comprobados que se apegan a las transiciones.

1.4.1 Modelos para transiciones intrínsecas.

Las transiciones intrínsecas son las que sólo relacionan a los estados extendidos, es decir, son transiciones banda-banda, y de las cuales hay directas e indirectas dependiendo el tipo de *Gap*. En transiciones directas la conservación de momento requiere de transiciones exclusivamente verticales en el diagrama de energía (E vs $\hbar k$), debido a que la longitud del vector \mathbf{k} de la luz, $k = 2\pi / \lambda$, es mucho menor que el tamaño de la zona de Brillouin $|\mathbf{k}| \leq \pi/a_0$. En la aproximación de bandas parabólicas

donde la masa efectiva es independiente de la energía, ya que si $m^* \propto \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)^{-1}$ y E tiene forma de parábola entonces la segunda derivada es constante, el coeficiente de absorción se determina por ^[42]:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1.3)$$

En las transiciones indirectas, donde además del fotón se involucra un fonón, la absorción es menos probable que la absorción directa debido a que el proceso involucra dos partículas. En este caso, el coeficiente de absorción tiene una dependencia cuadrática con la energía mediante ^[42]:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g - h\nu_{fonon})^2 \quad (1.4)$$

Sin embargo, debido a la complejidad de organización atómica, no hay alguna relación teórica para obtener el coeficiente de absorción para un material de transiciones extrínsecas, como es el silicio amorfo o nanoestructurado. Para este caso, existen diferentes técnicas empíricas para obtener dicha relación y con la cual también es posible conocer su E_g^{op} . Una de las técnicas ampliamente utilizadas es mediante el uso del modelo de Tauc ^[44, 46].

1.4.2 Modelo de Tauc para transiciones extrínsecas.

Las transiciones extrínsecas son las que involucran estados localizados y extendidos. Aunque existen trabajos que muestran modelos empíricos para materiales de transiciones extrínsecas con mejores aproximaciones entre α y E_g^{op} ^[48], el modelo de Tauc es el más ampliamente utilizado para obtener E_g^{op} en materiales amorfos. El modelo indica que para la absorción óptica extrínseca, por encima de los extremos de movilidad en la región de absorción fuerte, hay una dependencia del coeficiente de absorción de un semiconductor de transiciones extrínsecas y la energía de los fotones absorbidos en él, descrita por ^[44, 46].

$$\alpha = B \frac{(h\nu - E_g^{op})^2}{h\nu} \quad (1.5)$$

Donde α es el coeficiente de absorción del material, $h\nu$ es la energía del fotón absorbido (con h la constante de Planck (6.626069×10^{-34} Js) y ν la frecuencia del fotón). Por supuesto, E_g^{op} es la brecha óptica prohibida efectiva del semiconductor amorfo y B es una constante de proporcionalidad llamada pendiente de Tauc, que es un parámetro estructural que se relaciona con la distribución de ángulos de los enlaces presentes en el material (por ejemplo, ~ 690 (cm eV)^{-1/2} para a-Si:H).

El modelo de Tauc es ampliamente utilizado para obtener E_g^{op} de un material con estructura no cristalina. La técnica consiste en graficar $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ a partir de mediciones del coeficiente de absorción α , haciendo un barrido en un rango que abarque el rango visible de espectro electromagnético ($h\nu$ típicamente de 1 a 3 eV). Posteriormente se realiza una regresión lineal en la zona donde ambas variables son proporcionales (región lineal o de alta absorción, con $\alpha > 10^4$ cm⁻¹), de manera que el ancho de banda óptica prohibida, E_g^{op} corresponde al valor donde intercepta la recta de ajuste con el eje de energía (las abscisas de la gráfica). Ésta técnica es una buena aproximación del *Gap* óptico efectivo y es representativo para todo el material no cristalino [34, 44].

1.4.3 Espectro de absorción y longitud de penetración.

La mayoría de la absorción de fotones ocurre en una distancia de $1/\alpha$ dentro del material y a partir de la superficie de incidencia, donde $1/\alpha$ es llamada longitud de penetración. La figura 1.7 muestra el comportamiento del coeficiente de absorción α , o la longitud de penetración de los fotones, en función de la energía (o longitud de onda) de la radiación incidente, para algunos semiconductores importantes típicos utilizados en los dispositivos fotovoltaicos.

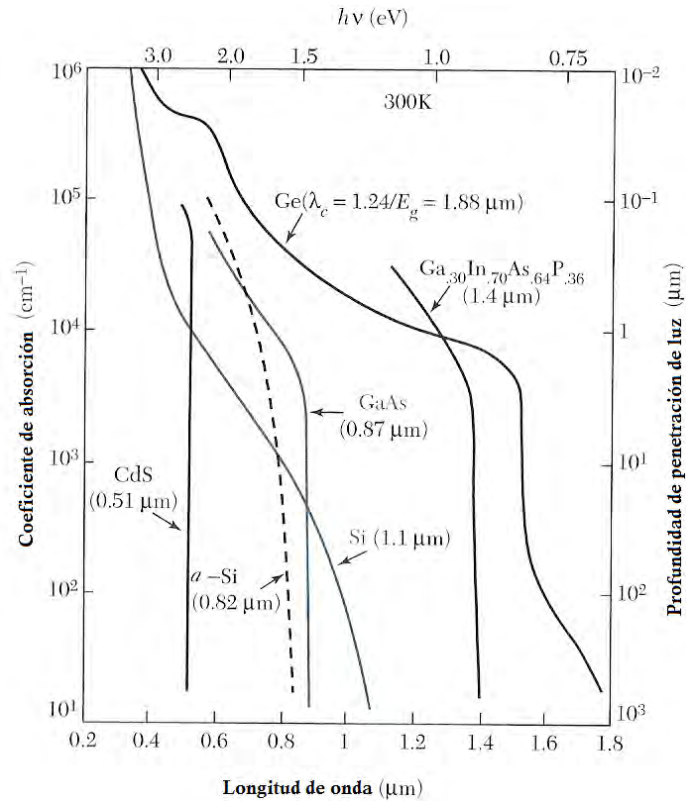


Fig. 1.7. Coeficientes de absorción óptica a temperatura ambiente para algunos semiconductores, mostrando su longitud de onda de corte entre paréntesis [41].

De la figura 1.7 es posible observar que el coeficiente de absorción inicialmente se eleva lentamente con la disminución de la longitud de onda de corte (λ_c), que es la longitud de onda umbral a partir de la cual los fotones ya no pueden ser absorbidos en el material, es decir, es la longitud de onda correspondiente a E_g o E_g^{op} , según el caso. De modo que el coeficiente de absorción de un semiconductor de cierto *Gap*, depende de la energía del fotón $h\nu$ incidente y de cuánto puede penetrar este fotón dentro del material.

De la figura 1.7 sobresale el silicio amorfo ya que sus propiedades de absorción son muy prometedoras para colectar la energía solar, como se ejemplifica a continuación. En la Figura 1.8, la gráfica superior muestra el espectro de coeficiente de absorción óptica $\alpha(h\nu)$ para el silicio amorfo y para el silicio cristalino. En la gráfica inferior se muestra el espectro de la "irradiación solar integrada"; que es la intensidad (en W/m^2) de la energía solar de fotones por encima de un umbral de energía $h\nu$ [11].

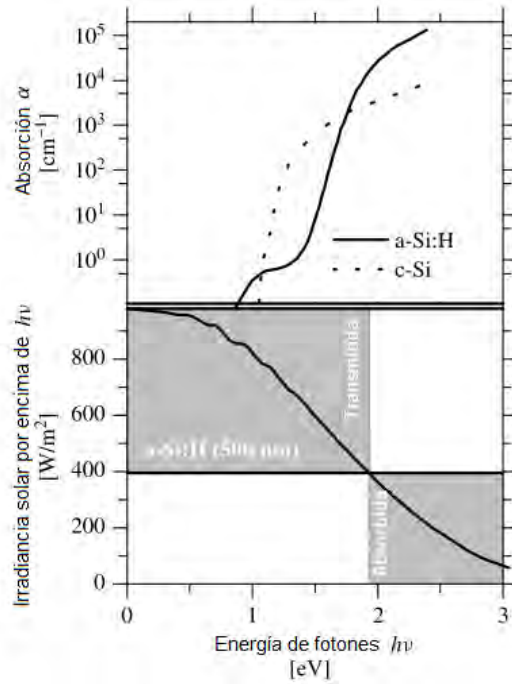


Fig. 1.8. (Gráfica superior) espectros de coeficiente de absorción óptica $\alpha(h\nu)$ como función de la energía del fotón $h\nu$ para el silicio cristalino (c-Si) y silicio amorfo hidrogenado (a-Si: H). (Gráfica inferior) Irradiación de fotones en el espectro solar con energías $h\nu$ o mayores. Una película de a-Si:H de espesor cerca de 500 nm absorbe fotones por encima de 1.9 eV; como se indica por las áreas sombreadas, esto corresponde a una irradiación absorbida de unos 390 W/m^2 [46].

El ejemplo usado en la figura 1.8 es una capa de a-Si:H con un espesor $d = 500$ nm. Tal capa absorbe esencialmente todos los fotones con energías mayores que 1.9 eV (la energía a la que $\alpha = 1/d$). Suponiendo que la reflexión de la luz solar se ha minimizado, la radiación solar por encima de 1.9 eV es de aproximadamente 420 W/m^2 la cual es absorbida por la capa (área gris con la etiqueta "absorbida"), y atravesando dicha capa hay aproximadamente 580 W/m^2 de energía transmitida. Estas energías se pueden comparar con resultados para una capa de 500 nm de c-Si, por la que sólo se absorben menos de 200 W/m^2 . Por lo tanto, para absorber la misma energía que la capa de 500 nm de a-Si:H, una capa de c-Si tiene que ser mucho más gruesa. La implicación es que se requiere mucho menos material para hacer una celda solar de a-Si que de c-Si [46]. Esto implica que a diferencia del c-Si, para el a-Si sólo se requiere del orden de $1 \mu\text{m}$ para absorber la mayor parte del espectro de radiación solar por arriba del *Gap* óptico del material [38].

1.5 Propiedades electrónicas de un semiconductor.

Muchas de las características necesarias para un material fotovoltaico tienen que ver con las propiedades electrónicas o de transporte de portadores de carga dentro de un semiconductor. En esta sección se tratarán de expresar las relaciones y propiedades específicas que son involucradas en la conducción de materiales fotovoltaicos.

1.5.1 Tiempo libre medio y movilidad de portadores de carga.

Por el hecho de recibir energía térmica, los electrones están en un movimiento constante en todas direcciones sin tener alguna posición particular en la estructura. El movimiento térmico de un electrón individual puede ser visto como una sucesión de movimientos aleatorios con colisiones con átomos de la estructura cristalina, con impurezas, etc. Este movimiento aleatorio de los electrones conduce a un desplazamiento neto igual a cero para un electrón en un periodo de tiempo suficientemente largo (siempre y cuando no esté sometido a ningún campo eléctrico externo). De modo que la distancia promedio entre colisiones es llamada recorrido libre medio, l . Por lo tanto, se define el tiempo libre medio, τ_c , como el tiempo promedio entre colisiones debido a los mecanismos de dispersión y el cual está relacionado con el recorrido libre medio, l , y la velocidad térmica promedio, v_{th} , mediante la relación 1.6:

$$\tau_c = \frac{l}{v_{th}} \quad (1.6)$$

Cuando se somete al semiconductor a un pequeño campo eléctrico \mathcal{E} el electrón experimenta una fuerza $F = -q\mathcal{E}$, de manera que es acelerado y los electrones del material adquieren una velocidad de arrastre v_n menor a v_{th} . Entonces por conservación del momento, el momento proporcionado por la acción del campo eléctrico (es decir, $-q\mathcal{E}\tau_c$) deberá ser igual al momento lineal ($m_e^*v_n$) ganado entre colisiones, por lo que se obtiene que:

$$v_n = -\left(\frac{q\tau_c}{m_e^*}\right)\mathcal{E} \quad (1.7)$$

Esta expresión afirma que la velocidad de arrastre es proporcional al campo eléctrico externo aplicado. El factor de proporcionalidad, que depende del tiempo libre medio τ_c y de la masa efectiva m_e^* , es llamado movilidad del electrón y sus unidades son $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

$$\mu_n = -\frac{q\tau_c}{m_e^*} \quad (1.8)$$

El tratamiento hecho hasta el momento para los electrones en la banda de conducción puede extrapolarse para los huecos en la banda de valencia. La movilidad es un parámetro importante en el transporte de portadores de carga ya que expresa cuantitativamente la facilidad o no de movimiento de los electrones frente a la acción de un campo eléctrico. Este parámetro está directamente relacionado con impurezas, defectos y desórdenes en la red, mediante el tiempo libre medio del recorrido entre colisiones (relacionado con las impurezas del semiconductor) y la masa efectiva del portador de carga (relacionado con la estructura) [42]. La tabla 1.2 muestra una lista de las movilidades a temperatura ambiente de electrones y huecos en los principales materiales semiconductores.

Tabla 1.2 Movilidades (en $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) de electrones y huecos a temperatura ambiente para algunos semiconductores [42].

	μ_e	μ_h
Si	1300	500
Ge	4500	3500
GaAs	8800	400
GaN	300	180
InSb	77 000	750
InAs	33 000	460
InP	4600	150
ZnO	230	8

Dado que para las masas efectivas de electrón y hueco se tiene que $m_e^* < m_h^*$, entonces la movilidad de los electrones resulta mayor que la de los huecos para una misma concentración de impurezas.

1.5.2 Procesos de transporte de portadores de carga.

Las densidades de corriente (corriente eléctrica por unidad de área) para la concentración de electrones n y de huecos p dentro de un semiconductor resulta de la contribución de los dos principales mecanismos de transporte de portadores de carga (arrastre y difusión). Esta contribución es si por un lado hay presencia de un campo eléctrico \mathcal{E} , en dirección x (por ejemplo), y por el otro, existiendo en el material gradientes de concentración de portadores en la misma dirección, $\frac{dn}{dx}$ y $\frac{dp}{dx}$, entonces la densidad de corriente total está dada de la siguiente manera ^[41]:

$$j_T = q(n\mu_n\mathcal{E} + D_n \frac{dn}{dx}) + q(p\mu_p\mathcal{E} - D_p \frac{dp}{dx}) \quad (1.9)$$

Donde q es el valor de la carga del electrón (1.6×10^{-19} C). Lo que significa que dentro de un semiconductor, con las condiciones dadas, la densidad de corriente total, J_T , depende de la movilidad de los portadores (μ_n y μ_p) y de su coeficiente de difusión o difusividad (D_n y D_p), respectivamente. A su vez, la difusividad para concentración de electrones y huecos está relacionada con su respectiva movilidad en el semiconductor mediante la relación 1.10, conocida como la relación de Einstein.

$$D = \left(\frac{kT}{q} \right) \mu \quad (1.10)$$

De modo que la densidad de corriente se puede expresar, para concentración de electrones y huecos, como:

$$j_T = \mu_n(qn\mathcal{E} + kT \frac{dn}{dx}) + \mu_p(qp\mathcal{E} - kT \frac{dp}{dx}) \quad (1.11)$$

Los procesos de generación-recombinación involucran variación de concentraciones de electrones y huecos. En equilibrio termodinámico, donde no existen excitaciones externas, estos procesos tienen lugar de forma simultánea, ya que el número de pares electrón-hueco generados iguala al número de pares electrón-hueco

aniquilados por recombinación, de forma que se mantiene la ley de acción de masas, $pn = n_i^2$. Cuando se rompe una situación de equilibrio, las velocidades de generación y recombinación no son iguales, causando que la concentración de un tipo de portador de carga exceda su valor de equilibrio (es decir, $pn > n_i^2$), afectando las densidades de corriente. Entonces el proceso de generación-recombinación siempre actúa cambiando las velocidades de cada proceso por separado con el propósito de querer mantener el equilibrio en la ley de acción de masas.

Una situación fuera de equilibrio se da cuando se produce una inyección de portadores minoritarios en exceso en un extremo de una barra semiconductor. Por ejemplo, cuando hay inyección de electrones por proceso de generación. Entonces la concentración de portadores minoritarios en exceso Δn es proporcional a la razón de generación G , y la constante de proporcionalidad es llamada tiempo de vida de los portadores generados, entonces se tiene que

$$\Delta n = G\tau \quad (1.12)$$

Donde τ es el tiempo de vida de los portadores generados, que es el tiempo desde su generación y hasta que suceda su recombinación. Mientras, hay un desbalance en la ley de acción de masas $p(n + \Delta n) > n_i^2$, teniendo una situación fuera del equilibrio en el material con portadores en exceso y el mecanismo que restaura el equilibrio es la recombinación. Hay varios métodos para inyectar portadores, de los cuales destaca la excitación óptica donde se irradia la muestra de semiconductor generando pares electrón-hueco.

1.6 Fotoconductividad.

La fotoconductividad es la respuesta de un material semiconductor a la inyección de portadores mediante excitación óptica. Este parámetro resulta fundamental para describir la calidad de un material fotovoltaico ya que está determinado por dos factores: las propiedades de absorción óptica del semiconductor, con la cual son creados los portadores libres, y las propiedades de transporte electrónico, con las cuales los portadores libres contribuyen a la conducción eléctrica.

En condiciones oscuras (es decir, sin inyección óptica de portadores minoritarios) un semiconductor típico contiene electrones y huecos libres, lo cual debe obedecer la ley de Ohm ($j = \sigma \varepsilon$). Entonces de la relación 1.11 es posible definir la conductividad en oscuro, debida a ambos tipos de portadores de carga, como.

$$\sigma_o = q(n_o \mu_{no} + p_o \mu_{po}) \quad (1.13)$$

En condiciones de iluminación, con fotones cuyas energías sean iguales o superiores al *Gap* del semiconductor, la radiación es absorbida y ocurre una generación de portadores en exceso que desequilibra la concentración de portadores que existía en condiciones de oscuridad, de manera que la conductividad se incrementa por la fotoconductividad $\Delta\sigma$, de modo que la conductividad total, designada por σ_p , queda.

$$\sigma_p = \sigma_o + \Delta\sigma \quad (1.14)$$

De manera que si se tiene una muestra semiconductor sometida a un campo eléctrico, ε , la corriente generada de la ley de Ohm queda;

$$I_T = A(\sigma_o + \Delta\sigma)\varepsilon = I_o + \Delta I \quad (1.15)$$

Donde A es el área de la sección transversal que atraviesan los portadores de carga dentro del semiconductor, I_o es la corriente oscura y ΔI es la foto-corriente.

Por simplicidad, considerando el caso de un sólo tipo de portadores de carga, la conductividad en oscuro para electrones es $\sigma_o = qn_o\mu_o$ y en condiciones de luz se tiene

$$\sigma_o + \Delta\sigma = q(n_o + \Delta n)(\mu_o + \Delta\mu) \quad (1.16)$$

Donde $\Delta\sigma$ es la fotoconductividad y Δn es la densidad de portadores fotogenerados. Sin embargo, la relación 1.16 se extiende también a semiconductores polimorfos (material con inclusiones nanométricas dentro de una matriz amorfa) y para este caso, además también hay un incremento de la movilidad, $\Delta\mu$, por la foto-

excitación. Este incremento puede ser debido a la disminución de la altura de las barreras de potencial entre las zonas cristalina y la matriz amorfa y/o debido a una disminución de las zonas de carga espacial en las interfaces. De donde la fotoconductividad es ^[39]:

$$\Delta\sigma = q[\mu_o\Delta n + (n_o + \Delta n)\Delta\mu] = q[\mu_o\Delta n + n\Delta\mu] \quad (1.17)$$

Entonces es posible observar que la fotoconductividad en un material polimorfo resulta de la contribución del aumento en los portadores fotogenerados Δn y del aumento en la movilidad de los portadores en el material $\Delta\mu$.

1.6.1 Producto $\mu\tau$ y longitud de difusión de los portadores minoritarios.

Si consideramos un material poco conductor sometido a altos niveles de inyección de portadores fotogenerados ($\Delta n = G\tau$), es decir $\Delta n \gg n_o, \Delta p \gg p_o$, la fotoconductividad se puede expresar en términos de la velocidad de generación G y el tiempo de vida de los portadores fotogenerados τ , mediante:

$$\Delta\sigma \approx Gq\tau(\mu_n + \mu_p) \quad (1.18)$$

O simplemente para los portadores minoritarios fotogenerados

$$\frac{\Delta\sigma}{Gq} = \mu\tau \quad (1.19)$$

La relación 1.19 resulta muy útil para materiales fotoconductores y a que el producto “movilidad-tiempo de vida” es una medida de la sensibilidad del material para la fotoexcitación. Existe otra relación un poco más orientada a dispositivos para obtener la fotosensibilidad porcentual, la cual está dada por ^[39, 44]:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_o} \approx \mu\tau \quad (\%) \quad (1.20)$$

Además, cuando hay un gradiente de concentración cerca de la superficie del material, el coeficiente de difusión D_n , que es la facilidad con la que se difunden los portadores dentro del material en respuesta al gradiente de concentración, comienza ser considerable. De manera que la distancia promedio que recorren estos portadores dentro del material desde la superficie y hasta su recombinación, se define como la longitud de difusión de los portadores minoritarios L_{Dif} , que es uno de los parámetros eléctricos más importante para calificar un semiconductor para aplicaciones fotovoltaicas ^[49]. Entonces en términos del tiempo de vida τ , la longitud de difusión para electrones y huecos está dada por.

$$L_{Dif} = \sqrt{D\tau} = \sqrt{\frac{kT}{q}}(\mu\tau) \quad (1.21)$$

Por lo tanto, la calidad de un semiconductor para aplicarlo en celdas solares puede medirse, en parte, a través de este parámetro, L_{Dif} , definido como la distancia recorrida por el portador entre su generación y su recombinación ^[49, 50]. De manera que para una muestra de espesor W de silicio cristalino, donde L_{Dif} solo es debida al bulto, se tiene

$$L_{Dif} \approx W \quad (1.22)$$

Así por ejemplo, la longitud de difusión de los portadores minoritarios en obleas de silicio de grado electrónico es de aproximadamente 500 μm y por lo tanto las obleas se cortan aproximadamente de ese espesor ^[43, 49, 50]. Así como para silicio amorfo hidrogenado la longitud de difusión de los portadores minoritarios es reportada de aproximadamente 250 nm ^[49-51], mientras que para silicio policristalino se han reportado valores de decenas de micrómetros ^[50], todo iluminando con luz blanca del espectro visible.

Por lo tanto, la longitud de difusión de los portadores minoritarios es muy utilizada para caracterizar la calidad de los materiales fotovoltaicos antes de ser procesados en una celda solar, ya que proporciona información de la eficiencia en la energía de conversión que podría alcanzarse en una celda solar ^[49, 50]. De manera que considerando las relaciones 1.19-1.21 es notable la importancia del producto $\tau\mu$ en la determinación de L_{Dif} de portadores fotogenerados en un material fotoconductor. Por lo

cual, basta medir la fotosensibilidad de una muestra para poder estimar las propiedades electrónicas de la misma [49, 50].

1.7 Importancia del hidrógeno en materiales fotovoltaicos.

El papel de hidrógeno en la creación de diversos defectos y en la estabilización de defectos metaestables se conoce bastante bien experimental y teóricamente en c-Si, incluyendo la adaptación con fósforo o boro para pasivar los dopantes [52]. La situación es muy diferente en a-Si. A pesar de muchos esfuerzos, aún se sigue investigando una medida que indique el papel directo del hidrógeno en la producción de los defectos que dan origen al efecto Staebler-Wronski [53], que es la metaestabilidad más importante en el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) por excelencia.

En este apartado se tratará de explicar un poco sobre los efectos más importantes del hidrógeno para los propósitos de la presente investigación.

1.7.1 El silicio amorfo hidrogenado a-Si:H.

Debido a su orden atómico, el c-Si es un semiconductor que permite tener una longitud de difusión (o tiempo de vida) en el rango de $40 \mu\text{m} < L_{Dif} < 3 \text{ mm}$ (o $0.5 \mu\text{s} < \tau < 3 \text{ ms}$), lo que hace que este material tenga mejores propiedades de transporte eléctrico en comparación con a-Si [38, 39, 43, 49, 50]. El silicio amorfo tiene una densidad alta (del orden de 10^{19} cm^{-3}) de defectos de coordinación (enlaces sueltos, Db) que actúan como centros de recombinación reduciendo considerablemente el tiempo de vida y por lo tanto la longitudes de difusión. Sin embargo, los estados localizados en el a-Si permiten, a diferencia del c-Si, que sólo 1 o 2 μm de espesor sean requeridos para absorber la mayor parte del espectro solar, lo que hace que su costo de producción se vea disminuido en comparación con materiales cristalinos [38, 39]. No obstante, la gran cantidad de centros de recombinación dentro del *Gap* de este material lo inhabilitan para poder utilizarlo como material fotovoltaico ya que, entre otras cosas, no permite el dopado. Para reducir la densidad de Db en a-Si, la técnica que se usa hoy día es hidrogenar el material durante el proceso de depósito y así producir lo que llaman a-Si hidrogenado, a-Si:H. La hidrogenación de a-Si, entre otras cosas, permite que los átomos de H ayuden a saturar la mayoría de Db , permitiendo así la pasivación de l material (figura 1. 9). Por lo tanto, las superficies, bordes de grano, impurezas superficiales y profundas (donadoras y receptoras), etc. se vuelven pasivos, lo cual hace

al semiconductor más apropiado para su utilización en dispositivos fotovoltaicos [13, 39, 43-45].

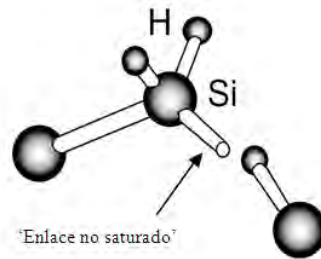


Fig. 1.9. Esquema de saturación de un *D_b* con átomos de hidrógeno que permiten pasivar al a-Si y formar a-Si:H [44].

El hidrógeno debe ser típicamente introducido como especies atómicas en los semiconductores, por ejemplo, a partir de un plasma, en la proximidad de la superficie de irradiación de iones. El hidrógeno y el silicio en a-Si:H tienen diferentes propiedades de enlace. La estructura del Si contiene una alta energía de deformación, sin embargo tiene una difusión despreciable. En contraste, el H puede difundirse dentro del material, por lo que su enlace es muy sensible a las condiciones de depósito. Conforme se realiza el crecimiento, el Si se enlaza en la red formando una estructura rígida en desequilibrio, mientras que el H tiene una estructura en equilibrio con mayor movilidad [45]. Así, una superficie de silicio bajo hidrógeno atómico exhibe una mayor cantidad de enlaces terminales de Si-H en lugar de dímeros de Si-Si [42].

1.7.2 Metaestabilidad y el efecto *Staebler-Wronski*.

La degradación del a-Si:H durante exposición prolongada de luz solar sigue siendo uno de los mayores obstáculos de la industria fotovoltaica, ya que sus propiedades electrónicas son metaestables, lo que limita la movilidad y longitud de difusión de los portadores de carga que provocan un deterioro en el material. Esto afecta la eficiencia de conversión fotovoltaica haciendo que los dispositivos fabricados con a-Si:H presente degradación en condiciones propias de operación [8-16].

El fenómeno de metaestabilidad se relaciona con las propiedades de efectos estructurales en el equilibrio, ya que un proceso de recocido es simplemente la restauración del equilibrio térmico. El equilibrio es perturbado por una excitación externa (iluminación, temperatura, carga, corriente, et c.) que induce efectos de

recombinación indeseables que pueden ser subsecuentemente eliminados mediante un recocido térmico [45]. El mayor efecto metaestable que se encontró en a-Si:H, y el cual es el más estudiado, es la creación de defectos inducidos por proceso de absorción prolongada de la luz al ocurrir e fusión de hidrógeno de la matriz de silicio a morfo y generar centros de recombinación dentro del *Gap*. Cuando el a-Si:H está expuesto a altas intensidades de radiación tales como la radiación solar, la densidad de enlaces sueltos (Db) se incrementa hasta llegar a la saturación después de un largo tiempo de exposición. Este tipo de defectos se les conoce como reversibles ya que hacen que el material regrese a su estado original. A todo este proceso metaestable fotoinducido, se le denomina fotodegradación, también conocido como efecto *Staebler-Wronski* (SW) [38, 52, 53].

Staebler y Wronski (1977) [53] observaron que en condiciones de exposición prolongada de luz solar, hay un decremento en la fotoconductividad y conductividad en oscuro de l a-Si:H (figura 1.10). Sin embargo, también observaron que con el recalentamiento de las muestras de a-Si:H a temperaturas $\sim 150^\circ \text{C}$ en ambiente de hidrógeno estos cambios son reversibles [53]. Ellos sugieren que estas observaciones son debidas al incremento reversible en la densidad de estados actuando como centros de recombinación dentro del gap óptico. Lo que hace que, del producto $\mu\tau$, el tiempo de vida de los portadores minoritarios τ disminuya considerablemente. La figura 1.10 muestra la gráfica del comportamiento de la conductividad oscura e iluminada en función del tiempo.

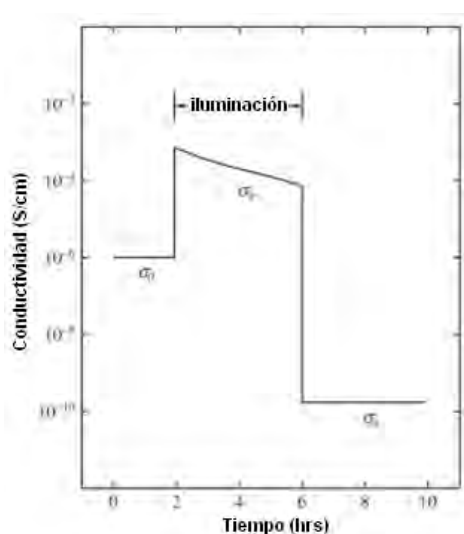


Fig. 1.10 Efecto *Staebler-Wronski*; comportamiento de la conductividad (oscura σ_0 e iluminada con radiación solar σ_p) [53].

De la relación 1.19, si la fotoconductividad ($\Delta\sigma$) está gobernada por

$$\Delta\sigma = qG\tau\mu$$

Donde para cierto material la movilidad (μ) y la velocidad de generación G son constantes, entonces la fotodegradación es causada sólo por cambios en el tiempo de vida (τ); el cual está directamente relacionado con la densidad de defectos. Este efecto ocurre incluso para energías del fotón por arriba de 1 eV, aunque el *Gap* óptico de a-Si:H sea de alrededor de 1.7 eV [38].

El proceso de creación de estos defectos es resultado del movimiento de los átomos de hidrógeno dentro del material [45]. El proceso inicia en la recombinación banda-banda no radiativa de pares electrón-hueco fotogenerados, en estados localizados de las colas de banda, correspondientes a los estados de enlace y de antienlace de los enlaces débiles Si-Si. La recombinación libera suficiente energía para romper la unión débil y generar un defecto. Cuando un enlace débil Si-Si es roto, también un enlace Si-H se rompe y el átomo de hidrógeno se mueve desde su sitio para estabilizar el enlace roto gracias a su alto rango de difusión y cuando el átomo de H se inserta, el resultado es otro enlace Si-H y un *Db* que sólo puede ser enlazado con H. Existen modelos que sugieren que los defectos ocurren mayormente en la superficie de micro poros donde hay mayor probabilidad de rompimiento de enlaces débiles y más hidrógeno para estabilizarlos [45]. Sin embargo, en el proceso de recocido los átomos de hidrógeno de la atmósfera generada saturan los enlaces sueltos generados anteriormente [13, 44, 45, 52, 53]. De manera que el *efecto Staebler-Wroski*, es la creación en exceso de defectos metaestables por la recombinación de portadores fotoexcitados, donde su densidad se correlaciona con el contenido de hidrógeno y el gap óptico del material.

1.7.3 El H en la organización estructural.

Otro efecto que se ha observado con la hidrogenación de a-Si es que ayuda a organizar la red, de modo que cuando se aumenta la dilución de hidrógeno puede modificar la estructura de la película depositada, incrementando el orden de largo alcance; por ejemplo, pasar de una película amorfa a una fase microcristalina, $\mu\text{c-Si:H}$.

Los enlaces menos estables de Si-H y Si-Si de la -Si:H son más propensos a romperse por el efecto del hidrógeno atómico. Cuando son rotos, se forman enlaces Si-Si más estables y ordenados, incrementando así el orden de largo alcance del rearrreglo de la red de Si [44, 46, 54]. La figura 1.11 es un diagrama de fase de silicio que muestra que a altas diluciones de hidrógeno la estructura a morfología puede adoptar un fase microcristalina.

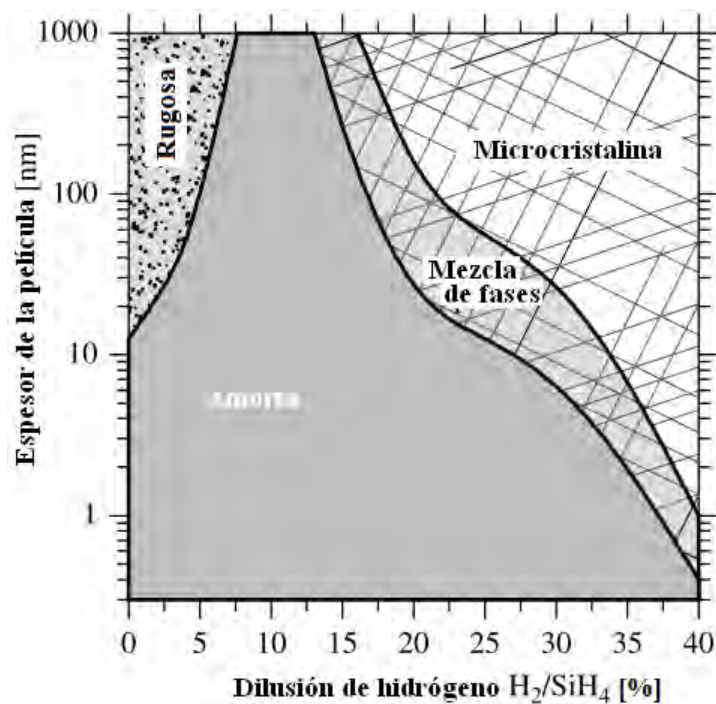


Fig. 1.11 Diagrama de fase de Si para crecimiento de películas delgadas utilizando silano (SiH_4) como gas precursor en PECVD, a una potencia RF y temperaturas fijas y usando sustrato de c-Si [46].

Es posible explicar el efecto de la dilución de hidrógeno durante el crecimiento de la siguiente manera. En el material, las configuraciones de enlaces más estables de Si-H (como los enlaces $\text{Si}_m\text{-H}_n$) y los enlaces no deformados de Si-Si son más resistentes como para ser rotos por el efecto del hidrógeno cuando penetra en la red durante el crecimiento. Entonces: (1) el hidrógeno atómico ataca la película en crecimiento, eliminando los enlaces menos estables (enlaces Si-H monohídridos y Si-Si deformados), que se encuentran en lugares energéticamente desfavorables; (2) un alto flujo de hidrógeno atómico promueve la difusividad superficial de los átomos de modo que puedan moverse a posiciones más estables de energía y obtener ya sea, enlaces

estables Si-H, con su respectivo enlace insatisfecho vecino, o reconstruirse en enlaces no deformados Si-Si que no puedan ser rotos por el hidrógeno; (3) el hidrógeno atómico se difunde en la red reestructurándola y creando cada vez una red mejor ordenada, haciendo también más estable al material ante irradiación prolongada.

El incremento de orden estructural a través de dilución de hidrógeno se ha observado en muchas técnicas de depósito, incluyendo PECVD y por supuesto, las transiciones ocurren a diferentes niveles de dilución según la técnica [46]. La transición a estructuras más organizadas en materiales de silicio hidrogenado, resultado de las diferencias en las condiciones de crecimiento, permite que el material vaya adoptando las ventajas de estabilidad de la estructura sin perder las características de la estructura amorfa. Muchos autores han establecido que los cambios estructurales juegan un papel importante en el rendimiento y en particular en la estabilidad de las celdas solares [44, 46].

1.8 El silicio polimorfo hidrogenado pm-Si:H.

Para propósitos fotovoltaicos se buscan materiales económicos con las propiedades de absorción óptica del a-Si:H y con las propiedades de transporte y estabilidad del μ c-Si:H. Este objetivo ha llevado a muchos grupos a buscar nuevas condiciones de depósito de películas delgadas de silicio empleando alta dilución de hidrógeno. Así, buscando las condiciones óptimas para el crecimiento mediante el control de dilución de hidrógeno, se comenzaron a crecer películas inhomogéneas por depósitos PECVD en condiciones de, pero sin llegar a, producir películas microcristalinas. De esta manera, bajo condiciones selectas de dilución de hidrógeno, se encontró un nuevo tipo de material formado por una estructura de conglomerados (cúmulos o *clusters*) de átomos de Si de tamaño nanométrico embebidos en una matriz amorfa. A esta nueva estructura, que mejora las propiedades electrónicas y de transporte con respecto a las del a-Si:H, C. Barrocas [18] la llamó *silicio polimorfo hidrogenado nanoestructurado*, pm-Si:H [23, 54, 55].

Se ha constatado que las películas de pm-Si:H, en comparación con a-Si:H, muestran, una alta eficiencia de dopado, mayor brecha óptica, atribuida a efectos de confinamiento cuántico, permitiendo una transición de *Gap* indirecto a *Gap* cuasi-directo y una mejor estabilidad ante exposición prolongada a la radiación solar. También se ha reportado que puede aumentar la movilidad de los huecos y disminuir la densidad de defectos, incrementando la longitud de difusión. Además, contrariamente a

las películas de silicio protocristalino (materiales producidos cerca de la cristalización), las películas de pm-Si:H se pueden hacer de espesor mucho más delgado. Todas estas mejoras optoelectrónicas, junto con el hecho de que puede ser depositado en el mismo equipo usado para crecer a-Si:H y $\mu\text{c-Si}$, hacen que el pm-Si:H sea un complemento ideal para aplicación en dispositivos fotovoltaicos [18, 21, 56].

Es bien sabido que las características estructurales del pm-Si:H, como el tamaño promedio y la densidad de los granos (nanocristales), así como su fracción cristalina, son las más involucradas en las propiedades optoelectrónicas. Sin embargo, estas características estructurales son mucho más influenciadas por la presencia del hidrógeno, que se asocia con la modificación de las redes de Si-Si (ver figura 1.12), controladas por la dilución de hidrógeno [21, 56, 57].

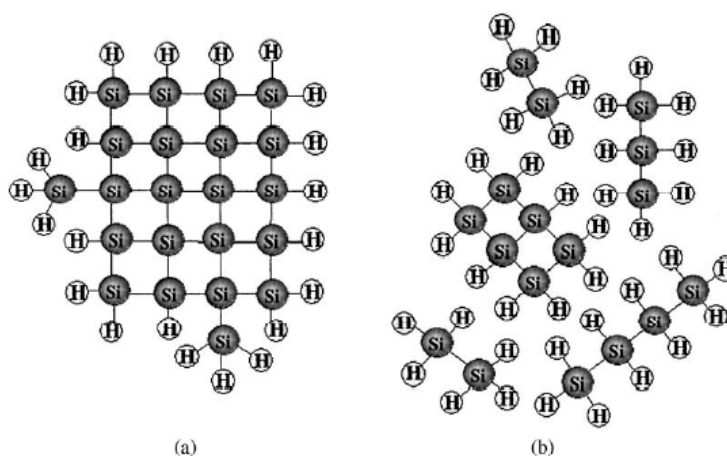


Fig. 1.12. Ilustración del cambio de tamaño de un nanocrystal en función de los enlaces con hidrógeno: a) de una matriz amorfa, b) a una película de pm-Si:H. En amorfo la superficie de los *clusters* es pasivada en su mayoría por enlaces Si-H [56].

1.8.1 PECVD en el proceso de obtención de pm-Si:H

Existen diversos métodos de sintetizar silicio en sus diferentes formas, y uno de los más satisfactorios han sido la descomposición de gas silano (SiH_4) mediante la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por plasma, PECVD [15, 18, 21, 56]. Sin plasma, el SiH_4 se descompone a alrededor de 450°C produciendo películas amorfas muy costosas y de baja calidad, ya que a estas temperaturas altas no se retiene el H. El silano, como gas pirolítico, reacciona explosivamente con aire o vapor de agua, por lo que es necesario diluirlo durante la reacción. Así, el depósito de películas hidrogenadas

realizado a bajas temperaturas requiere de una fuente de energía para disociar la molécula de silano, siendo éste el papel del plasma ^[45]. Sin embargo, en el proceso de depósito por PECVD, a pesar de constar de un reactor relativamente simple, existen variables que deben ser controladas. De entre las variables más importantes está la presión de la cámara de reacción, que influye en el camino libre medio de las colisiones de las moléculas del gas, lo que determina si las reacciones se dan en la superficie de crecimiento o en el gas. La potencia RF controla la rapidez de disociación del gas y por lo tanto la rapidez de crecimiento de la película. El flujo de gas determina el tiempo de permanencia de las especies en el reactor y la temperatura del sustrato controla las reacciones químicas y la movilidad de las especies sobre la superficie en crecimiento ^[45].

Así, la formación de películas delgadas de *pm*-Si:H resulta de la producción de partículas, cúmulos de silicio y nanocristales, en fase gaseosa dentro del plasma que inciden en la superficie de película y se incorporan en la matriz de *a*-Si:H. Por lo tanto es deseable controlar el tamaño de los *clusters* de la película, ya que este tamaño tiene influencia sobre las propiedades optoelectrónicas del material ^[18]. El aumento en la velocidad de depósito puede ser causado por un aumento en la concentración de radicales (H, H₂, SiH, SiH₂, SiH₃, etc) en la fase gaseosa. Esto se realiza aumentando la presión y la potencia RF, ya que con esto se aumenta el tiempo de residencia y proporción de estos radicales en el plasma y con ello la disminución del camino libre medio hacia el sustrato. Al mismo tiempo, en la fase gaseosa, el hidrógeno se consume en reacciones secundarias, reduciendo su ataque, lo que aumenta la velocidad de depósito propiciando el crecimiento de cristales, facilitando así la formación de *clusters* nanocristalinos. De este modo, con el aumento de la presión, el gas es más reactivo, lo que intensifica las colisiones entre radicales ^[45].

1.9 Gases precursores de silicio para PECVD.

La gran mayoría de trabajos reportados emplean silano (SiH₄) como fuente de silicio en la obtención de *pm*-Si:H. Esto, en gran medida, es por el hecho de que se descompone a energías relativamente bajas que favorecen las altas tasas de depósito, a diferencia de tetrafluoruro y tetracloruro de silicio (también precursores de Si). Sin embargo su principal desventaja, dejando a un lado su carácter pirofórico y explosivo, es que al utilizar mezclas de silano altamente diluido en hidrógeno, durante el proceso

PECVD, se contribuye a una incorporación excesiva de enlaces débiles Si-H en la película de $\mu\text{m-Si:H}$, llevando al material a la degradación de sus propiedades optoelectrónicas después de una prolongada exposición a la radiación solar. La figura 1.13 muestra la comparación en la fotosensibilidad de muestras crecidas con SiH_4 para diferentes fracciones cristalinas.

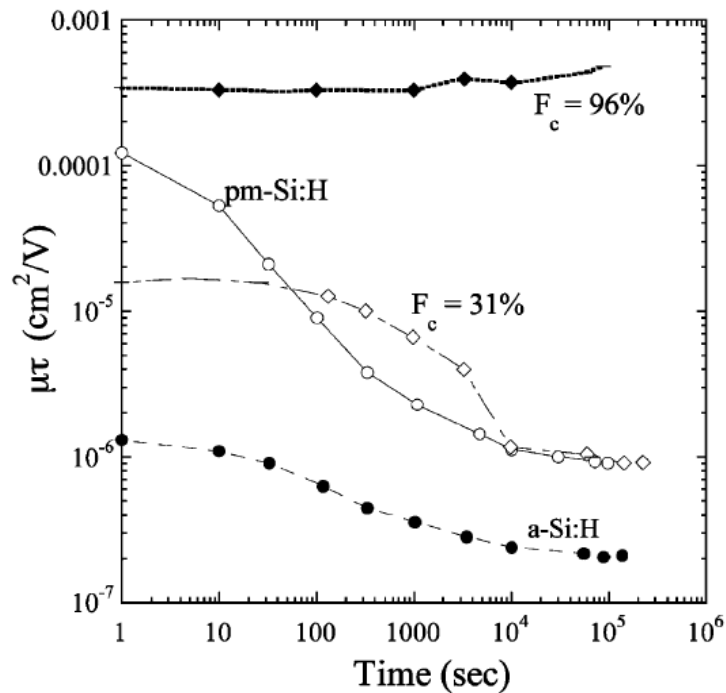


Fig. 1.13 Comparación en la sensibilidad eléctrica en muestras de a-Si:H, $\mu\text{c-Si:H}$ (a dos fracciones cristalinas, 31% y 96%) y pm-Si:H. Todo crecido con SiH_4 [18].

Debido a que la degradación sigue presente en el pm-Si:H, se han estado investigando átomos alternativos de pasivación de mayor masa y menor coeficiente de difusión que el hidrógeno, tales como deuterio, flúor y cloro [58]. En particular, gases como los silanos clorados, es decir, SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 y SiCl_4 se han utilizado en el crecimiento de películas delgadas con el objetivo de mejorar las propiedades de los materiales [37, 58]. El uso de cloro en procesos de plasma PECVD tiene algunas ventajas tales como i) mejora la cristalización en las muestras, ii) el proceso se realiza a temperaturas inferiores, y iii) hay una menor incorporación de enlaces débiles Si-H.

El hecho de utilizar compuestos clorados, como diclorosilano, (SiH_2Cl_2) o tetracloruro de silicio (SiCl_4) hace que haya una competencia entre el hidrógeno que contribuye al crecimiento de la película, y el hidrógeno que se combina con el cloro en

forma de HCl, y que se escapa en forma gaseosa sin contribuir al crecimiento. Esta reacción genera una menor incorporación de enlaces metaestables Si-H en la película crecida y que afectan las propiedades eléctricas de la misma. Sin embargo, además de ser un gas más seguro que el silano, el SiH_2Cl_2 es más fácil de descomponer que el SiCl_4 , lo que genera una mayor tasa de crecimiento con respecto a este último.

Recientemente, utilizando diclorosilano (SiH_2Cl_2) se han obtenido diferentes formaciones de silicio cristalino (de nc-Si a $\mu\text{c-Si}$) en el interior de la matriz amorfa, dependiendo de las condiciones de depósito [3, 4, 5, 34]. Se ha observado que el uso de diclorosilano como gas precursor en el proceso de PECVD favorece la obtención de enlaces Si-Cl en la superficie ya que estos enlaces son mucho más estables (4.75 eV) que los enlaces Si-H (3.4 eV) o Si-Si (2.4 eV) [59, 60]. Sin embargo, estudios más extensos sobre los efectos de la química del cloro en estos sistemas son necesarios. Por ejemplo, los límites en los que la incorporación de cloro para el proceso empieza a degradar las propiedades de las películas están aún sin explorar y es una de las principales motivaciones del estudio que se presenta en este trabajo.

2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y MONTAJE EXPERIMENTAL

A continuación se da una breve descripción de la parte experimental de la investigación. Primero se describen las diferentes técnicas de caracterización estructurales, morfológicas y ópticas utilizadas para la investigación. Posteriormente se muestran las técnicas del análisis químico empleado y al final se describe el montaje experimental que se realizó para estudiar la fotodegradación de las muestras.

2.1 Caracterizaciones Morfológicas y Estructurales.

Debido a que las muestras utilizadas en la investigación están formadas por el mismo material base, pm-Si:H, es necesario identificarlas intrínsecamente para poder diferenciarlas. Este propósito se cumple al obtener la morfología superficial y estructura interna de cada una, con la hipótesis de que estos parámetros no cambian con la radiación intensa y prolongada a la cual serán sometidas.

2.1.1 Microscopía de Fuerza Atómica, AFM.

La microscopía de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy) permite “observar” la morfología superficial. En general, un microscopio de AFM se basa en la interacción local entre una punta de prueba y la superficie de una muestra, lo cual proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial. Debido a esto, el AFM es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas. Este microscopio trabaja en diferentes modos de operación para obtener la topografía de la superficie de la muestra; como Tapping, Contacto e Imagen de Fase. También puede determinar las propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética. Básicamente, el AFM monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 10 a 60 nm que se localiza al final de un cantiléver^[61]. Las fuerzas interatómicas (fuerza de Van der Waals) entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver y simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie (figura 2.1).

Para el análisis de las muestras de pm-Si:H se utilizó la técnica de Tapping, también llamada de contacto intermitente, el cual mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie. Esencialmente, la información que

necesitaremos, además de poder visualizar la superficie con imágenes, es la rugosidad cuadrática media (RMS, *Root Mean Square*), la topografía y la distribución de alturas.

Las imágenes de AFM de este trabajo se obtuvieron en el equipo Jeol JSPM-4210 con puntas de silicio MikroMasch NSC15 de radio de curvatura < 10 nm (MikroMasch DP15/HI'RES/AIBS/15), propiedad de II Instituto de Física-UNAM. Las imágenes fueron procesadas y medidas mediante el software WinSPM Versión 4.07 (.22), © 1989–1999.



Fig. 2.1. Esquema del funcionamiento de un microscopio AFM

La morfología superficial depende de las condiciones de depósito y su control es importante, y a que las inhomogeneidades de gradan las propiedades electrónicas de l material [27, 62, 63]. Además, la gran rugosidad superficial afecta la utilización de estas películas como interfaces en dispositivos, aspecto importante en la fabricación de estructuras fotovoltaicas. La obtención de películas bajo diferentes condiciones de crecimiento puede variar la rugosidad superficial debido al aumento en la cantidad de especies que interaccionan con la superficie de crecimiento [14, 15]. Por lo tanto, es importante observar cómo se ve afectada la morfología superficial en función de los cambios en los parámetros de crecimiento utilizados en el presente trabajo.

2.1.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una herramienta que proporciona valiosa información estructural de la muestra en estudio para su identificación. Es una técnica no destructiva que se realiza directamente sobre el material, no requiere ningún tipo de preparación especial y se pueden analizar materiales en estado sólido, líquido o gaseoso.

En general, la técnica se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática sobre una muestra para examinar la luz dispersada por ella. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión de Rayleigh) y no aporta información sobre la composición o estructura de la muestra analizada. Sin embargo, una fracción muy pequeña de esta luz dispersada presenta un cambio en su frecuencia resultado de la interacción de la luz con la materia. Esta luz dispersada con frecuencias distintas a la radiación incidente es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y se conoce como dispersión Raman. De manera que las nuevas frecuencias, llamadas de Raman, son características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Los iones y átomos enlazados químicamente que conforman al material tienden a oscilar térmicamente a frecuencias características correspondientes a estados energéticos fundamentales de vibración y rotación, que dependen de la masa de las partículas que intervienen y el comportamiento dinámico de los enlaces existentes. La dispersión Raman analiza las energías de los fotones dispersados por los choques inelásticos del fotón con la molécula debido a la interacción luz-materia. El choque provoca transferencias de energía entre el fotón y la molécula, llevando a esta última a realizar transiciones de energía correspondientes a las frecuencias Raman. Lo que ocurre es que los fotones incidentes, con energías mayores a la diferencia de energías entre los estados fundamentales de vibración y rotación de las moléculas de la muestra, que logran interactuar con la molécula, la llevan transitoriamente a un nivel superior no permitido, el cual abandona rápidamente para regresar a su nivel fundamental, emitiendo un fotón cuya frecuencia dependerá del salto energético realizado por la molécula (Figura 2.2) ^[61].

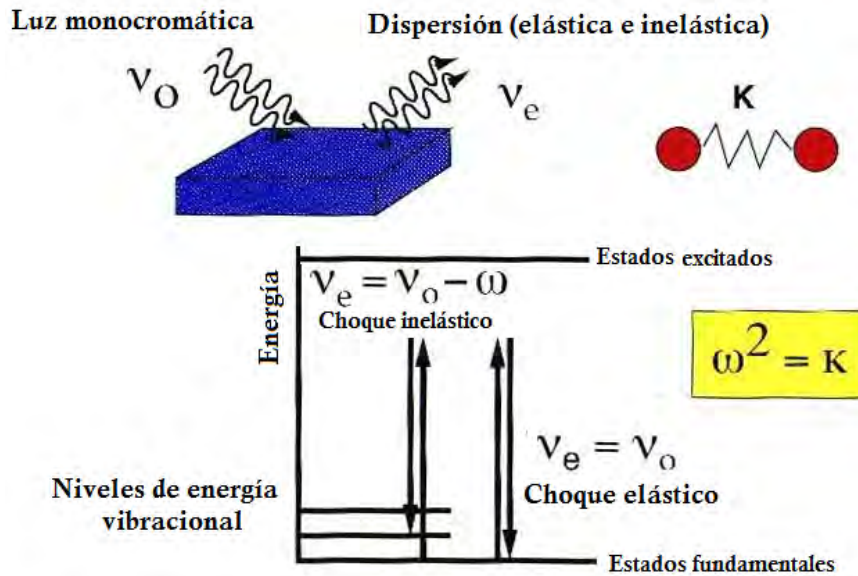


Fig. 2.2. Esquema del efecto de la espectroscopía Raman.

El equipo Raman utilizado es un T 64000 Jobin-Yvon Horiba con triple monocromador. La fuente de excitación es la línea 514.5 nm de un láser de Ar⁺ Lexcel. Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente en aire. Las muestras fueron irradiadas a una potencia de 20 mW con el láser semi-enfocado para no afectar la estructura interna. El rango de medición fue entre 400 y 600 cm⁻¹, el tiempo de integración de las mediciones fue de 1 minuto. La señal Raman se obtuvo con un detector CCD enfriado. Este equipo pertenece al Departamento de Física de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa de la ciudad de México.

Se ha reportado en la literatura que el pm-Si:H tiene mejores propiedades de transporte respecto al a-Si:H, un mayor rango de absorción en la parte visible del espectro solar, un gap óptico variable y menores efectos de degradación con luz [25]. Como estas propiedades dependen del tamaño de los nanocristales, es de primordial importancia realizar la determinación de estos tamaños, así como de la fracción cristalina de pm-Si:H, en donde la espectroscopía Raman ha sido utilizada como la principal técnica de estudio.

2.2 Caracterización óptica.

Uno de los intereses de este estudio es determinar el *Gap* óptico de cada muestra como una función de la estructura interna. Para ello, es necesario obtener el E_g^{op} en cada

muestra y describirlo como resultado de la estructura interna, lo cual lleva a que nuestra hipótesis se extiende a que este parámetro tampoco debería cambiar con la exposición prolongada a la radiación solar.

Para determinar el *Gap* óptico, E_g^{op} , que caracteriza a cada estructura de pm-Si:H en función del tamaño y densidad de los nanoclusters, se utiliza la siguiente técnica:

2.2.1 Espectrofotometría UV-Visible y obtención de E_g^{op} .

La espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis) es una técnica basada en la absorción de radiación electromagnética en el rango ultravioleta-visible ($\lambda \sim 200-1100$ nm) por parte de las moléculas de la muestra (figura 2.3). Esta absorción provoca transiciones directas de electrones desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), lo cual es muy útil para determinar el *Gap* de un semiconductor. Sin embargo, debido a la complejidad de organización atómica de un material amorfo, nanoestructurado o incluso polimorfo, se utiliza el modelo de Tauc para estimar el E_g^{op} a partir de obtener un espectro de transmitancia en el rango UV-Visible y conocer el espesor de la película estudiada.

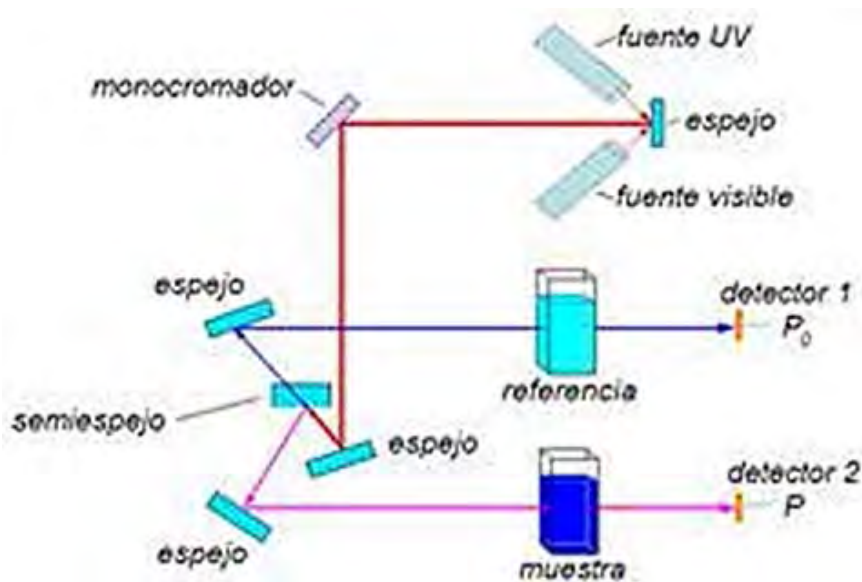


Fig. 2.3. Esquema del espectrofotómetro UV-Visible.

El espectrómetro utilizado es un JASCO V630 propiedad del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Las mediciones se hicieron en las películas

crecidas sobre sustratos de cuarzo, el cual se utilizó como referencia. El espectro obtenido con este equipo es de transmitancia T , que se describe mediante la relación:

$$\log T = \log \frac{I_T}{I_0}. \quad (2.1)$$

Donde I_0 es la intensidad de radiación incidente y I_T es la intensidad de radiación transmitida, la cual atraviesa toda la muestra absorbente de espesor d en la relación:

$$I_T = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.2)$$

De manera que es posible obtener un espectro del coeficiente de absorción, α como función de la energía incidente, utilizando la ley de Lambert-Beer que relaciona linealmente este parámetro con la absorbancia A , descrita por la relación ^[64]:

$$A \propto \alpha(h\nu)d \quad (2.3)$$

Por lo tanto, como una aproximación (pues no estamos tomando en cuenta la reflexión, ni la dispersión de la luz), el espectro del coeficiente de absorción, necesario para el uso del modelo de Tauc, queda expresado en términos de la Transmitancia o de la Absorbancia medida en el rango de energía ($h\nu$) de los fotones incidentes al material, de la siguiente manera.

$$\alpha(h\nu) \propto \frac{1}{d} \text{Log} \frac{100}{T} \quad \text{ó} \quad \alpha(h\nu) \propto \frac{A}{d} \quad (2.4)$$

Así, mediante la relación 2.4 es posible determinar el Gap del material, empleando el modelo de Tauc, $\alpha h\nu = B (h\nu - E_g)^2$. El motivo de utilizar el modelo de Tauc para nuestras muestras que no son completamente amorfas es debido a que se toma la zona de máxima absorción óptica del material, cumpliendo de esta manera una de las hipótesis más importantes del modelo. Por lo tanto, se obtiene el Gap óptico de cada muestra de p -m-Si simplemente realizando un ajuste lineal en la zona de alta

absorción del gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$, asumiendo que este ajuste intercepta al eje de las abscisas $h\nu$ en un valor cercano al gap óptico del material.

2.2.1.1 Perfilometría

Se utiliza esta técnica para conocer el espesor de las muestras, parámetro que es muy importante ya que se utiliza en varios de los modelos descritos en el Marco Teórico de este trabajo para obtener, a partir de otras mediciones, algunas características del material. La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial 2-D, basada en el movimiento de un estilote o punta. La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical del estilote golpeando la superficie haciendo un barrido lineal y manteniendo constante la fuerza de golpeo que el estilote realiza sobre la superficie de la muestra. Incluso, la realización de barridos sucesivos y paralelos puede componer los resultados para obtener un mapa tridimensional hasta con resolución nanométrica en el eje vertical. Existen numerosos estilotes diferentes para las distintas aplicaciones, con radios que van desde 50 nm a 25 μm , para la caracterización de zanjas estrechas y profundas. En particular, esta técnica la utilizamos para obtener mediciones muy precisas de los espesores de nuestras películas delgadas. Para lograrlo se cubrió una zona del sustrato antes del crecimiento de las películas, formando un escalón entre el sustrato y la película. El barrido horizontal de la punta recorre linealmente desde la zona sin película hasta la zona con depósito, atravesando el escalón, obteniendo así el tamaño del mismo. La medida del espesor se calculó a partir de una altura promedio sobre la zona de depósito tomando la distancia al sustrato como referencia y promediando las alturas obtenidas de 5 barridos en zonas diferentes atravesando siempre el escalón.

Para las mediciones se utilizó un instrumento Sloan Dektak IIA. Este aparato puede hacer mediciones verticales desde 10 nm y hasta 65 μm , y tiene una fuerza de estilote aproximadamente de 500 mN. Además cuenta con una cámara montada que permite facilitar la colocación de las muestras. El equipo es propiedad del CCADET-UNAM.

2.3 Técnicas de análisis químicos.

Para darle interpretación química a las diferencias en las propiedades ópticas y electrónicas de las muestras, realizamos un análisis de caracterizaciones químicas a cada

muestra. Con esto es posible determinar la composición química de cada material, la detección de variaciones en dicha composición en función de la profundidad respecto a la superficie, detectar estados de oxidación existente y tipos y formas de enlaces químicos. Además, con el análisis se ayudará a determinar el grado de pasivación de los nanocúmulos de cada muestra y el nivel de estabilidad de cada material ante las intensas y prolongadas radiaciones a las cuales se someterán.

2.3.1 Espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS)

Esta técnica permite realizar el análisis químico de una superficie midiendo la energía de los electrones obtenidos de ella. Se fundamenta en el efecto fotoeléctrico donde la radiación que incide sobre la superficie es tal que provoca que los electrones del material sean expulsados. El fotón incidente interacciona con el electrón de un cierto orbital atómico, con una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, ocurriendo la emisión del electrón del átomo. Cuando el electrón es arrancado de la superficie por la energía del fotón incidente $h\nu$, obtiene una energía cinética E_k que puede ser medida. De acuerdo a la Ecuación de Einstein, la energía de enlace E_B está dada por:

$$E_B = h\nu - E_k \quad (2.5)$$

Donde la energía de radiación incidente $h\nu$ es conocida ya que estos equipos usan rayos X característicos de Mg (1253.6 eV) o Al (1486 eV) como fuente de excitación. La energía de enlace E_B que se mide se asocia a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos. Las interacciones débiles entre átomos, como fuerzas de cristalización o enlace de hidrógeno, no alteran suficientemente la distribución electrónica como para que se pueda observar un cambio en la energía de enlace medida. El análisis XPS más básico de una superficie, puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He.

Para medir la energía cinética de los electrones se utiliza un analizador de energía que típicamente es el electrostático hemisférico. Este analizador consiste en dos hemisferios (Figura 2.4) por los que se aplica una diferencia de potencial entre ellos para dirigir a los electrones al detector. Típicamente se aplican 5- 25 eV para espectros

de alta resolución (región pequeña de energía) y 100-200 eV para espectros amplios. Con el detector multicanal se puede contar el número de electrones que llegan con una determinada energía cinética. Los equipos de XPS requieren de ultra alto vacío ($\sim 10^{-10}$ Torr) pues los fotoelectrones deben moverse de la muestra al detector sin dispersarse y así poder medir de manera precisa su energía cinética. Además, se debe evitar la contaminación o degradación de la muestra y a que el análisis es superficial y sólo abarca una profundidad < 1 nm.

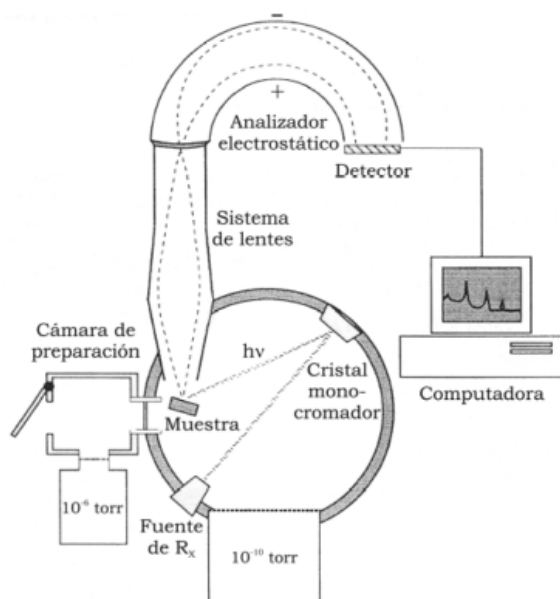


Fig. 2.4. Esquema representativo de un equipo de XPS [65].

Dado que un electrón se une al átomo por atracción con su núcleo positivo, cuanto más interno es el electrón, más fuerte será su enlace y por lo tanto la energía cinética con la que escapa es menor. Esto hace que los electrones detectados sean electrones de valencia (los menos ligados al núcleo) provenientes de las capas atómicas más externas. Además, la energía de enlace de un electrón también variará según el tipo de átomo (por la magnitud de su carga nuclear) y de los átomos en el entorno (los cuales pueden alterar las distribuciones electrónicas). Todo esto da lugar a un espectro de XPS.

En un espectro amplio de XPS se pueden observar los picos de fotoemisión que son intensos y angostos (~ 1 eV) [66]. Éstos permiten identificar los elementos presentes en la superficie ya que la posición de cada pico corresponde a un orbital específico (s, p, d, et c.) de cada elemento de la muestra. El área del pico es proporcional a la concentración del elemento correspondiente lo que permite realizar un análisis

cuantitativo. Además, el corrimiento del pico proporciona información sobre el entorno molecular, estado de oxidación, átomos enlazantes, etc. Este análisis se debe realizar mediante un espectro de alta resolución en donde se analice sólo la región entorno al pico de interés. Si se requiere conocer el perfil de concentración de una muestra, se realiza una erosión iónica de la superficie, generalmente con argón, con la cual se obtienen los espectros correspondientes a cada profundidad.

El equipo que se utilizó es de marca VGM Microtech Multilab ESCA 2000, propiedad del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. El equipo requiere de un software como el “*Spectral Data Processor (SPD)*” para realizar el análisis de espectros de XPS (identificación y deconvolución de picos, cuantificación, etc.). Por lo tanto, se determinarán de cada muestra de pm-Si:H los espectros de alta resolución para Si, Cl y O y con ello se determinará el porcentaje de composición química de cada material para varias profundidades de erosión, obteniendo un perfil de composición atómica. Además se determinará el grado de oxidación de las muestras, mediante los estados de oxidación existentes.

2.3.2 Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Esta técnica está basada en la interacción de la radiación infrarroja con la materia, donde la zona de interés se ubica en el infrarrojo medio ($2.5 < \lambda (\mu\text{m}) < 25$). Cuando esta radiación es absorbida por la materia provoca la vibración de los enlaces moleculares que la constituyen. Estas vibraciones corresponden a cambios energéticos producidos por transiciones entre distintos estados vibracionales y rotacionales (estiramiento, doblamiento, balanceo o respiración) de las moléculas. Esta técnica es muy sensible al tipo, concentración y configuración de los átomos enlazados en el material y por lo tanto, se utiliza para obtener información sobre la clase de enlaces presentes en el material (de tipo Si-H, Si-Cl, Si-O, y Si-Si), los cuales se relacionan con la estructura de la película y la química superficial de los nanocristales (enlaces presentes en la superficie de éstos).

El equipo utilizado es el espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) Nicolet 670 del Instituto de Investigaciones en Materiales. La luz IR procedente de la fuente luminosa se transforma, con un interferómetro de Michelson, en un interferograma (función de la distancia recorrida por el espejo móvil) que después de atravesar la muestra se convierte en un espectro (dominio de frecuencia o inverso de la

distancia) mediante una operación matemática denominada Transformación de Fourier (FT). Las muestras utilizadas fueron las películas de pm-Si:H depositadas sobre sustrato de Silicio de alta resistividad. Los espectros obtenidos son de transmisión infrarroja en el intervalo de 400-4000 cm^{-1} . Antes de colocar la muestra primero se obtienen los espectros de referencia de los sustratos para sustraer su contribución y así obtener la información correspondiente únicamente a la película de pm-Si:H depositada.

Los modos de vibración de los diferentes enlaces Si-H se presentan a números de onda específicos, y los corrimientos de estas bandas están íntimamente relacionados con la formación de nanoestructuras [35, 56]. La tabla 2.1 muestra algunos modos de vibración fundamentales, para enlaces Si-Si, Si-Cl, Si-O, y Si-H.

Enlace	Modos vibracionales	Número de onda (IR) [cm^{-1}]
Si-Si	Respiración	460
Si-Cl	Estiramiento	584
Si_mH_n	Doblamiento	600-750
Si-O	Doblamiento	810
Si-O	Estiramiento	1000-1300
Si-H	Estiramiento	2000 - 2100

Tabla 2.1. Modos de vibración fundamentales de algunos enlaces con silicio [34, 67-70].

Algunos autores han reportado la presencia de nanocristales y nanocúmulos en la matriz de a-Si:H cuando el espectro muestra corrimientos a bajas frecuencias en la banda de 630 cm^{-1} [68]. También se ha reportado que para el silicio polimorfo, la banda correspondiente al modo de vibración de estiramiento de los enlaces Si-H presenta bandas en: 2000 cm^{-1} , y 2090 cm^{-1} . La primera se atribuye a enlaces Si-H aislados, sugiriendo una matriz de a-Si:H [68], mientras que la banda asociada a 2090 cm^{-1} indica una mayor fracción de huecos o superficies internas en el pm-Si [68-69].

2.4 Dispositivo para medir la fotoconductividad y conductividad oscura.

Uno de los principales objetivos de la presente investigación radica en determinar el grado de foto-degradación de las películas de Igadas de pm-Si:H

depositadas usando di clorosilano como gas precursor. Esto se realiza utilizando el efecto Staebler-Wronski, es decir, observar el decaimiento de la fotoconductividad mientras la muestra se somete a iluminación prolongada [12, 71]. Para ello primero es necesario acoplar las condiciones de medición de conductividad (o conductividad en oscuro, σ_o) de cada muestra y el método más común es utilizar la ley de Ohm para obtener este parámetro a partir de la resistividad específica ρ mediante la técnica de dos puntas.

2.4.1 Técnica de 2 puntas

Para emplear la técnica de dos puntas es necesario realizar sobre el material el depósito de electrodos conductores con geometría bien definida, ya que la ley de Ohm permite obtener la conductividad a partir de la resistividad específica conociendo el espesor de la muestra y las dimensiones de los contactos óhmicos que serán depositados en las muestras, procurando garantizar un buen contacto óhmico en la unión de conductores y semiconductores. De esta manera se obtendrán las curvas de corriente en función del voltaje aplicado, I_D - V mediante la relación: [41]

$$\frac{1}{\sigma_0} = \rho = R \frac{Wd}{L} = \frac{V}{I_D} \frac{Wd}{L} \quad (2.6)$$

Donde V es el voltaje aplicado en tre electrodos, I_D es la corriente en condiciones oscuras, W es el ancho de los electrodos, L la separación y d el espesor de la película de pm-Si:H.

Esta técnica, aunque simple, resulta inexacta para muestras poco resistivas (materiales conductores cuya resistividad es del orden de $10^{-8} \Omega\text{m}$), ya que permite la generación de resistencias parásitas. De modo que la resistencia total de la técnica de 2 puntas para estos materiales está dada por [41]

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_c + 2R_{sp} + R_s \quad (2.7)$$

Donde R_c es la resistencia de contacto mecánico del electrodo metálico con la muestra semiconductor, R_{sp} es la resistencia dispersada encontrada por la corriente cuando

fluye del electrodo metálico a la muestra semiconductor y R_s es la resistencia propia del semiconductor. Sin embargo, el efecto de las resistencias parásitas puede ser despreciable si la sección transversal del espécimen es relativamente uniforme (depósito de contactos con geometrías bien específicas y espesor de la película uniforme). Por lo que se puede decir que esta técnica es óptima para materiales con alta resistividad, ya que R_c y R_{sp} serán despreciables en presencia de R_s . En nuestro caso las películas delgadas de p-m-Si:H son basadas en silicio, cuya resistividad es de aproximadamente $4 \times 10^5 \Omega \text{cm}$, haciendo que las muestras sean muy resistivas y la técnica sea confiable.

Dado que las muestras son de material semiconductor fotoconductor, las mediciones se deben realizar con un mínimo de ruido eléctrico, térmico y óptico. Por lo cual, las restricciones en las medidas son: la corriente debe permanecer suficientemente baja para prevenir el calentamiento de la muestra, el voltímetro debe tener una alta impedancia de entrada (10^{14} ohms), las mediciones deberán ser hechas en oscuridad con los equipos suficientemente lejos o aislados de los contactos depositados. Para cumplir lo anterior se fabricó una cámara basada en una jaula de Faraday [72], de modo que se puedan realizar mediciones de corriente oscura muy pequeñas sin interferencia o ruido eléctrico externo. Llevando a cabo todas estas condiciones es posible utilizar la técnica de dos puntas para obtener σ_o en nuestras muestras apropiadamente. La figura 2.5 es una fotografía mostrando el sistema descrito desde su exterior junto al arreglo de fuente de voltaje y electrómetros utilizados para las mediciones.



Fig. 2.5. Fotografía mostrando por fuera el sistema fabricado en base a jaula de Faraday.

La preparación de las muestras para realizar las mediciones eléctricas consiste en la evaporación de electrodos de plata (99.9% de pureza), con una evaporadora típica propiedad del Instituto de Física. Para ello fue necesario construir mascarillas de metal con orificios con las dimensiones requeridas y de ese modo evaporar la plata con las muestras descubiertas en las zonas deseadas. Los depósitos se realizaron sobre cada una de las muestras crecidas sobre su sustrato (material altamente resistivo) con el fin de asegurar que la conducción sea debida únicamente a la película de p-m-Si:H. Las dimensiones de los electrodos son de 1 mm de ancho y de separación y 5 mm de largo (figura 2.6-a). Para formar los contactos óhmicos fijos, las muestras se adhieren a vidrios portaobjeto y en cada electrodo se unen extremos de alambres de cobre pegados con pintura de plata (figura 2.6-b), manteniendo libre el área entre electrodos.

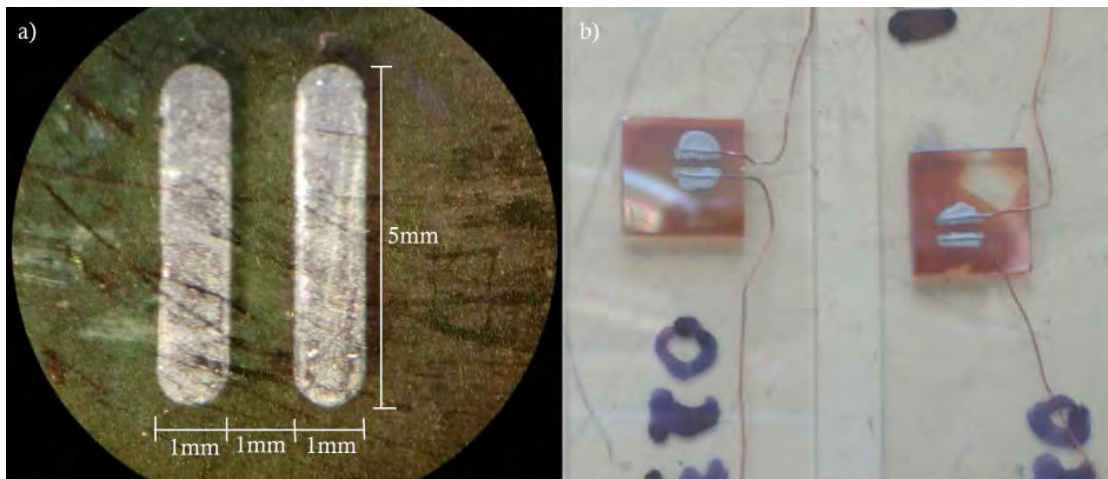


Fig. 2.6. a) Dimensiones de los electrodos evaporados sobre las películas delgadas de p-m-Si:H, vista en microscopio. b) Porta objetos con las muestras adheridas mostrando los electrodos unidos a alambres para formar los contactos óhmicos.

Con el propósito de garantizar un buen contacto óhmico estable mientras se manipulan las muestras, cada alambre de cobre se fijó con resina epóxica a los portaobjetos, de manera que los alambres se puedan mover libremente y poder conectarlos a las mordazas del circuito sin correr el riesgo de que se despeguen de la pintura de plata. De esta forma también el área de la muestra es tudiada entre los electrodos queda en capsulada evitando el contacto con el ambiente y sus posibles procesos de oxidación posteriores a la irradiación. Es importante resaltar que esta resina es suficientemente transparente para dejar pasar la mayoría del espectro de emisión de

la fuente de luz utilizada de la misma manera que ocurre en condiciones reales cuando una estructura fotovoltaica está encapsulada.

Tanto las mediciones de corriente oscura como de fotocorrientes se realizan dentro de la cámara y sobre una base metálica construida para poder conectar los alambres de las muestras a las mordazas del circuito (figura 2.7. b). La diferencia radica en que para medir la fotocorriente desde afuera de la cámara se encienden la lámpara y el ventilador que mantiene baja la temperatura al interior ($\sim 34^\circ$ dentro del cono de luz). La misma base metálica de las muestras tiene por encima un soporte con terminación en teflón para conectar la lámpara. El soporte está diseñado de modo que la lámpara apunte hacia la muestra a una distancia y un ángulo controlados dentro del cono de luminosidad, de manera que sea posible determinar la intensidad luminosa de la lámpara en ese punto y convertirla en densidad de energía solar equivalente. La base metálica es un disipador de temperatura con un orificio para colocar un termopar, de modo que la punta se coloque en contacto térmico con la muestra dentro del cono de luz. De esta manera es posible ir supervisando, desde fuera de la cámara, la temperatura durante el tiempo que dura la medición. Con la ayuda de l ventilador es posible disminuir la temperatura en la muestra, parámetro que podría influir en las mediciones. La figura 2.7 permite ver el arreglo explicado mediante fotografías.

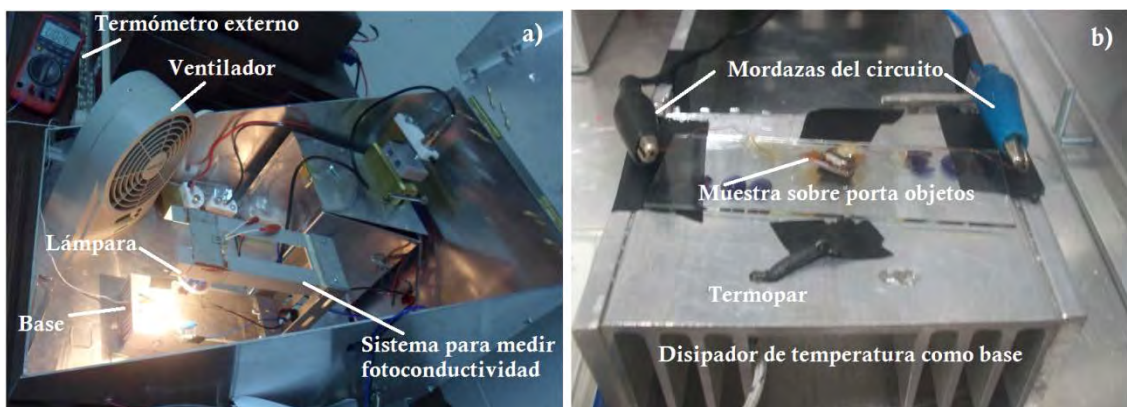


Fig. 2.7. a) Arreglo dentro de la cámara (jaula de Faraday) para medir la fotocorriente a temperatura controlada, b) Conexión de la muestra al circuito por mordazas.

Para calibrar la lámpara fue necesario utilizar una celda solar conectada a un amperímetro con área expuesta de 1 cm^2 . Se realizaron mediciones de luz solar exponiendo la celda frente al sol por varios instantes de entre las 11 y 12 hrs de los días

del 19 al 24 de marzo del 2013 y se obtuvo el valor promedio de la corriente leída. Posteriormente se colocó la celda en la posición de las muestras frente a la lámpara por alrededor de medio minuto y repitiendo esto en varios momentos para garantizar que no haya variaciones en las lecturas. Por último, suponiendo que la celda tiene un comportamiento lineal, mediante regla de tres se obtuvo la lectura de 94.27 ± 2.01 mWatt.

2.4.2 Medición de corriente oscura y fotocorriente.

Dado que de la ley de Ohm (relación 2.6.) se puede obtener la conductividad de las muestras a partir de su resistividad específica, una vez conociendo el espesor de la muestra y las dimensiones de los contactos óhmicos depositados, entonces es posible obtener mediciones de corriente. En condiciones oscuras (con la cámara cerrada y la lámpara apagada), controlando la temperatura y aplicando un potencial fijo entre las terminales de los electrodos, al medir la corriente oscura de las películas se obtiene el comportamiento de la conductividad en oscuro en función del tiempo. Dado que la corriente es el único parámetro que está en función del tiempo, la relación 2.8 describe la conductividad en oscuro en función del tiempo (obtenida en $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) para las muestras con las dimensiones es tablecidas de los electrodos con Wd el área de la sección transversal expresada en cm^2 .

$$\sigma_0(t) = I_D(t) \frac{1}{V} \frac{L}{Wd} \quad (2.8)$$

Para medir fotocorriente en condiciones de iluminación controlada se utiliza una lámpara de halógeno (OSRAM, 64627HLX^[73]) que emite en el espectro visible y la iluminación utilizada simula las condiciones del sol en la atmósfera (a intensidad de 94 mW/cm^2 y de espectro AM 1.5¹). Las mediciones iluminadas se realizaron durante tiempos prolongados de exposición continua, alrededor de 250 hrs (15000 min), a una potencia de alimentación fija en la lámpara, ya que es posible regular la potencia luminosa dado que la lámpara se conecta a una fuente variable de alimentación de alto amperaje^[74].

¹ Espectro de radiación solar en la atmósfera de la tierra.

Para realizar las mediciones eléctricas fue necesario automatizar los equipos de medición, como las fuentes y los electrómetros. Esto se realizó mediante un programa hecho en el software Lab-View, permitiendo la comunicación de los dispositivos con la terminal mediante una tarjeta GPIB. El programa que se diseñó controla a voluntad del usuario los parámetros de la medición, como la cantidad de mediciones que se quiere, el tiempo en tre cada una (en minutos) y el valor del voltaje que aplica la fuente a los electrodos de la muestra (en Volts). De modo que el programa proporciona, en una tabla de valores y en una gráfica en tiempo real, las medidas de corriente en función del tiempo, en amperes y minutos, respectivamente.

La figura 2.8 muestra una imagen obtenida del uso del programa elaborado en Lab-View donde se observa el comportamiento de la corriente oscura (cuando la lámpara está apagada) y fotocorriente en función del tiempo (con la lámpara encendida). Cabe señalar que para todas las mediciones la temperatura en condiciones de corriente oscura se mantuvo alrededor de 22°C, mientras que en fotocorriente alcanzó valores de hasta 34°C, mantenida con el ventilador encendido.

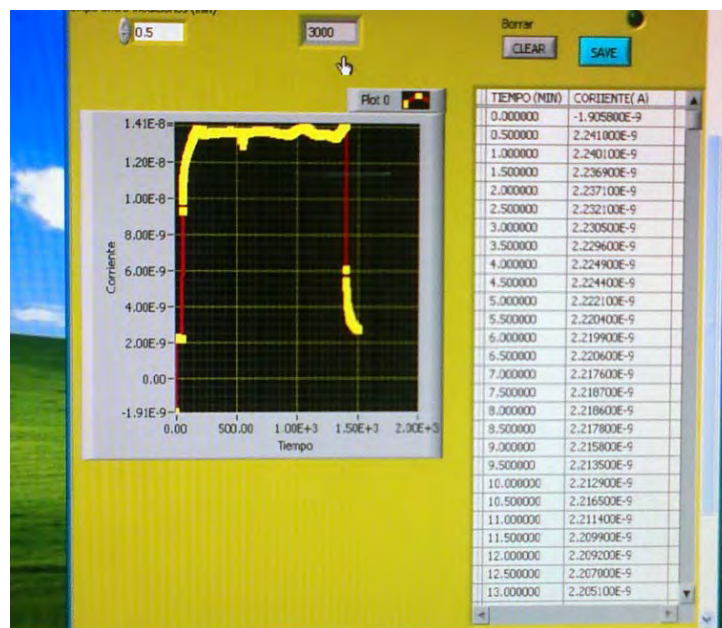


Fig. 2.8. Imagen del programa en Lab-View mostrando la medición de corriente oscura (inicio y final de la gráfica) y fotocorriente en función del tiempo.

2.4.3 Determinación de fotosensibilidad y su relación con la longitud de difusión.

Para determinar las capacidades de fotoestabilidad de las muestras es necesario obtener el comportamiento de la fotosensibilidad de las mismas en función de los parámetros estructurales y el comportamiento químico de cada una.

Dado que la expresión 1.20 relaciona el producto “movilidad-tiempo de vida” con la fotoconductividad de un semiconductor a una velocidad de generación determinada, en este análisis basta estimar la tendencia temporal de la fotosensibilidad. De manera que es posible estimar la tendencia del producto “movilidad-tiempo de vida” mediante la fotoconductividad porcentual, que en términos de la conductividad total queda:

$$\frac{\sigma_p - \sigma_0}{\sigma_0} \propto \mu\tau \quad (2.9)$$

Para ello se realizará por separado un análisis del comportamiento temporal de la conductividad total en iluminado (llamada fotoconductividad) y la conductividad oscura, y se discutirá cómo son modificados en términos de la estructura interna y la composición química para cada muestra.

Del mismo modo, para poder apreciar un cierto nivel de pasivación de las muestras, se estimará el comportamiento temporal de la longitud de difusión, mediante la tendencia de la fotoconductividad porcentual, que de la relación 1.21 queda:

$$L_{Dif}^2 \propto \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma_p - \sigma_0}{\sigma_0} \quad (2.10)$$

La relación indica la tendencia que sigue la longitud de difusión de los portadores minoritarios fotogenerados (obtenida al juntar las relaciones 1.19 con 1.21). De esta manera, también se discutirá este parámetro en términos de las propiedades estructurales y la composición química.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones y experimentos a los cuales fueron sometidas las muestras.

Las películas de pm-Si:H se crecieron sobre silicio cristalino (100) en un sistema convencional PECVD de placas paralelas de área 150 cm² y 1.5 cm de separación, activado por una señal de radiofrecuencia (RF) de 13.56 MHz. Los depósitos se realizaron a presiones de 250 y 500 mTorr en la cámara del reactor y a razones de flujos de H₂ de 25, 50, 75 y 100 sccm, manteniendo los demás parámetros constantes. Las condiciones de crecimiento se resumen en la tabla 3.1 [75].

Tabla 3.1. Condiciones y parámetros de crecimiento en el sistema PECVD para las muestras de investigación [75].

Potencia RF = 150 W, Flujo de Ar = 50 sccm
Flujo de SiH₂Cl₂ = 5 sccm.

Crecimientos en sustrato de Si cristalino y cuarzo

T_{sustrato} = 200°C. Tiempo de crecimiento = 30 min

Presión de la Cámara [mTorr]	Flujo de hidrógeno [sccm]	Proporción SiH ₂ Cl ₂ /H ₂	Dilución de hidrógeno (D _H) H ₂ /(SiH ₂ Cl ₂ +H ₂)
	25	0.2	83.3
250	50	0.1	90.9
y 500	75	0.07	93.8
	100	0.05	95.2

Con el propósito de su posible reproducción en condiciones distintas a las utilizadas en la tabla 3.1 y un mejor análisis, las muestras se diferencian e identifican en base a la dilución de hidrógeno, D_H, y presión, P, en la cámara del reactor. Ambas propiedades resultan intensivas del proceso ya que no dependen de las características del equipo, por lo cual los resultados de las caracterizaciones se expresarán en base a estos dos parámetros.

3.1 Análisis AFM.

La figura 3.1 muestra micrografías 3D típicas de AFM, obtenidas en modo *tapping* de las películas crecidas a $P = 250$ mTorr con D_H de 83.3, 90.9, 93.8 y 95.2, respectivamente.

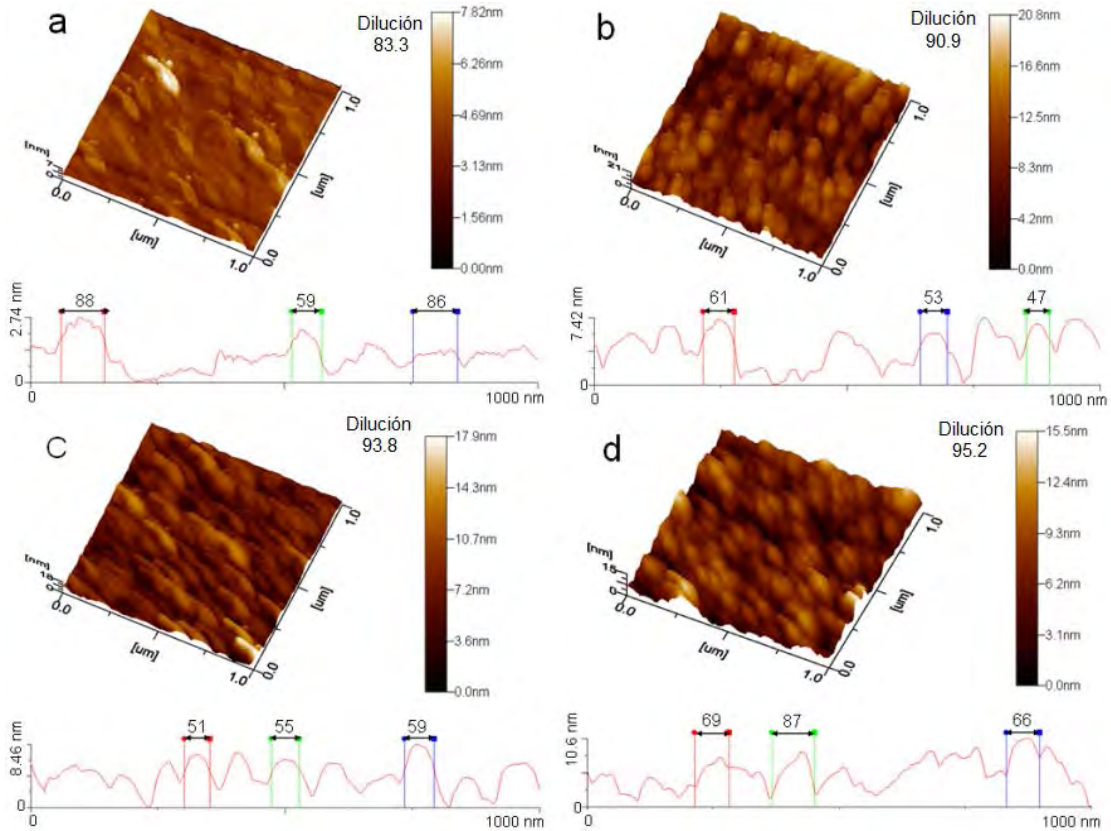


Fig. 3.1. Micrografías de AFM de las muestras crecidas a $P = 250$ mTorr y D_H de: (a) 83.3, (b) 90.9, (c) 93.8 y (d) 95.2.

Al comparar las imágenes a-d de la figura 3.1 se observan importantes cambios en la superficie topográfica cuando la dilución de hidrógeno se incrementa. Cuando D_H va de 83.3 a 90.9 la forma de los gránulos cambia drásticamente de una forma alargada a una más redondeada, mostrando también una mayor cantidad de granos por unidad de área en la imagen. Cuando D_H va desde 90.9 hasta 93.8 la cantidad de granos permanece alta, pero la forma volvió a ser más alargada (como en 3.1-a) y cuando D_H va de 93.8 a 95.2 el tamaño de los gránulos incrementó manteniéndose alta la cantidad de granos.

La figura 3.2 muestra las distribuciones de alturas obtenidas de las imágenes topográficas de la figura 3.1 como función de D_H , que se representa en colores. Para cada caso se incluye la rugosidad cuadrática media, RMS (por sus siglas en inglés).

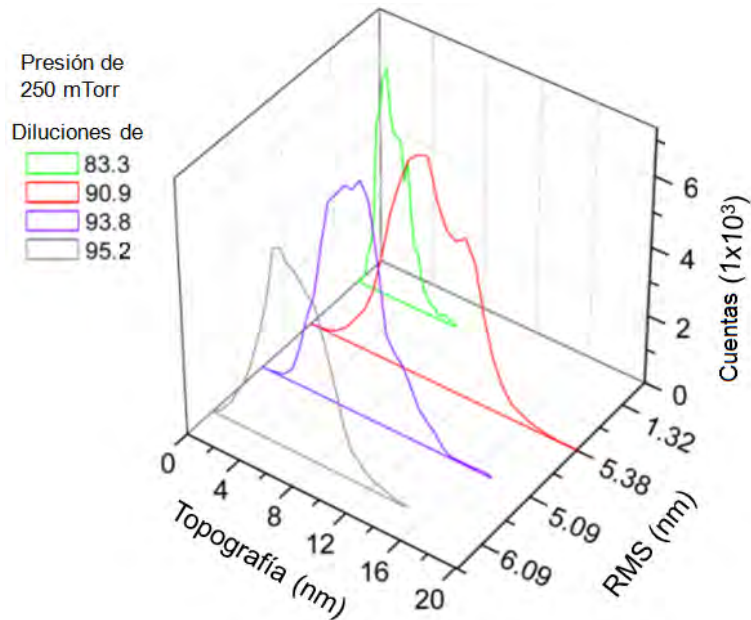


Fig. 3.2. Gráficas de rugosidad RMS y topografía como función de D_H de las muestras de pm-Si:H crecidas a 250 mTorr, el área de análisis es de $1 \mu\text{m}^2$.

En el gráfico de la figura 3.2 se puede ver que, a excepción de la muestra crecida a la menor dilución, las películas presentan amplias y asimétricas distribuciones de alturas, el pico de la distribución indica la altura promedio de los cúmulos. Es notable que la muestra con $D_H = 83.3$ tiene la distribución de alturas más estrecha, con las alturas de los cúmulos más pequeña, además esta muestra presentó un valor mínimo de RMS (1.32 nm). Esto indica que la superficie de esta película es la más suave de todas las crecidas a $P = 250$ mTorr. Sin embargo, a D_H de 90.9 se observó en RMS un aumento muy pronunciado que va de 1.32 nm a 5.38 nm. Así mismo, se obtuvieron una mayor distribución de alturas y una mayor altura media. Esto es consistente con la formación de cúmulos especulada con el análisis de la Figura 3.1. Cuando D_H se aumenta a más de 90.9 no se apreciaron cambios significativos, solamente el pico de distribuciones tuvo un corrimiento a alturas menores cuando D_H incrementó de 90.9 a 95.4.

La figura 3.3 muestra las micrografías AFM de las muestras crecidas a una presión de 500 mTorr con D_H de 83.3, 90.9, 93.8 y 95.2, respectivamente.

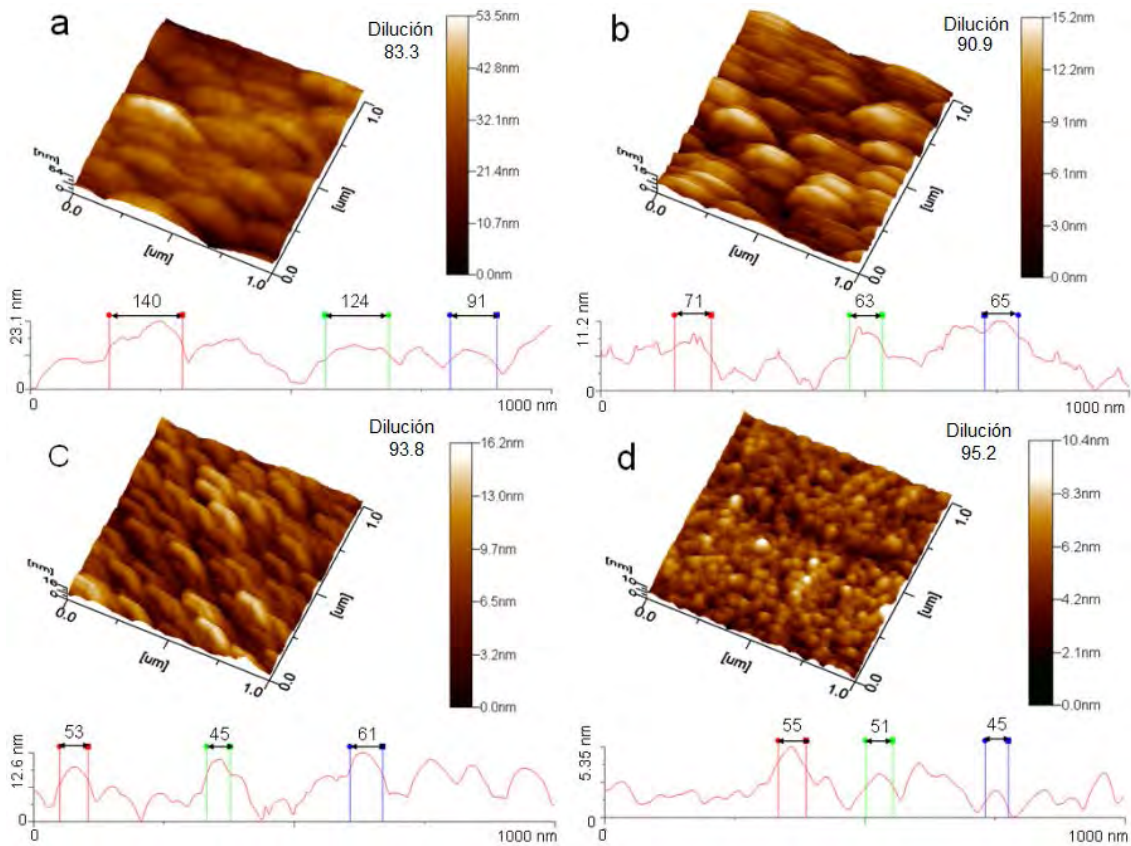


Fig. 3.3. Micrografías de AFM para las películas delgadas de pm-Si:H crecidas a presión de 500 mTorr y dilución de: (a) 83.3, (b) 90.9, (c) 93.8 y (d) 95.2.

El análisis de las imágenes a-d de la figura 3.3 muestra modificaciones en la morfología superficial con el incremento de la dilución de hidrógeno, la cual es observada por la disminución del tamaño de las partículas hasta la fragmentación en D_H 95.2. Cuando D_H va de 83.3 a 90.9 se observa una disminución de los cúmulos en tamaño y altura, mostrando una forma menos alargada. En la figura 3c y 3d, cuando D_H aumenta, esta tendencia continúa, culminando en cúmulos de una forma redondeada.

La figura 3.4 muestra la correspondiente distribución de alturas y diferentes rugosidades RMS en función de D_H representadas en colores.

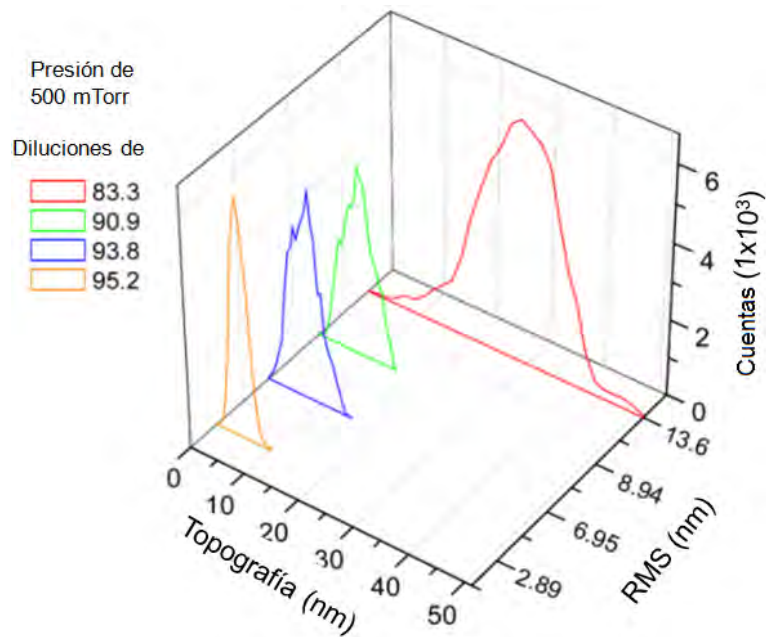


Fig. 3.4. Gráficas de rugosidad RMS y topografía como función de D_H de las películas de pm-Si:H crecidas a 500 mTorr, el área de análisis es de $1 \mu\text{m}^2$.

La figura 3.4 muestra la distribución de alturas y diferentes rugosidades RMS en función de D_H representadas por colores para presión de 500 mTorr. Cuando D_H se incrementa de 83.3 a 90.9 hay una considerable reducción tanto en RMS como en topografía, que va de 13.6 a 2.89 nm, y de 50 a 10 nm, respectivamente. A partir de las tendencias de la distribución de alturas y de la rugosidad RMS, se puede percibir que la topografía se vuelve más suave con el incremento en la dilución de hidrógeno. Por su parte, es posible observar que con el aumento de la presión de depósito, la morfología de la superficie presenta tendencias distintas al aumentar la dilución.

Los cambios en las condiciones de depósito, como el aumento en la presión de la cámara y en la dilución de hidrógeno, que ocurren durante el crecimiento, actúan como un regulador tanto de incorporación de cloro como de hidrógeno metaestable. Esto determina los procesos en el plasma y en la superficie, obteniendo diferentes morfologías en cada muestra ^[14, 15]. El aumentar la presión de depósito causa que el camino libre medio de las especies del gas disminuya, lo que implica que el tiempo de residencia de las especies dentro del plasma es mayor y la descomposición de los precursores del gas es más eficiente, estimulando el crecimiento de los nanocristales ^[19, 20, 21]. Por otro lado, al aumentar la dilución de hidrógeno, además de que se promueven las interacciones de H atómico con enlaces Si-H y Si-Cl que resultan en alta densidad de

sitios de nucleación, se aumenta la extracción de cloro de la película, produciendo HCl que sale de forma gaseosa, aumentando la cobertura de silicio, pero también un aumento de bombardeo de iones y ataque de la superficie de crecimiento [2, 5].

Por lo tanto, para las muestras crecidas a presión de 250 mTorr y baja dilución, el papel del cloro sobre la morfología de la superficie es más prominente. Los átomos de cloro actúan como enlace terminal, esperando obtener una superficie suave con granos de baja altura como los presentados en la figura 3.1a. La tendencia a aumentar la dilución está dominada por la creación de sitios de nucleación que incrementan la densidad del grano y disminuye su altura promedio. A 500 mTorr hay un incremento en la cantidad de hidrógeno atómico que golpea sobre la superficie de la película generando cambios morfológicos. De modo que el ataque de la superficie incrementa con el aumento en las diluciones causando fragmentaciones de granos como se evidencia en la figura 3.5.

La figura 3.5 muestra una micrografía con un zoom de 200 x 200 nm correspondiente a la figura 3.3-d ($P = 500$ mTorr, $D_H = 95.2$), en la que se observan los granos fragmentados en pequeños agregados distribuidos en la superficie.

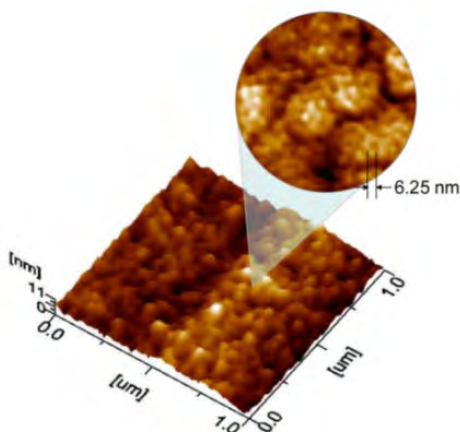


Fig.3.5. Ampliación de 200 x 200 nm correspondiente a la muestra con dilución de 95.2 a 500 mTorr. La figura muestra nanopartículas de aproximadamente 6 nm que conforman los agregados.

En la figura 3.5 es posible ver una superficie con agregados grandes conformados por granos o nanopartículas de aproximadamente 6 nm dispersas a lo largo de la zona explorada.

Se ha observado que el uso de silanos clorados en el proceso PECVD, tal como el diclorosilano (SiCl_2H_2), favorece la formación de granos o cúmulos de tamaño nanométrico en la película en crecimiento [34-37, 76, 77]. Algunos autores han mostrado que hay una fuerte correlación entre el grado de enlaces terminales de tipo H y Cl y la rugosidad en la superficie de crecimiento, así como en la estructura [27].

3.2 Análisis de espectroscopía Raman.

En la figura 3.6 se muestran los espectros Raman obtenidos de las muestras. En los espectros se señalan con líneas verticales las dos contribuciones correspondientes al modo óptico del silicio: tanto en 520 cm^{-1} , atribuido a la fase cristalina, como en 480 cm^{-1} , atribuido a la fase amorfa [21, 35, 78, 79].

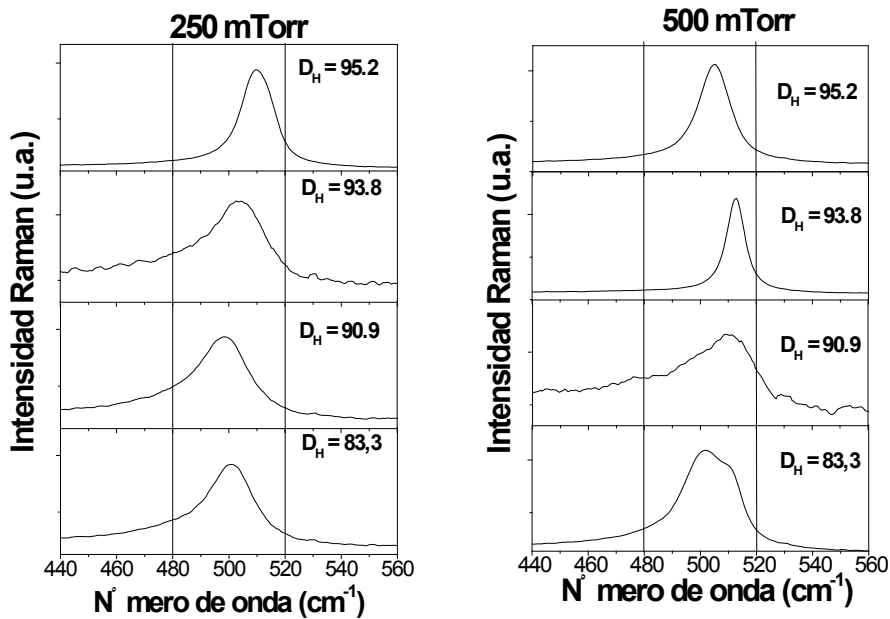


Fig.3.6. Espectros Raman de las películas de pm-Si:H, mostrando con líneas verticales las posiciones correspondientes a la fase amorfa (480 cm^{-1}) y cristalina (520 cm^{-1}).

De la figura 3.6 es posible observar que para las muestras crecidas a 250 mTorr, la tendencia con el aumento en la dilución es que los picos de Raman se agudizan y presentan un corrimiento hacia 520 cm^{-1} . Al cambiar a 500 mTorr, la tendencia es que, inicialmente para bajos valores de D_H (83.3 y 90.9) se obtienen picos anchos. Posteriormente, a $D_H = 93.8$ la distribución es de forma aguda y con corrimiento a números de onda bajos cuando incrementa D_H a 95.2. Algunos autores han mostrado

que las asimetrías localizadas entre los 500 y los 519 cm^{-1} se asocian a la existencia de una fase nanocrystalina [21, 35, 61]. Budini [79] mostró que las posiciones de pico intermedio por debajo de 500 cm^{-1} obedecen a efectos en las fronteras de grano entre los nanocrystalinos y la matriz amorfa, mientras que los picos encontrados en la región entre 500-519 cm^{-1} se asignan a los modos ópticos originados por la fase nanocrystalina mediante confinamiento cuántico en los nanocrystalinos de diferentes tamaños [21].

Basados en la existencia de una tercera fase nanocrystalina en las películas de pm-Si:H, cada espectro mostrado en la figura 3.6 fue deconvolucionado considerando el siguiente criterio: Dos curvas Lorentzianas correspondientes a las contribuciones nano y microcrystalinas, y una curva Gaussiana correspondiente a la fase amorfa [21, 79]. En los casos donde la deconvolución se podía ajustar a los picos en 480 cm^{-1} y 520 cm^{-1} , correspondientes a la fase amorfa y microcrystalina, estos se fijaron en esas posiciones. Mientras que el tercer pico, asociado a la fase nanocrystalina, es localizado en el mejor ajuste entre 500 y 519 cm^{-1} . La figura 3.7 muestra el análisis deconvolutivo para uno de los espectros de las muestras.

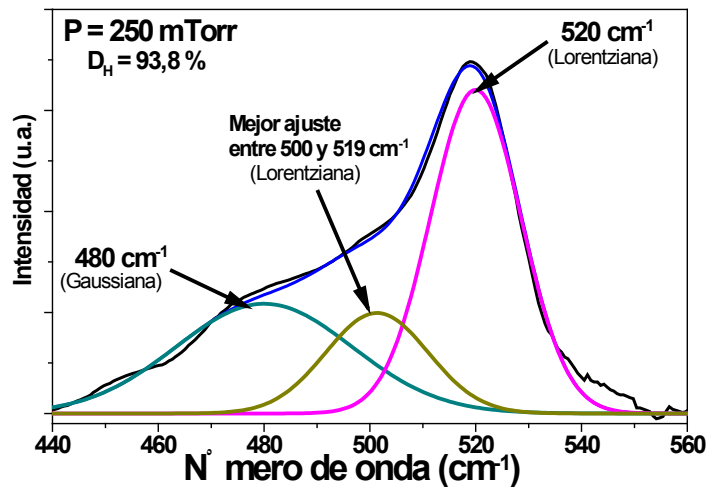


Fig.3.7. Análisis deconvolutivo del espectro de Raman para una muestra, representando el análisis realizado a todo el grupo de muestras.

Del análisis deconvolutivo de los resultados de Raman se obtuvo la fracción cristalina, X_C , utilizando la relación 3.1. Las áreas bajo las curvas son designadas como I_A , I_N , e I_C , para representar los picos correspondientes a la fase amorfa, nanocrystalina y microcrystalina, respectivamente [78, 79].

$$X_C = \frac{I_N + I_C}{I_N + I_C + yI_A} \quad (3.1)$$

El factor y es la relación entre la sección transversal de absorción de la fase amorfa a la fase cristalina, y se define como $y = 0.1 + \exp(-D/250)$ donde D es el tamaño de grano en Ångströms. En el caso de las películas pm-Si:H $y \cong 1$ considera la mayor excitación fonónica de la sección transversal de la matriz de silicio amorfo, con respecto al cristalino [80].

Por otro lado, a partir de la posición del pico asociado a la fase nanocrystalina se puede obtener el tamaño promedio de los nanocrystalos, D_R , mediante la relación 3.2, que se basa en el modelo de confinamiento cuántico. Donde $\Delta\nu$ es el corrimiento en frecuencia de los picos de Raman respecto a 520 cm^{-1} [78, 79, 85].

$$D_R = 2\pi\sqrt{2.24/\Delta\nu} \quad (3.2)$$

La figura 3.8 muestra los gráficos de los comportamientos tanto de X_C como de D_R , como función de la dilución de hidrógeno para ambas presiones de trabajo. Para detectar el comportamiento de estos parámetros con mejor precisión, se obtuvo la incertidumbre de cada dato utilizando desviación estándar de 3 diferentes deconvoluciones realizadas a cada espectro.

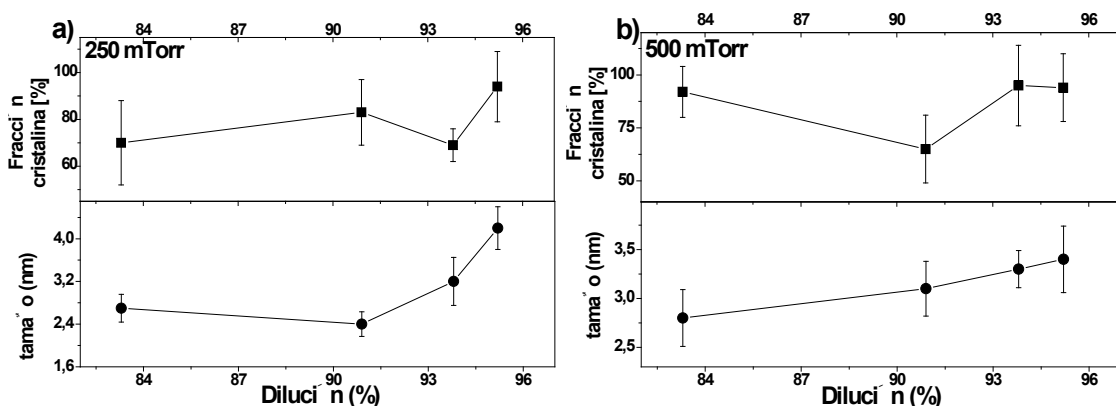


Fig.3.8. Comportamiento del tamaño promedio de los nanocrystalos, D_R , y de la fracción volumétrica cristalina, X_C , como función de la dilución de hidrógeno, D_H , para ambas presiones de trabajo: a) 250 mTorr y b) 500 mTorr. Las gráficas muestran las barras de error asociadas a las mediciones.

De la figura 3.8 es posible observar un comportamiento distinto para cada una de las diferentes presiones de trabajo, esto considerando las barras de error asociadas a los valores obtenidos. Por ejemplo, para 250 mTorr (figura 3.8-a) hay una clara tendencia a aumentar D_R y X_C con el aumento de la dilución de hidrógeno. Mientras que para 500 mTorr (figura 3.8-b) este aumento no es tan marcado, e incluso si se consideran las barras de incertidumbres se puede decir que los valores de D_R y X_C no tuvieron modificación significativa con el aumento de la dilución de hidrógeno.

Los resultados de D_R y X_C como función de la dilución de hidrógeno para ambas presiones de trabajo se muestran en la tabla 3.2. El valor de X_C es el cálculo más conservador de la fracción cristalina sin tener en cuenta el efecto de las fronteras de grano y el pico asociado al confinamiento cuántico de los nanocristales.

Tabla 3.2 Tamaño promedio de nanocristales, D_R y fracción volumétrica cristalina, X_C , como función de la dilución de hidrógeno, D_H , y la presión de trabajo, P .

Presión P [mTorr]	Dilución de hidrógeno D_H	Tamaño promedio de nanocristales D_R [nm]	Fracción volumétrica cristalina, X_C
250	95.2	4.2 ± 0.4	$94 \pm 15\%$
	93.8	3.2 ± 0.5	$69 \pm 7\%$
	90.9	2.4 ± 0.2	$83 \pm 14\%$
	83.3	2.7 ± 0.3	$70 \pm 18\%$
500	95.2	3.4 ± 0.4	$94 \pm 16\%$
	93.8	3.3 ± 0.2	$95 \pm 19\%$
	90.9	3.1 ± 0.3	$65 \pm 16\%$
	83.3	2.8 ± 0.3	$92 \pm 12\%$

En la tabla 3.2 se observa que en todas las muestras el tamaño promedio de los nanocristales no supera los 5 nm de diámetro, de lo cual se infiere que las propiedades ópticas de las películas deberán estar influenciadas por confinamiento cuántico, lo cual a su vez será influenciado por la densidad de estos nanocristales y su distribución dentro de la matriz de silicio amorfo^[34].

De los espectros de Raman se puede observar que la fase nanocristalina es prominente en todas las muestras. Esto último se puede ver claramente al calcular la fracción cristalina considerando el área de los picos asociados a los nanocristales. Para 250 mTorr, al incrementar D_H , el tamaño promedio de los nanocristales incrementa de 2.7 nm a 4.2 nm, mientras que a 500 mTorr, D_R se mantiene alrededor de 3 nm.

Para 250 mTorr puede ocurrir que en el sistema con SiH_2Cl_2 , cuando las especies SiH_xCl_y ($x + y < 3$) golpean la superficie de crecimiento, tanto el hidrógeno como el cloro son extraídos preferencialmente como HCl producido del depósito de la película. Las reacciones exotérmicas del hidrógeno atómico con el cloro emiten una considerable cantidad de energía suficiente para promover la cristalización local [34, 88]. De modo que al incrementar la dilución de hidrógeno, más nanocristales son formados en las películas de pm-Si:H con incremento en su tamaño. Mientras que con el aumento de la presión a 500 mTorr el camino libre medio de las especies del gas disminuye, disminuyendo la extracción de hidrógeno y cloro, y con ello las reacciones exotérmicas que aumentan la cristalización local del material.

Para corroborar visualmente los resultados de Raman, se muestra la figura 3.9 que corresponde a dos imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), obtenidas de un trabajo de tesis previo [75]. Las imágenes muestran las diferencias estructurales de 2 muestras crecidas a dilución de hidrógeno de 90.9: una a 250 mTorr de presión, y la otra a 500 mTorr.

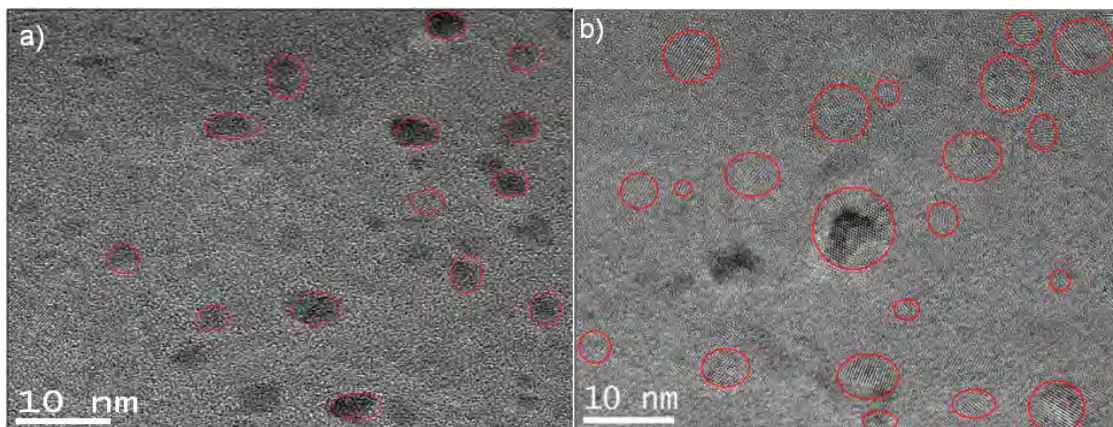


Fig.3.9. Micrografías de HRTEM correspondientes a las muestras crecidas a a) $D_H = 90.9$ y $P = 250$ mTorr y b) $D_H = 90.9$ y $P = 500$ mTorr [75].

En la figura 3.9 se aprecia el cambio en la estructura que predomina en cada película. Por ejemplo, existe un aumento de tamaño en las inclusiones nanométricas de cristales de silicio, los cuales son señalados para mejor ubicación, cuando la presión va de 250 m Torr (figura 3.9-a) a 500 m Torr (figura 3.9-b). Las micrografías son consistentes con los resultados obtenidos por Raman. Esta correspondencia entre ambas técnicas ya ha sido reportada en estos materiales [25, 56].

Una importante diferencia de estos materiales con respecto a las películas obtenidas usando silano como gas precursor es que se lograron obtener fracciones cristalinas por encima del 30% en todos los casos. Con silano es muy difícil obtener fracciones cristalinas por encima incluso del 15% en polimorfos crecidos y para alcanzar fracciones cristalinas mayores normalmente son sometidos a diferentes tratamientos térmicos posteriores al crecimiento [86, 87].

3.3 Determinación de *Gap* óptico efectivo, E_g^{op} .

Como se dijo anteriormente, para determinar el *Gap* óptico efectivo de las muestras de pm-Si:H se utiliza el modelo de Tauc aplicado a los resultados obtenidos de espectrofotometría UV-Visible. Es decir, se determina el espectro del coeficiente de absorción a partir del espectro de transmitancia de las muestras mediante la relación 2.4, y utilizando el espesor de las mismas medido con perfilometría, se realiza la gráfica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$. El método es determinar de la gráfica las zonas lineales, de las cuales se ajusta y extrapola una recta a la zona de máxima absorción (máximo valor del eje de las ordenadas) y el valor de E_g^{op} es la intersección de esa recta con el eje de energía. Sin embargo, el valor de E_g^{op} deberá ser en una intersección no menor a 1.12 eV, que es el valor extremo correspondiente al *Gap* del silicio cristalino.

La figura 3.10, en representación a todo el grupo de películas de pm-Si:H de la investigación, muestra las rectas de ajuste lineal en las zonas de máxima absorción de las gráficas de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ para las dos muestras a dilución de hidrógeno de 93.8% y ambas presiones de trabajo.

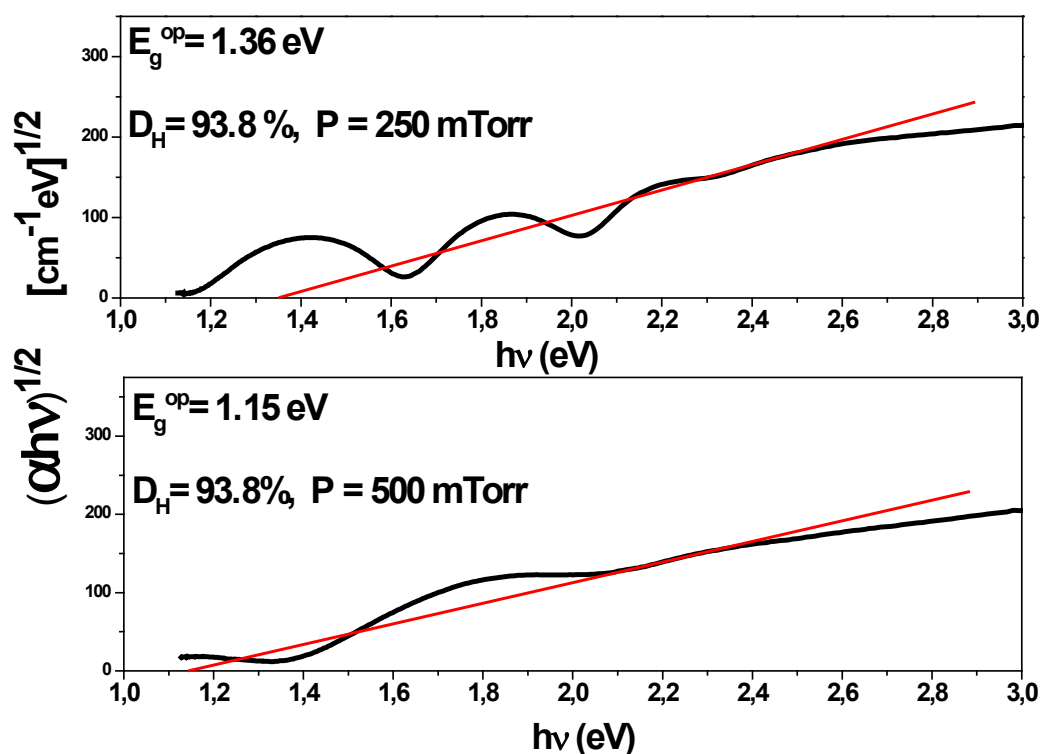


Fig.3.10. Gráfica $(\alpha hv)^{1/2}$ vs hv de las muestras crecidas a $D_H = 93.8\%$ para ambas presiones de trabajo (250 mTorr y 500 mTorr), indicando para cada película el E_g^{op} obtenido de la intersección del ajuste lineal con el eje de energías en la zona de máxima absorción.

La figura 3.11 muestra el comportamiento de E_g^{op} como función de la dilución de hidrógeno para las dos presiones de trabajo de la investigación. Debido a la gran cantidad de rectas que se pueden ajustar en una pequeña zona de la gráfica, particularmente en la zona de máxima absorción, los valores de E_g^{op} obtenidos son resultado de promediar 5 ajustes diferentes para cada gráfica, de modo que para cada valor se obtiene también su desviación estándar y se muestra como barra de incertidumbre.

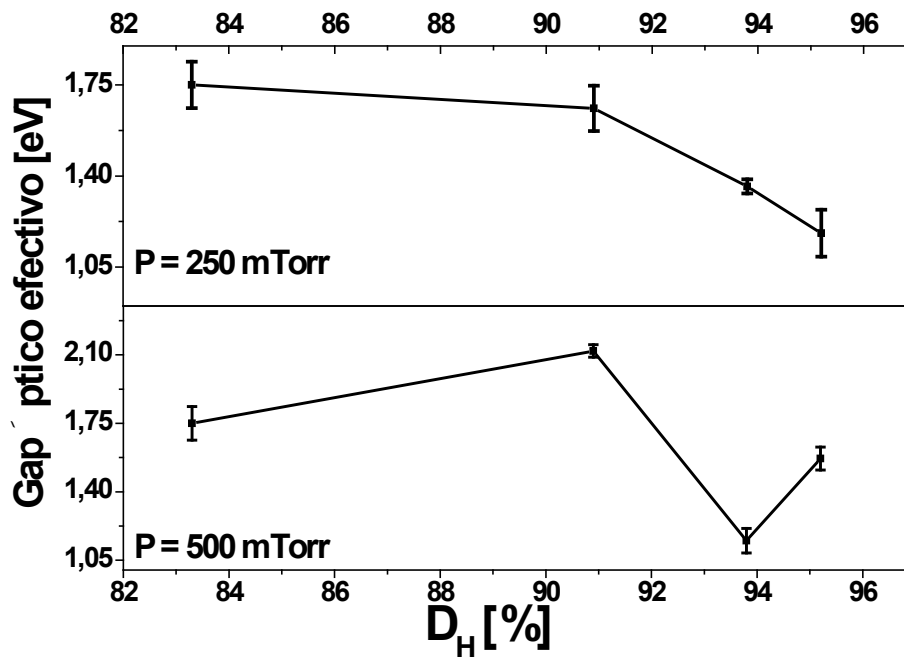


Fig. 3.11. Comportamiento del Gap óptico efectivo E_g^{op} como función de la dilución de hidrógeno D_H para las dos presiones de trabajo, 250 y 500 mTorr.

En el análisis de la figura 3.11 de lo primero que resalta es que el sólo hecho de aumentar al doble la presión de trabajo, con lo que se disminuye el camino libre medio de las especies dentro del plasma, modifica el efecto de las demás condiciones de crecimiento, como se observa en la tendencia de E_g^{op} al aumentar D_H cuando la presión va de 250 a 500 mTorr. Para las muestras crecidas a presión de 250 mTorr se puede observar claramente una tendencia a la disminución de E_g^{op} con el aumento de la dilución de hidrógeno, lo cual es lógicamente esperado. Sin embargo, para las muestras crecidas a 500 mTorr no se observa una tendencia definida. La modulación del *Gap* es algo deseado durante el diseño de estructuras fotovoltaicas basadas en películas delgadas donde el material ventana o superior requiere el mayor *Gap* y los materiales bases y posteriores necesitan el *Gap* más bajo posible para lograr mayor absorción desde la parte del infrarrojo cercano.

Con las medidas obtenidas del modelo de Tauc y las mediciones de los espesores de las películas mediante perfilometría, se obtiene la tabla 3.3, la cual también contiene los resultados de las mediciones morfológicas (valores de RMS) y estructurales (tamaño de grano y fracción cristalina) obtenidos de la tabla 3.2.

Tabla 3.3 Valores obtenidos del Gap óptico efectivo, E_g^{op} , de las películas de pm-Si:H crecidas, mostrando de cada una su morfología y estructura interna, así como el espesor medido.

Dilución de hidrógeno D_H	Presión de 250 mTorr			Presión de 500 mTorr		
	Morfología y estructura	Espesor de la película [nm]	Gap óptico efectivo [eV]	Morfología y estructura	Espesor de la película [nm]	Gap óptico efectivo [eV]
95.2	$RMS = 6.1nm$ $D_R = 4.2nm$ $X_c = 94\%$	284	1.18 ± 0.09	$RMS = 2.9nm$ $D_R = 3.4nm$ $X_c = 94\%$	111	1.57 ± 0.05
93.8	$RMS = 5.1nm$ $D_R = 3.2nm$ $X_c = 69\%$	235	1.36 ± 0.03	$RMS = 6.9nm$ $D_R = 3.3nm$ $X_c = 95\%$	245	1.15 ± 0.06
90.9	$RMS = 5.4nm$ $D_R = 2.4nm$ $X_c = 83\%$	291	1.66 ± 0.09	$RMS = 8.9nm$ $D_R = 3.1nm$ $X_c = 65\%$	223	2.12 ± 0.03
83.3	$RMS = 1.3nm$ $D_R = 2.7nm$ $X_c = 70\%$	268	1.75 ± 0.09	$RMS = 13.6nm$ $D_R = 2.8nm$ $X_c = 92\%$	214	1.75 ± 0.04

De la tabla 3.3 lo principal que se puede observar para las muestras crecidas a 250 mTorr es la obtención de un Gap ajustable que varía entre 1.18 y 1.75 eV como resultado de las diferencias en los parámetros estructurales de cada película, y que a su vez éstos son resultado de los cambios en las condiciones de crecimiento en el sistema PECVD. Otros trabajos han reportado rangos de Gap ajustable entre 2 y 2.37 eV para películas de pm-Si:H^[89], los cuales se consideran valores altos para aplicaciones en celdas solares^[90]. Como se puede observar, en nuestro caso el rango del Gap óptico de estos materiales corresponde bien con la fracción cristalina de las películas, de acuerdo a trabajos del grupo de Roca i Cabarrocas^[18], prácticamente desde un material microcristalino hasta un polimorfo nanoestructurado.

Para las muestras crecidas a 500 mTorr, aunque no existe una tendencia de E_g^{op} definida, obtiene valores interesantes. Por ejemplo, la muestra crecida a 93.8% de dilución de hidrógeno arroja un E_g^{op} de 1.15 eV, muy cercano a Gap del c-Si. Este resultado es consistente con los datos obtenidos de Raman pues la estructura de esta muestra es la más cristalina de todo el conjunto con más de 95% de cristalinidad. Sin embargo, la muestra crecida a D_H de 95.2% arroja un E_g^{op} de 1.57 eV, inconsistente

con su estructura cristalina de 94% obtenida de Raman. Por otro lado, la muestra crecida con 90.9% de dilución de hidrógeno presenta un *Gap* óptico por encima de 2 eV, lo cual resulta interesante como material ventana en celdas solares de estructuras tipo PIN, siendo esta estructura la de menor fracción cristalina obtenido por Raman.

Con el propósito de observar un comportamiento en E_g^{op} con los parámetros estructurales, en la figura 3.12 se graficó el *Gap* óptico efectivo como función de la fracción volumétrica, X_C , y el tamaño promedio de los nanocúmulos, D_R .

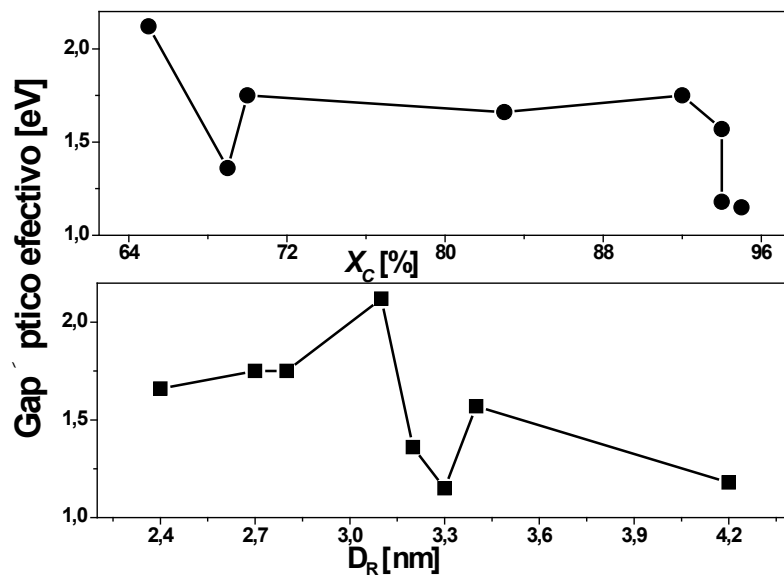


Fig. 3.12. Comportamiento del *Gap* óptico efectivo E_g^{op} como función de la fracción cristalina, X_C y del tamaño promedio de los nanocúmulos, D_R .

De la figura 3.12 se puede observar una tendencia, aunque no muy marcada, de la disminución de E_g^{op} con el aumento de la fracción cristalina y el tamaño promedio de nanocúmulos. Estos resultados son consistentes con lo esperado, ya que es sabido que la ampliación del *Gap* se atribuye en gran medida a la mejora de orden de corto y medio alcance, así como a la presencia de nanocristales [89, 91]. Asimismo también se comprueba que el comportamiento de E_g^{op} es también influenciado por confinamiento cuántico ya que, según la relación 1.1, este valor tiende a disminuir con el aumento en el tamaño promedio de los nanocúmulos embebidos y distribuidos al azar en la red amorfa de las películas delgadas.

La facilidad de depositar películas con un *Gap* sintonizable es útil para la fabricación de celdas solares (incluso tipo *tándem*). Dado que el *Gap* óptico del a-Si:H está a alrededor de 1.75 eV, es posible decir que las películas de pm-Si:H obtenidas en nuestro sistema y utilizando la mezcla clorada SiH₂Cl₂-H₂ pueden alcanzar propiedades ópticas similares a las de a-Si:H, pero con diferentes estructuras internas al variar los parámetros de crecimiento.

3.4 Análisis de XPS.

Para los resultados de la caracterización de XPS fue necesario realizar un perfil de composición química en el interior de las películas delgadas de pm-Si:H cuyo sustrato es c-Si (100). Como se mencionó antes, los espesores de las películas se obtuvieron por perfilometría, con lo cual se realizaron mediciones de escalones en 5 diferentes puntos de cada muestra para determinar el promedio y desviación estándar de cada espesor. Para obtener el perfil de composición química se tuvo que realizar una erosión iónica con argón de la superficie de cada película. La tabla 3.4 muestra las velocidades promedio de erosión en cada muestra durante 40 min.

Tabla 3.4. Velocidades de erosión iónica de la superficie de las muestras. Las películas se identifican por su morfología y estructura interna, en función de la dilución de hidrógeno y la presión.

Dilución de H D _H	Presión a 250 mTorr			Presión a 500 mTorr		
	Morfología y estructura	Espesor de la película [nm]	Velocidad de erosión a 40 min (nm/min)	Morfología y estructura	Espesor de la película [nm]	Velocidad de erosión a 40 min (nm/min)
95.2	<i>RMS</i> = 6.1 <i>D_R</i> = 4.2 nm <i>X_c</i> = 94%	284 ± 45.2	7.10 ± 1.1	<i>RMS</i> = 2.9 <i>D_R</i> = 3.4 nm <i>X_c</i> = 94%	111 ± 20.1	2.77 ± 0.5
93.8	<i>RMS</i> = 5.1 <i>D_R</i> = 3.2 nm <i>X_c</i> = 69%	235 ± 10.5	5.87 ± 0.3	<i>RMS</i> = 6.9 <i>D_R</i> = 3.3 nm <i>X_c</i> = 95%	245 ± 35.3	6.12 ± 0.8
90.9	<i>RMS</i> = 5.4 <i>D_R</i> = 2.4 nm <i>X_c</i> = 83%	291 ± 16.8	7.27 ± 0.4	<i>RMS</i> = 8.9 <i>D_R</i> = 3.1 nm <i>X_c</i> = 65%	223 ± 13.1	5.57 ± 0.3
83.3	<i>RMS</i> = 1.3 <i>D_R</i> = 2.7 nm <i>X_c</i> = 70%	268 ± 11.8	6.70 ± 0.3	<i>RMS</i> = 13.6 <i>D_R</i> = 2.8 nm <i>X_c</i> = 92%	214 ± 17.5	5.35 ± 0.4

La Figura 3.13 muestra los perfiles de composición química de las muestras crecidas. Los porcentajes atómicos corresponden a Cl, O y Si, ya que el hidrógeno no es detectable con esta técnica. Se obtuvieron diferentes profundidades mediante pulverización catódica de la superficie con iones de argón para diferentes tiempos de erosión en vacío.

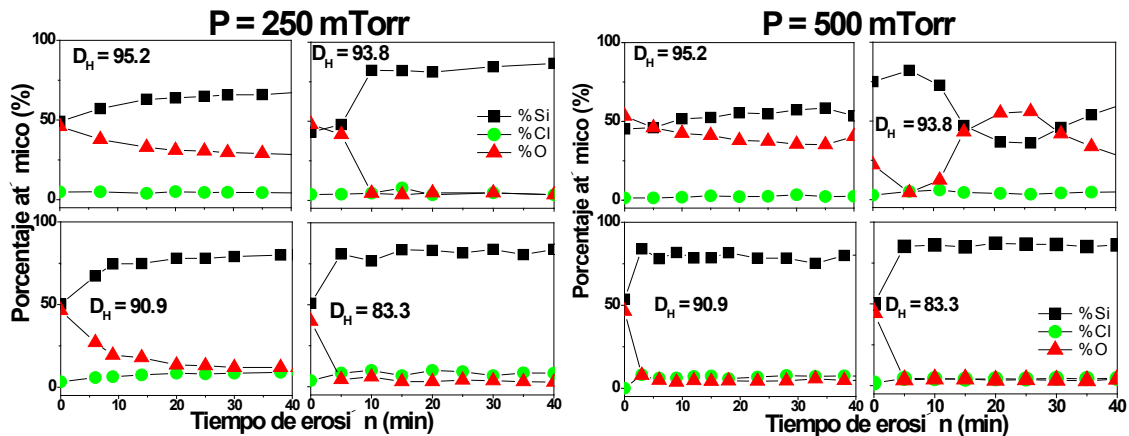


Fig. 3.13. Perfiles de composición química de las películas delgadas de pm-Si:H en función del tiempo de erosión de la superficie.

De la figura 3.13 se observa que las películas están compuestas principalmente por silicio (cuadrados), mientras que la cantidad de cloro (círculos) aparece en todas las muestras y es siempre inferior al 10%. Considerables concentraciones de oxígeno (triángulos) se detectan sólo en la superficie de todas las películas, sin embargo, en algunas de ellas permanece a lo largo de su interior. Se detectó que para todas las muestras las concentraciones de oxígeno son alrededor de 50% a 0 s de tiempo de erosión. Sin embargo, este valor se reduce a menos del 15% con el tiempo de erosión, excepto para las muestras con diluciones de 95.2% donde la concentración de oxígeno se mantiene por encima del 25% para 250 mTorr y casi 50% para 500 mTorr. Aquí mismo cabe señalar que en la muestra crecida a D_H de 93.8% a 500 mTorr las concentraciones de Si y O se intercambian durante el tiempo la erosión.

Es importante tener en cuenta que el oxígeno está ausente en el proceso de depósito por PECVD. Entonces el oxígeno detectado por XPS es debido a la posterior oxidación de las muestras expuestas a la humedad del ambiente. En general la oxidación superficial siempre aparece en películas delgadas de silicio expuestas al ambiente, entonces es razonable que se observe en todas las muestras de la investigación una alta

concentración de oxígeno al inicio de la erosión. Sin embargo, en la mayoría de las muestras crecidas a mayor D_H , la oxidación se observa en todo el espesor de la película y el efecto es más pronunciado para la serie depositada en 500 mTorr. Aquí es importante mencionar que la capa de óxido también se forma en la superficie de los nanocúmulos ya que el área superficial efectiva contribuye al grado de oxidación, sugiriendo que el oxígeno procede de la oxidación natural del sustrato al inicio de la fase de crecimiento.

Con respecto a la muestra crecida a D_H de 93.8% a 500 m Torr, donde las concentraciones de Si y O se intercambian durante el tiempo de erosión, puede ser explicado por la existencia de porosidad en la película. Los crecimientos a base de Cl con altas presiones de trabajo y altas diluciones de hidrógeno pueden provocar estructuras porosas y extremadamente sensibles al agua. Para altas presiones y altas diluciones de hidrógeno, el hidrógeno atómico tiende a atacar la superficie de crecimiento aumentando la densidad de defectos e incrementando el número de vacíos. El porcentaje atómico de cloro es pequeño en las películas debido a los procesos de extracción de cloro, porque la coexistencia de H y Cl es químicamente inestable en la superficie de crecimiento y se libera espontáneamente como HCl ^[2]. Los resultados muestran que el porcentaje de Cl disminuye de 7% a 3% al aumentar D_H , lo que apoya al modelo descrito. Por su parte, también el aumento de la presión de depósito a 500 mTorr tiene el mismo efecto ya que el porcentaje Cl se disminuye a aproximadamente la mitad por el aumento de reacciones.

Puesto que ninguna película fue sometida a ningún tipo de recocido térmico y que se mantuvieron guardadas por algún tiempo antes de ser caracterizadas para este trabajo, es posible que algunas de las películas crecidas a altas diluciones y/o altas presiones de trabajo deben tener una estructura porosa dentro, de modo que presenten un proceso de oxidación debido a reacciones de hidrólisis con exposición ambiental, es decir, reacciones violentas con agua (de la humedad ambiente, por ejemplo) que producen vapor de cloruro de hidrógeno HCl, dejando sub-óxidos SiO_x ($x < 2$) en la estructura ^[92]. Más aún, la humedad prolongada además de formar estos sub-óxidos tiende a formar SiO_2 estequiométrico ^[92, 95].

A modo de comparación para a un cierto tiempo de erosión la figura 3.14 muestra, para todas las muestras, los espectros de alta resolución de XPS para picos de Si(2p),

correspondientes a los 15 min de tiempo de erosión. Como referencia, se presentan líneas en las energías de enlace a 103.3 y 99.5 eV atribuibles a dióxido de silicio (SiO_2) y silicio elemental, respectivamente. Se espera que aparezcan, entre estas líneas de referencia, las energías de enlace de los estados de oxidación estequiométricos o enlaces Si-Cl [36, 37, 93, 94].

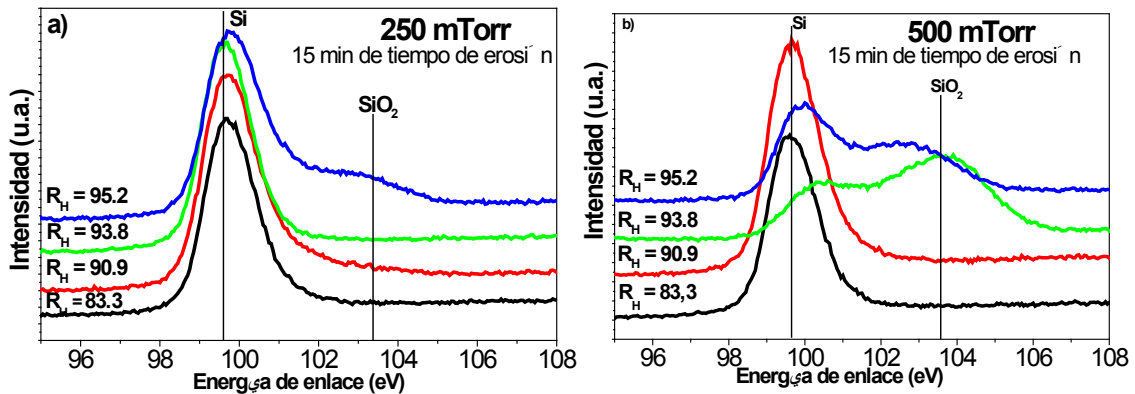


Fig. 3.14 Espectros comparativos de XPS del pico de Si (2p) a 15 min de tiempo de erosión de todas las muestras crecidas a (a) 250 mTorr y (b) 500 mTorr.

La figura 3.14 muestra comportamientos diferentes en el pico de Si elemental, o Si(2p), entre las muestras de diferente D_H y presión. Para 250 mTorr (Figura 3.14 a) cuando D_H aumenta hasta 93.8 sólo se observa el pico correspondiente al Si elemental. En $D_H = 95.2$ se hace evidente un hombro correspondiente a SiO_2 . Las asimetrías del pico pueden estar relacionadas con enlaces SiO_x o Si-Cl en las películas [37]. Para las muestras a 500 mTorr (Figura 3.14 b) se puede observar que a menores diluciones (D_H de 83.3 y 90.9) no presentan oxidación evidente. Sin embargo, los espectros correspondientes a diluciones altas (D_H de 93.8 y 95.2) presentan un pico a 103.3 eV que indica una cantidad importante de oxidación.

Para investigar a mayor detalle el estado químico del silicio unido dentro de la película, se realizó una deconvolución de los espectros de XPS de la Figura 3.14. Los resultados de esta deconvolución se reportan en la Tabla 3.5 que incluye la posición del pico en eV y su correspondiente porcentaje de la superficie total. Los ejemplos representativos de estas deconvoluciones se muestran en la Figura 3.15.

Tabla 3.5. Posición del pico central (eV) y porcentaje del área total correspondiente a la deconvolución de los espectros de XPS para Si (2p).

Muestra	Pico 1 posición	Pico 2 posición	Pico 3 posición	Pico 1 Área	Pico 2 Área	Pico 3 Área
D_H -Presión	(eV)	(eV)	(eV)	(%)	(%)	(%)
83.3-250	99.6	100.5	-	84	16	0
90.9-250	99.6	100.7	-	82	18	0
93.8-250	99.6	100.6	-	92	8	0
95.2-250	99.7	100.6	102.3	62	9	29
83.3-500	99.6	100.5	-	84	16	0
90.9-500	99.6	100.6	-	80	20	0
93.8-500	100.18	101.9	103.9	18	9	73
95.2-500	99.8	100.8	102.5	41	9	50

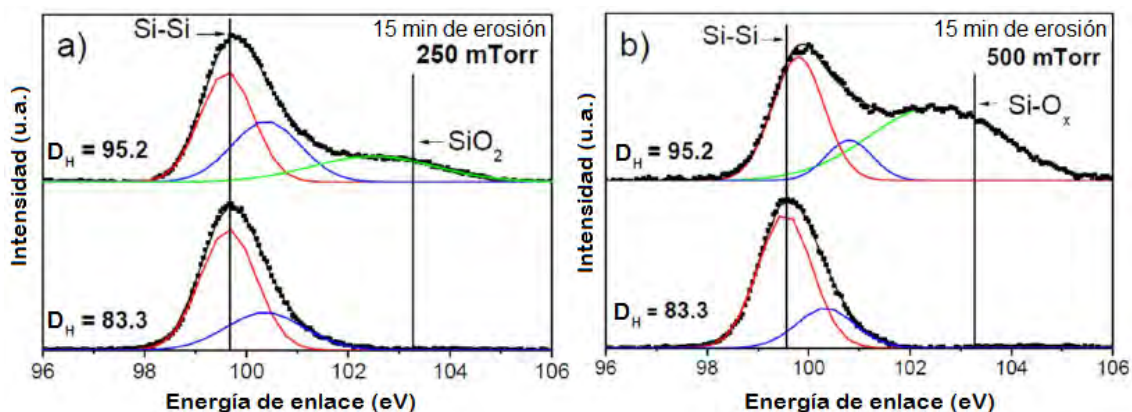


Figura 3.15. Deconvoluciones representativas realizadas a los picos Si (2p) en muestras de (a) 250 mTorr y (b) 500 mTorr, para dos diferentes diluciones de hidrógeno.

El pico 1 de la tabla 3.5, presente en todas las muestras, se asocia con la presencia de silicio elemental (posición alrededor de 99.6 eV). Un siguiente pico situado en torno a 100.6 eV, que también se observa en todas las muestras, se asocia con el estado de

oxidación Si^+ [36, 95]. Sin embargo, en el caso de nuestras muestras, este pico puede estar correlacionado con enlaces Si-Cl o Si-O. Por ejemplo, en la Figura 3.15, a dilución baja, se observan sólo dos picos asociados a Si y Si^+ . Los porcentajes del área de los picos Si^+ son consistentes con los porcentajes atómicos de la Figura 3.13. Esto demuestra que la baja concentración de oxígeno en el interior de las películas a bajas D_H no es tá presente en la forma de SiO_2 . Esta incorporación de oxígeno pueden ser considerada como defectos estructurales de la película delgada de p m-Si:H, ya que numéricamente no es suficiente para convertirse en una fase separada ($< 25\%$). Por otro lado, para alta D_H se presenta un tercer pico asociado a estados de oxidación más altos de Si. Esto es consistente con la mayor incorporación de oxígeno previamente observado en estas películas y que se sugieren de estructura porosa. Es de destacar que el pico de Si^+ en estos casos es mucho más pequeño, y esto puede ser debido al enlace Si-Cl.

Con el propósito de corroborar visualmente la hipótesis de una estructura porosa en las películas que mostraron una mayor cantidad de oxígeno en su composición química, se muestra la figura 3.16 donde se compara visualmente por micrografías obtenidas por SEM (siglas en inglés de microscopio electrónico de barrido) las estructuras de las películas de p m-Si:H crecidas a 250 mTorr con diluciones de hidrógeno de a) 93.8 y b) 95.2, sobre sustrato de Si.

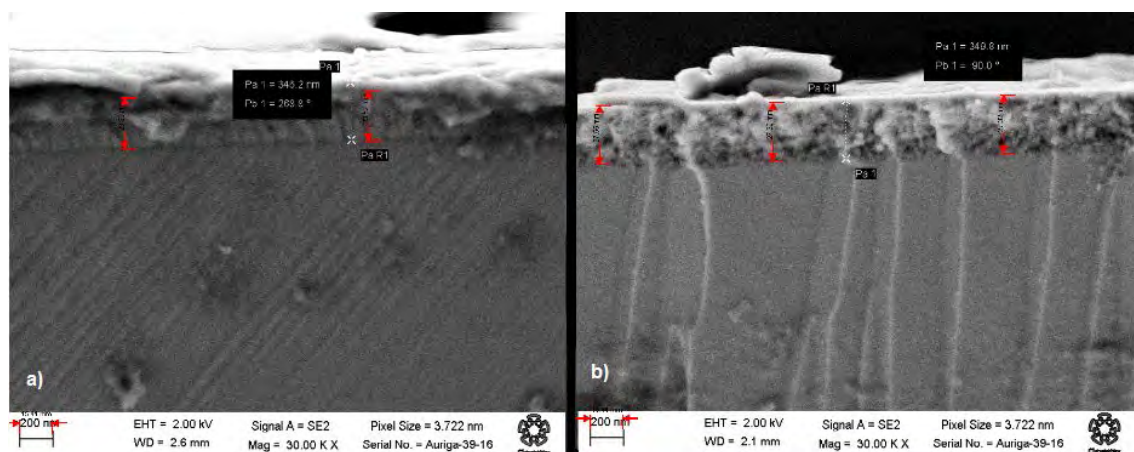


Fig. 3.16. Micrografías obtenida por SEM mostrando y señalando la sección transversal de las películas de p m-Si:H crecidas a 250 mTorr con diluciones de hidrógeno de a) 93.8 y b) 95.2.

De la figura 3.16 es posible ver la diferencia estructural entre ambas películas crecidas, mostrando que la estructura porosa parece con mayor intensidad en la muestra crecida a dilución de hidrógeno de 95.2 (Fig. 3. 13-b). Esto corrobora visualmente el hecho de que las películas crecidas a altas D_H que mostraron una mayor incorporación de oxígeno, tienden a ser de estructura porosa.

Los resultados de XPS han mostrado que los regímenes de crecimiento con baja dilución de hidrógeno, utilizando diclorosilano como gas precursor de silicio, dan como resultado películas químicamente estables, resistentes a la oxidación y con un alto grado de cristalización. La alta presión y altas diluciones de hidrógeno propicia la formación de óxidos sub-estequiométricos (SiO_x) debido a la exposición ambiental, lo cual pone en evidencia la presencia de una mayor densidad de defectos y la porosidad de las películas crecidas en estas condiciones.

3.5 Análisis de FTIR.

La figura 3.17 muestra espectros de FTIR que representan a todas las muestras de pm-Si:H. La figura señala posiciones específicas de picos correspondientes a los modos de vibración de estiramiento de enlaces Si-H y doblamiento Si_m-H_n (Tabla 2.1).

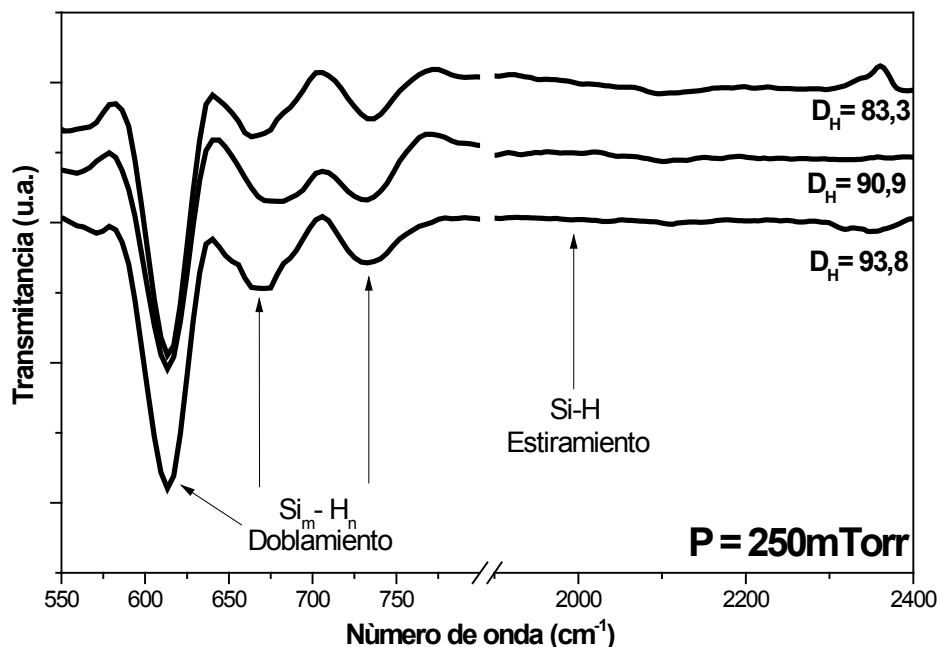


Fig. 3.17 Espectros FTIR de las películas de pm-Si:H crecidas a $D_H = 83,3$, $90,9$ y $93,8$ a presión de 250 mTorr.

De lo principal que hay que destacar de la Figura 3.17 es que los picos correspondientes a los modos de vibración de estiramiento para enlaces Si-H, en el rango de $2000-2100\text{ cm}^{-1}$, no se distinguen en ninguna de nuestras muestras. Esto puede indicar una mejor estabilidad del material ya que esta banda se asocia generalmente a los enlaces mono-hidruros de silicio incorporados en la matriz amorfa. Estos enlaces son enlaces débiles y metaestables propensos a generar la degradación del material inducida por la luz [35, 37, 79, 95, 96]. En su lugar, está presente en todos los casos el modo de vibración de doblamiento de enlaces tipo Si_mH_n , en el rango de $600-730\text{ cm}^{-1}$ [34]. Este modo se ha relacionado principalmente con la pasivación de la superficie de nanocristales de silicio en películas delgadas de pm-Si:H [34, 97].

Los resultados observados de FTIR son consistentes con las caracterizaciones anteriores. El Cl atómico generado en el plasma puede extraer y/o reemplazar átomos de H, eliminando enlaces Si-H y Si-Si débiles que causan la degradación fotoinducida del material, promoviendo a su vez la formación de Si nanocristalino.

3.6 Conductividad oscura y Fotoconductividad.

Para observar la evolución de la conductividad oscura y de la fotoconductividad es necesario mostrar las gráficas de las mediciones de corriente realizadas a cada película como función del tiempo. De las aproximadamente más de 250 horas de medición con la lámpara encendida (a una densidad de potencia luminosa de 94 mW/cm^2 y espectro AM 1.5), había momentos en los que se apagaba la lámpara por algunas horas para realizar la medición en completa oscuridad, como lo indica la figura 3.18 (aunque no en todas las muestras se pudo repetir la misma secuencia). Es importante señalar que la diferencia de temperaturas promedio máxima medida entre oscuro e iluminado es de 13°C (desde 21°C y hasta 34°C , respectivamente), valor muy por debajo de las diferencias de temperaturas típicas que producen defectos de coordinación en el material (reportadas por encima de 100°C) [13].

La figura 3.18 es una gráfica de la medición de corriente como función del tiempo a escala lineal en horas, mostrando la corriente oscura (caídas de corriente) y fotocorriente (subida de corriente) para una muestra. Para tener una mejor visión de la tendencia, también se muestra la misma gráfica en escala log-log con el eje del tiempo

en minutos. Dicha gráfica es representativa de las mediciones realizadas a todas las películas de esta investigación.

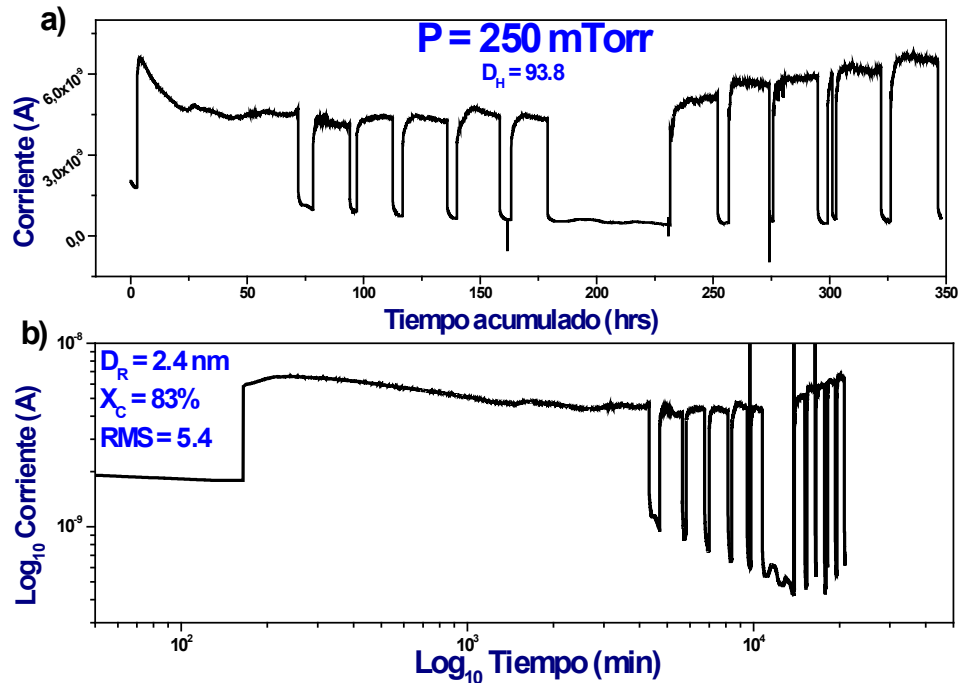


Fig.3.18. Gráfica de medición de corriente en condiciones oscuras e iluminadas, en escala lineal (a) y logarítmica (b), para una de las muestras estudiadas.

De la gráfica 3.18-b es posible hallar tendencias del comportamiento de la corriente oscura e iluminada, gracias a que los experimentos se realizaron de modo sistemático y sin interrupción del equipo de medición. De esta manera, y utilizando las características geométricas de las muestras, se obtiene la conductividad oscura y la fotoconductividad para discutir su evolución separadamente.

Debido a los posibles cambios en las propiedades de transporte eléctrico producidos por el oxígeno hallado en algunas muestras y su estructura porosa (obtenido de los resultados de XPS y SEM, respectivamente) el análisis de la conductividad oscura y la fotoconductividad se realizan separando las muestras en muestras oxidadas y muestras no oxidadas, cuyo criterio es en relación al análisis del porcentaje atómico de oxígeno obtenido de la figura 3.13. La tabla 3.6 muestra la nomenclatura asignada a las muestras dependiendo del rango de concentración de oxígeno, todas las muestras están en función de los parámetros de crecimiento y estructura interna.

Tabla 3.6. Nomenclatura de las muestras, separadas en muestras no oxidadas y oxidadas, debido a la concentración de oxígeno hallada por XPS, en función de los parámetros de crecimiento y estructurales.

Nombre de la muestra	Parámetros de crecimiento		Parámetros Estructurales		Rango de concentración de O
	Presión [mTorr]	Dilución D_H [%]	X_C [%]	D_R [nm]	
MUESTRAS NO OXIDADAS					
N1	500	90.9	65	3.1	< 15
N2	250	93.8	69	3.2	< 15
N3	250	83.3	70	2.7	< 15
N4	250	90.9	83	2.4	< 15
N5	500	83.3	92	2.8	< 15
MUESTRAS OXIDADAS					
O1	250	95.2	94	4.2	> 25
O2	500	95.2	94	3.4	> 25
O3	500	93.8	95	3.3	> 25

La figura 3.19 muestra en escalas logarítmicas las gráficas del comportamiento temporal de la conductividad en oscuridad (a) y la fotoconductividad (b), para las muestras no oxidadas.

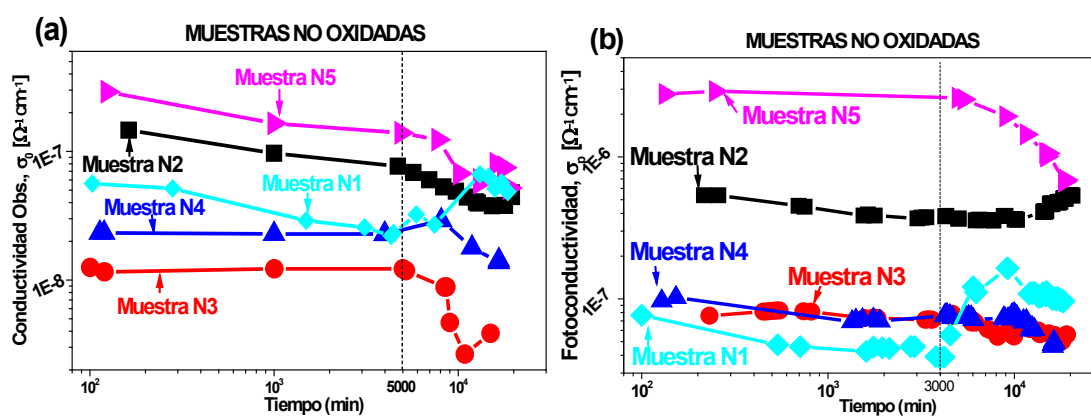


Fig. 3.19. Gráfica de conductividad oscura (a) e iluminada a una radiación de AM1.5 a 94mW/cm^2 (b), para las películas que no mostraron oxígeno en su interior.

Lo primero que hay que notar de la figura 3.19 es la inconsistencia con el efecto Staebler-Wronski (figura 1.10) debido a que hubo un mayor tiempo de estabilidad en la conductividad, e incluso aumento para algunas muestras, tanto en oscura como bajo iluminación. Se puede inducir que este comportamiento puede ser debido a la reducción considerable de enlaces de tipo Si-H, los cuales se ha reportado que causan en gran medida la degradación fotoinducida del material^[53]. Este hecho confirma la importancia del papel que juegan los átomos de cloro en la estabilidad de las películas de pm-Si:H muy discutida en este trabajo.

De la misma figura 3.19 es importante señalar los cambios sufridos en la conductividad después de los 5000 min para conductividad oscura y 3000 min para fotoconductividad, (figura 3.19 a y b, respectivamente). Antes de estos tiempos se observa una cierta estabilidad para la mayoría de las muestras, aunque la magnitud de la conductividad sea diferente para cada muestra. Después de estos tiempos hay cambios drásticos en las tendencias, mostrando en algunos casos una caída en la conductividad pero en otros un incremento, y en ambos casos de hasta un orden de magnitud. Es notorio el caso de la muestra N1, la cual marca un incremento drástico en conductividad oscura (después de 5000 min) e iluminada (después de 3000 min), aunque en ambos casos, después comienza a estabilizarse en un valor mayor al inicial.

Otra de las observaciones de la figura 3.19 es la sobresaliente fotoconductividad de casi uno y dos órdenes de magnitud por encima de las demás (Figura 3.16-9) para las muestras N2 y N5, respectivamente. Además, a pesar de que la película N5 se fotodegrada y la N2 tiene un incremento en la fotoconductividad, ambas convergen al mismo valor. No obstante, estas mismas muestras (N5 y N2), junto con la muestra N1 (que arrojó una mínima fotoconductividad), también muestran convergencia en la conductividad en oscuro (Figura 3.19-a).

La figura 3.20 muestra gráficas logarítmicas del comportamiento temporal de la conductividad en oscuro y la fotoconductividad, para las muestras oxidadas.

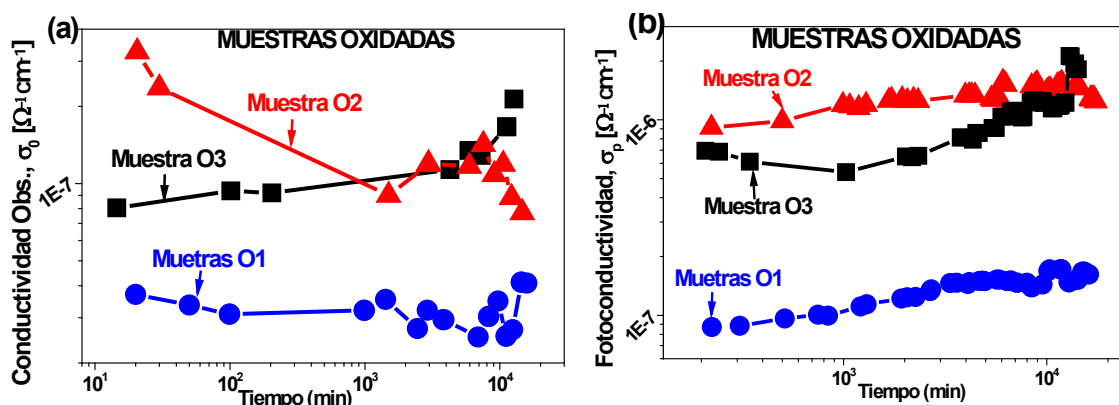


Fig. 3.20. Gráfica de conductividad oscura (a) e iluminada con radiación de AM1.5 a 94 mW/cm² (b), para las muestras que sí mostraron oxígeno en su interior.

De la figura 3.20 es posible notar que en general las gráficas no muestran caídas en la conductividad oscura e iluminada (efecto que también resulta inconsistente con el efecto Staebler-Wronski), a excepción de la muestra O 2 que denota una caída en la conductividad oscura (figura 3.20-a). Por otro lado, una observación importante es que los valores de conductividad (oscura e iluminada) de la muestra O1 son casi un orden de magnitud por debajo de las muestras O2 y O3, lo cual se puede atribuir al efecto del cambio de presión de 250 a 500 mTorr utilizado en el crecimiento de O2 y O3 (Tabla 3.6). Otra observación de la figura 3.20 es que en general la conductividad resultó ser más estable para la mayoría de las muestras durante todo el tiempo de medición, a diferencia de las muestras no oxidadas donde hubo tiempos a partir de los cuales hay cambios de conductividad.

Para dar interpretación estructural al comportamiento de la conductividad descrito en las figuras 3.16 y 3.17, la tabla 3.7 proporciona el porcentaje de degradación o mejora de cada muestra en términos de los parámetros de crecimiento y propiedades estructurales de las películas delgadas de pm-Si:H.

Tabla 3.7. Porcentaje de degradación (valor positivo) o mejora (valor negativo) en la conductividad (iluminada y oscura) separadas en muestras no oxidadas y oxidadas como función de los parámetros de crecimiento y estructurales.

Nombre de la muestra	Parámetros de crecimiento		Parámetros Estructurales		% de degradación o mejora $\left(\frac{\sigma_i - \sigma_f}{\sigma_i}\right)$	
	Presión [mTorr]	Dilución D _H [%]	X _c [%]	D _R [nm]	Iluminado	Obscuro
MUESTRAS NO OXIDADAS						
N1	500	90.9	65	3.1	-92%	-103%
N2	250	93.8	69	3.2	-15%	73%
N3	250	83.3	70	2.7	34%	68%
N4	250	90.9	83	2.4	34%	23%
N5	500	83.3	92	2.8	65%	58%
MUESTRAS OXIDADAS						
O1	250	95.2	94	4.2	-68%	-25%
O2	500	95.2	94	3.4	-16%	73%
O3	500	93.8	95	3.3	-191%	-155%

De la tabla 3.7, respecto a las muestras no oxidadas para el caso iluminado, se puede observar una disminución de la degradación iluminada, incluso hasta un aumento en la mejora de conductividad, conforme decrece la fracción cristalina, X_c. La muestra que mostró la mayor foto-degradación (con 65% iluminado) es la muestra N5, la cual tiene la mayor fracción cristalina (X_c = 92%) y con D_R = 2.8 nm. Mientras que la muestra N1, con menor fracción (X_c = 65%) y D_R = 3.1 nm, es la que obtuvo la mayor mejora de conductividad iluminada (con 92%), ambas muestras fueron crecidas a 250 mTorr. Se ha reportado que el decaimiento de la fotoconductividad está relacionada con un corrimiento del nivel de Fermi hacia la mitad del *Gap*, debido al incremento en la densidad de defectos ^[11], el hecho de que en nuestro caso haya un comportamiento contrario puede ser indicio de la pasivación de enlaces sueltos, responsables de generar dichos defectos.

Respecto al tamaño promedio de los nanocristales, las películas con mayor tamaño (3.1 y 3.2nm) son las que mostraron mayor conductividad. Aquí es importante

mencionar que un incremento en el tamaño de los nanocristalitos reduce el área de las fronteras lo que podría contribuir a la conducción de electrones^[91].

Respecto a la conductividad en oscuridad σ_0 , no se observa una tendencia tan marcada con la fracción cristalina x_C , como el caso iluminado. Sin embargo, es importante mencionar que existe una relación entre ambos parámetros dada por $\sigma_0 = x_C L n \sigma_C + (1 - x_C) L n \sigma_A$, donde σ_C es la contribución a la conductividad por la fase cristalina y σ_A es la contribución de la fase amorfa^[9]. De este modo se deduce que para nuestras muestras existe una muy poca contribución a la conductividad por la fase amorfa pero esa poca contribución puede ser la encargada de los pequeños valores de degradación mostrados en algunas de las películas o incluso la mejora hallada en la muestra N1.

Aunque ha sido ampliamente reportado el efecto Staebler-Wronsky sobre las películas delgadas de a-Si:H, son pocos los trabajos donde se han reportado películas delgadas de silicio microcristalino ($\mu\text{-Si:H}$) con altas fracciones volumétricas cristalinas que son inmunes al efecto Staebler-Wronski^[98, 99]. Sin embargo, los resultados de la presente investigación, aunque mostraron esa inmunidad, arrojaron una tendencia a aumentar la conductividad con la disminución de la fracción cristalina, X_C . La mejora en la conductividad en general puede ser debido a la misma naturaleza nanocristalina que caracteriza al pm-Si:H. La mayor contribución a la conductividad de las películas debiera ser principalmente proveniente de su parte cristalina debido al arreglo estructural pero el tamaño de los nanocristales de Si es de sólo algunos nanómetros, lo que hace que la conductividad sea completamente diferente al c-Si en bulto. Sin embargo, la suma de todas las pequeñas contribuciones nanocristalinas hace que sean notables esas diferencias en las conductividades de las películas. Esto hace que el aumento a la conducción (oscura e iluminada) observada al disminuir X_C , sea influenciada en su mayoría por tuneo y/o salto de los portadores entre las fronteras de los nanocúmulos cristalinos^[39, 100]. Este modelo es confirmado por los resultados de Raman (figura 3.8) que muestran que el aumento en la dilución de hidrógeno marca una tendencia a aumentar tanto la fracción cristalina como los tamaños promedio de los nanocúmulos, lo que podría indicar que el aumento en la fracción cristalina es mayormente influenciado por el crecimiento de los nanocúmulos cristalinos que por su densidad.

Para las muestras oxidadas de la tabla 3.5, respecto a conductividad en oscuro, la muestra O2 fue la única que obtuvo una degradación del 73% (figura 3.20-a). Respecto a las muestras bajo iluminación, se observa que ninguna de las películas mostró fotodegradación, todas las muestras de ese conjunto mostraron mejoras bajo iluminación. De esta serie de muestras oxidadas la de mayor fracción cristalina ($X_c = 95\%$) con el menor tamaño promedio de nanocrystal ($D_R = 3.3\text{nm}$) es la película que obtuvo los máximos valores de conductividad, con mejoras de 191% y 155% (valores negativos) en iluminación y en oscuro, respectivamente.

Existen trabajos que comprueban que los cambios en la conductividad (oscura o iluminada) son debido al tiempo de permanencia de la muestra al ambiente, de cuyas componentes se ha sugerido que el oxígeno y el vapor de agua son los responsables del incremento ^[98, 100]. El oxígeno incorporado por reacciones de hidrólisis por exposición ambiental después del proceso de crecimiento, y que contribuye a la conducción reduciendo centros de recombinación en las fronteras de los nanocúmulos con la pasivación de los enlaces sueltos, con enlaces más estables que los de tipo Si-H responsables del efecto Steabler-Wronski, puede estar provocando cambios irreversibles en la densidad de estados como resultado de las pequeñas reacciones químicas en las fronteras de los nanocúmulos ^[98]. Se ha reportado para materiales microcristalinos con alta fracción cristalina que uno de estos cambios puede ocurrir por la oxidación en las fronteras haciendo que el nivel de Fermi se desplace hacia el extremo de la banda de conducción ^[101].

Existen dos tipos de modelo para el pm-Si:H que fue modificado por oxidación en el ambiente ^[102]. El primero consiste en nanocúmulos de silicio cristalino y de óxido de silicio embebidos en una matriz amorfa de silicio, llamado modelo de mosaico. El segundo modelo es una matriz SiO_2 estequiométrica que contiene cúmulos cristalinos o amorfos de silicio cubiertos por óxido, llamado modelo de estructura de capa. En la estructura mosaico la conducción es influenciada por el silicio amorfo mediante saltos de portadores a temperatura ambiente. En este modelo, la conductividad es determinada por barreras de potencial tipo Schottky muy delgadas en las fronteras de grano, que separan los nanocúmulos adyacentes, por donde los portadores no se difunden y son atrapados. Para este modelo, también se ha mostrado que hay una contribución a la conducción por efecto Poole-Frenkel, sacando a los electrones atrapados en estados localizados mandándolos a la banda de conducción. En el modelo de capa la

conductividad es función de la concentración de oxígeno y también es limitada por las barreras de potencial en las fronteras, las cuales tienden a ser más de estructura de pozo de potencial que permite el tunelamiento. Sin embargo, dependiendo del grado de concentración de oxígeno, es posible que haya una transición de una geometría formada por cúmulos separados (estructura mosaico, a bajas concentraciones de oxígeno) que comienzan a conectarse (estructura de capa por encima de una determinada concentración de oxígeno), en donde la conductividad es altamente sensible por la estructura de las fronteras de los nanocúmulos.

En el a-Si:H a temperatura ambiente el número de electrones en los estados extendidos es muy bajo y la conducción es en gran medida debida a saltos asistidos por fonones cuyas energías son cercanas al nivel de Fermi ^[102]. En materiales nanocrystalinos la presencia de las barreras de potencial en las fronteras de grano limita el movimiento de portadores. La conducción es debida a portadores libres emitidos por niveles doadores superficiales debido al oxígeno atrapado en los granos de silicio cristalino. El atrapamiento de los electrones en estados aceptores profundos de las fronteras de grano, hace que el nivel de Fermi se coloque cerca de la mitad del Gap, resultando en un diagrama de bandas con barrera Schottky en las fronteras de grano ^[102].

3.7 Foto-sensibilidad y longitud de difusión de portadores minoritarios.

Para determinar la capacidad de foto-estabilidad de las muestras, bajo la iluminación utilizada ($AM\ 1.5\ a\ 94\ mW/cm^2$) durante los más de diez mil minutos, se analiza el comportamiento de la foto-sensibilidad porcentual, que por su proporcionalidad directa con el producto “movilidad-tiempo de vida” (relación 2.10), se considera una estimación de la tendencia porcentual del producto $\mu\tau$. Así mismo, para apreciar un nivel de pasivación de las películas, y también debido a la proporción cuadrática con el producto $\mu\tau$ (relación 1.21), se está estimando el comportamiento porcentual de la longitud de difusión de los portadores minoritarios L_{Dif} , ambos parámetros obtenidos de la medición de la foto-sensibilidad porcentual a una temperatura de 34°C.

La figura 3.21 muestra en la misma gráfica la foto-sensibilidad porcentual y la longitud de difusión para los tiempos bajo radiación de las muestras. Las mediciones están separadas en las muestras oxidadas y las no oxidadas.

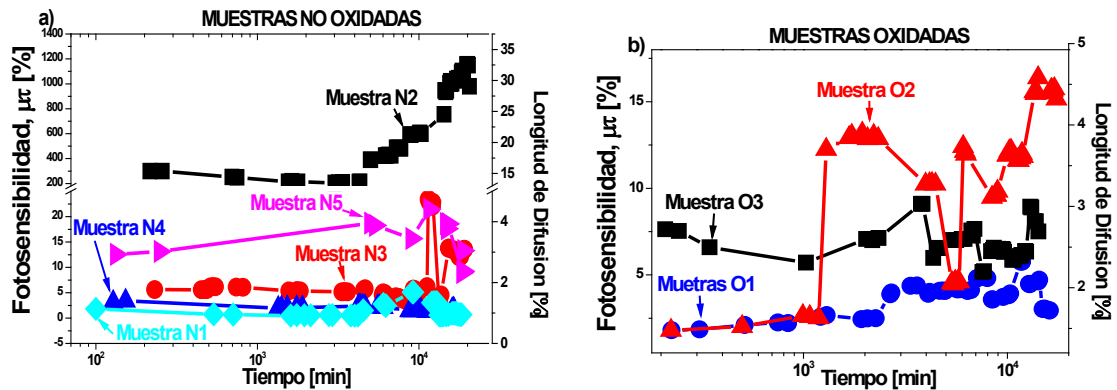


Fig.3.21. Gráfica de foto-sensibilidad (o estimación del producto $\mu\tau$ a 34°C) y estimación de longitud de difusión, L_{Dif} , en función del tiempo en iluminación de AM 1.5 a 94mW/cm², para las muestras; a) no oxidadas y (b) oxidadas.

De la figura 3.21 para el caso de las muestras no oxidadas (figura 3.21-a) se observa en la mayoría de las películas que no hay caídas considerables, tanto en la estimación del porcentaje del producto $\mu\tau$ como en la de la longitud de difusión L_{Dif} , durante todo el tiempo de radiación, como ha sucedido en trabajos realizados por otros autores [23, 51]. La única excepción fue la muestra N5 la cual sí mostró una disminución después de los 4000 min en radiación, teniendo que esta película contiene la máxima fracción cristalina ($X_C = 92\%$) y con el menor tamaño de nanocúmulo ($D_R = 2.8\text{nm}$). En este caso el decaimiento en la longitud de difusión puede ser debido a las altas tasas de recombinación de portadores fotogenerados en las fronteras de grano de los nanocúmulos [11], ya que esta película mostró una alta fracción de material nanocristalino (máximo X_C y mínimo D_R), lo que lleva a un aumento en las fronteras de grano respecto a las demás.

El incremento notable de la figura 3.21 es el caso de la muestra N2, la cual tiene una estructura de baja fracción cristalina ($X_C = 69\%$) y con el mayor tamaño de nanocúmulo ($D_R = 3.2\text{nm}$), indicio de menor cantidad de fronteras de grano. Para esta muestra se mantiene una fotosensibilidad por arriba de 1200%, hasta los 4000 min, con un porcentaje en la longitud de difusión de 15%. Posteriormente estos valores incrementan notoriamente hasta un 1200% en fotosensibilidad y a 35% en porcentaje de longitud de difusión. Estas características colocan a la muestra como la que obtuvo la mejor respuesta de fotosensibilidad y corresponde a la película crecidas a 250mTorr con

dilución de hidrógeno de 93.8%. Es interesante señalar que el hecho de que la muestra N2 haya mostrado la máxima caída de conductividad oscura (máxima degradación oscura de la Tabla 3.5) y una mejora en la fotoconductividad, llevó a tener las máximas fotosensibilidad y longitud de difusión porcentual de l conjunto de muestras no oxidadas. Para una mejor ubicación, la figura 3.18 de este trabajo corresponde a las mediciones de fotocorriente realizadas a esta misma muestra N2.

Las nanoestructuras, la estructura amorfa y la región de interfaz entre ambas son responsables de todos los mecanismos de transporte de la película. El transporte de portadores entre elementos de la misma fase (nanoestructuras o estructuras amorfas) puede ser realizado por tuneo, salto o por emisión térmica a través de las interfaces de las fronteras de grano. Es posible interpretar que el transporte de portadores de carga es mayormente influenciado por los cambios en las fronteras de grano entre las diferentes fases, debido a; la reducción, el adelgazamiento y una mejor pasivación influenciada por el cloro. El hecho de que se pueda asumir una mejor pasivación radica en que al hallar valores mayores en el porcentaje la longitud de difusión de los portadores minoritarios fotogenerados (L_{Dif}) implica un aumento en su tiempo de vida (τ) inducido por la saturación de enlaces sueltos que ya no pueden actuar como centros de recombinación en las fronteras de grano ^[103]. Este análisis indica que tanto la fotosensibilidad porcentual, como la longitud de difusión de los portadores minoritarios, se ven afectados por la fracción cristalina y el tamaño promedio de los nanocúmulos. Se ha reportado que materiales con estructura similar a esta muestra, de pm-Si:H conformado por una matriz más relajada conteniendo nanocúmulos de silicio cristalino con tamaños promedio entre 3 y 5nm, mostraron valores de producto $\mu\tau$ por encima del a-Si:H y parecido al de $\mu\text{c-Si:H}$ ^[18, 104].

Para el caso de las muestras oxidadas (figura 3.21-b) la estimaciones del producto $\mu\tau$ y de L_{Dif} indican que todas las muestras tuvieron aumentos, una incluso de hasta 18% y casi 5%, respectivamente. Sin embargo, en general se mostraron porcentajes por debajo de las muestras no oxidadas y con variaciones muy abruptas. El hecho de que para estas muestras se hayan encontrado incrementos considerables en la conductividad oscura hace que la fotosensibilidad sea pequeña, menor a 20% para todo este conjunto de muestras. Esto puede ser debido a la incorporación de impurezas que contribuyeron a la conducción, lo que significa que, bajo condiciones de radiación, la recombinación de portadores foto-generados en las fronteras de los nanocúmulos es significativa. Con este

análisis es posible decir que para este conjunto de muestras el oxígeno es causante de los incrementos en la conductividad oscura mas no para la fotoconductividad, lo cual hace que el material tenga una fotorepuesta muy pobre.

Los resultados anteriores indican que las películas de pm-Si:H obtenidas en esta investigación distan de ser homogéneas y, por lo tanto, se podría concluir que sus propiedades electrónicas se ven afectadas por la heterogeneidad. Sin embargo, la incorporación de nanocristales va acompañada de la obtención de una matriz más ordenada junto con una mejora en las propiedades electrónicas y de transporte.

Conclusiones

Los resultados de AFM pudieron constatar que los cambios en la presión de la cámara y en la dilución de hidrógeno D_H determinan los procesos en el plasma con la superficie, obteniendo diferentes morfologías en cada muestra. Para las muestras crecidas a presión de 250 mTorr, al aumentar D_H aumenta la rugosidad superficial disminuyendo su altura promedio. A 500mTorr se observó que el aumento en D_H causa fragmentaciones de granos.

El análisis Raman comprobó la existencia de tres fases: amorfa, nanocrystalina y cristalina (constatado por micrografías de HRTEM). Con el análisis deconvolutivo se obtuvo el tamaño promedio de los nanocristales, D_R , (que no supera los 5 nm de diámetro, lo que infiere que las propiedades del material están influenciadas por confinamiento cuántico) y la fracción cristalina X_C (por encima del 30%, valor mayor que los obtenidos con SiH_4 como precursor de silicio), y ambos parámetros aumentan con el aumento de la dilución de hidrógeno para ambas presiones. El análisis confirma el modelo de cristalización local por las reacciones exotérmicas del hidrógeno atómico con el cloro al reaccionar y ser extraídos preferencialmente como HCl.

Con la espectroscopía UV-VIS se obtuvo un *Gap* óptico E_g^{op} ajustable como resultado de los distintos parámetros estructurales, resultado de los cambios en las condiciones de crecimiento en el sistema PECVD. Se comprobó que E_g^{op} es influenciado por confinamiento cuántico y su ampliación se atribuye a la mejora de orden de corto y medio alcance, así como a la presencia de nanocristales. Dado que el *Gap* óptico del a-Si:H está alrededor de 1.75 eV, es posible decir que las películas de pm-Si:H obtenidas en nuestro sistema y utilizando la mezcla clorada $SiH_2Cl_2-H_2$ pueden alcanzar propiedades ópticas similares a las de a-Si:H pero con diferentes estructura interna al variar los parámetros de crecimiento.

Los perfiles de composición química de XPS mostraron diferentes comportamientos en los porcentajes atómicos correspondientes a Cl, O y Si para distintas profundidades de las películas delgadas. La cantidad de cloro se mantuvo siempre inferior al 10% en todas las muestras y disminuyó al aumentar D_H y la presión, lo que fortalece al modelo del proceso de extracción de cloro como HCl. Por otro lado, se confirmó la oxidación superficial que siempre aparece en películas delgadas de silicio expuestas al ambiente. Se encontró que la alta presión y altas diluciones de hidrógeno

propician la formación de óxidos sub-estequiométricos (SiO_x) debido a la exposición ambiental, lo cual pone en evidencia la presencia de porosidad (corroborado por HRTEM). Este resultado abre la necesidad de separar los resultados de transporte eléctrico en muestras no oxidadas (cuyo porcentaje de oxígeno es menor a 1.5%) y oxidadas (porcentaje mayor a 2.5%). Se mostró que utilizando diclorosilano como gas precursor de silicio a baja dilución de hidrógeno se obtienen películas químicamente estables, resistentes a la oxidación y con un alto grado de cristalización.

Con respecto a los resultados de FTIR, se confirma la ausencia de enlaces Si-H, siendo estos enlaces los propensos a generar la degradación del material inducida por luz. Este hecho puede indicar la obtención de películas de pm-Si:H con una mejor estabilidad ante radiación solar en comparación con materiales obtenidos utilizando silano. El Cl atómico generado en el plasma puede no sólo actuar como enlace terminal de enlaces sueltos, sino también extrae y/o reemplaza átomos de H, eliminando enlaces Si-H y Si-Si débiles que causan la degradación foto-inducida del material, promoviendo a la vez la formación de Si nanocristalino.

Se realizaron mediciones de conductividad en oscuridad y de fotoconductividad, esta última con las muestras bajo una radiación de 9.4 mW/cm^2 y espectro 1.5 A.M, durante alrededor de quince mil minutos manteniendo la temperatura no mayor a 34°C . Se destaca que nuestras películas hay inhibición del efecto Steabler-Wronski debido a que se observaron estabilidades en la fotoconductividad y conductividad oscura en tiempos mayores, más aún, se obtuvieron aumentos considerables en dichos parámetros. Este hecho confirma la importancia del papel que juegan los átomos de cloro en la estabilidad de las películas de pm-Si:H. La mejora en la conductividad en general puede ser debido a la existencia de las interfaces (amorfo-cristalina) que caracterizan la naturaleza nanocristalina del pm-Si:H, donde la contribución puede ser influenciada por tuneo de electrones entre las fronteras de los nanocúmulos cristalinos (por la contribución nanocristalina) y/o el salto de los portadores (por la contribución amorfa).

Respecto a las muestras oxidadas, los aumentos de la conductividad son influenciados por el tiempo en exposición al ambiente sufridos antes de la medición, provocando reacciones químicas superficiales como oxidación. Las interacciones entre los enlaces sueltos, átomos de hidrógeno y cloro, así como especies adsorbidas del medio ambiente, introducen cambios en la densidad de estados como resultado de las

pequeñas reacciones químicas en las fronteras de los nanocúmulos haciendo que el nivel de Fermi sea recorrido hacia el extremo de la banda de conducción. Los mecanismos de conducción en este caso pueden ser una contribución de tunelamiento y saltos (por la naturaleza nanocristalina del p-m-Si:H), efectos Schottky y Poole-Frenkel por el efecto de oxígeno.

El análisis de fotosensibilidad porcentual para estimar las tendencias tanto del porcentaje en el producto “movilidad-tiempo de vida, $\mu\tau$ ” como de la “longitud de difusión de los portadores minoritarios, L_{Dif} ” indica que con respecto al conjunto de muestras no oxidadas hay una notable dependencia del espesor, cantidad y grado de pasivación de las fronteras de grano como interfaz entre las diferentes fases y que a su vez este parámetro depende de la fracción cristalina y el tamaño promedio de los nanocúmulos, ambos parámetros controlables con el tipo de crecimiento de las películas de p-m-Si:H. Se encontró un mayor tiempo de vida de portadores foto-inducidos (τ) promovido por la saturación de enlaces sueltos con enlaces más estables y que dejan de ser centros de recombinación.

Para las muestras oxidadas, se encontró que el oxígeno es el causante de los incrementos en la conductividad oscura, mediante contribuciones por efecto Schottky y Poole-Frenkel, sin embargo el material presenta una fotorespuesta muy pobre, lo que significa que las estimaciones del producto $\mu\tau$ y de L_{Dif} son pequeñas debido a la recombinación de los portadores foto-generados en las fronteras de los nanocúmulos.

La muestra que obtuvo las mejores propiedades de transporte de carga de toda la investigación corresponde a la película crecida a 250mTorr con dilución de hidrógeno de 93.8% y que sus propiedades estructurales, arrojaron una fracción cristalina de 69% y tamaño de nanocúmulo de 3.2nm. Esta muestra aumenta su fotosensibilidad hasta un 1200%, con un porcentaje en la longitud de difusión de 35%.

Todo estos resultados confirman el papel que juegan las ventajas de los átomos de cloro en las películas de p-m-Si:H, ya que la pasivación lograda en el material es realizada con enlaces diferentes a los de tipo Si-H, los cuales causan en gran medida la degradación foto-inducida del material, además de que el Cl atómico generado en el plasma actúa también como enlace terminal.

REFERENCIAS

- [1] G. Santana, O. de Melo, J. Aguilar-Hernández, B. M. Monroy, J. Fandiño, F. Cruz, a. Ortiz, G. Contreras-Puente, and J. C. Alonso, “Optical and morphological properties of SiN_x/Si amorphous multilayer structures grown by Plasma-enhanced chemical vapor deposition,” *Physica Status Solidi (C)*, vol. 2, no. 10, pp. 3698–3701, 2005.
- [2] B. Monroy, G. Santana, J. Aguilar-Hernández, A. Benami, J. Fandino, A Ponce, G. Contreras-Puente, A. Ortiz, and J. C. Alonso, “Photoluminescence properties of SiN_x/Si amorphous multilayer structures grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition” , *Journal of Luminescence*, vol. 121, no. 2, pp. 349–352, 2006.
- [3] B. M. Monroy, G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz, and J. C. Alonso, “Growth of Silicon Nanoclusters on Different Substrates by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition” , *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 6, no. 12, pp. 1–4, 2006.
- [4] A. Benami, G. Santana, B. M. Monroy, A. Ortiz, J. C. Alonso, and J. Fandin, “Visible photoluminescence from silicon nanoclusters embedded in silicon nitride films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition” , *Physica E*, vol. 38, pp. 148–151, 2007.
- [5] G. Santana, B. M. Monroy, A. Ortiz, L. Huerta, J. C. Alonso, J. Fandiño, J. Aguilar-Hernández, E. Hoyos, F. Cruz-Gandarilla, and G. Contreras-Puente, “Influence of the surrounding host in obtaining tunable and strong visible photoluminescence from silicon nanoparticles” , *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 4, p. 041916, 2006.
- [6] M. L. Theye, “Optical Absorption in Amorphous Semiconductors*” , *Physica Scripta*, pp. 157–161, 1989.
- [7] K. Ohkawa, S. Shimizu, H. Sato, and T. Komaru, “Stability of a-Si: H solar cells deposited by Ar-treatment or by ECR techniques” , *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 66, pp. 297–303, 2001.
- [8] S. Guha, J. Yang, A. Banerjee, B. Yan, and K. Lord, “High quality amorphous silicon materials and cells grown with hydrogen dilution” , *Solar Energy Materials & solar cells*, vol. 78, pp. 329–347, 2003.
- [9] J. Löffler, A. Gordijn, R. L. Stolk, H. Li, J. K. Rath, and R. E. I. Schropp, “Amorphous and ‘ micromorph ’ silicon tandem cells with high open-circuit voltage” , *Solar Energy Materials& solar cells*, vol. 87, pp. 251–259, 2005.
- [10] J. M. Gibson, M. M. J. Treacy, P. M. Voyles, and J. R. Abelson, “Structural disorder induced in hydrogenated amorphous silicon by light soaking” , *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 21, pp. 3093–3095, 1998.
- [11] W. Beyer and H. Mel, “Comparative study of light-induced photoconductivity hydrogenated amorphous silicon” , *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 200, pp. 466–469, 1996.
- [12] T. Shimizu, “Staebler-Wronski Effect in Hydrogenated Amorphous Silicon and Related Alloy Films” , *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 6, pp. 3257–3268, 2004.
- [13] A. K. O. Odziej, “Staebler-Wronski effect in amorphous silicon and its alloys” , *Science And Technology*, vol. 12, no. 1, pp. 21–32, 2004.
- [14] H. L. E. Bohmer, “Photoelectron spectroscopy studies of microcrystalline / amorphous silicon interfaces” , *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 269, pp. 266–269, 2000.
- [15] P. Roca i Cabarrocas, “Plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous, polymorphous and microcrystalline silicon films” , *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 266–269, pp. 31–37, 2000.
- [16] G. Lihui and L. Rongming, “Studies on the formation of microcrystalline silicon with PECVD under low and high working pressure” , *Thin Solid Fims*, vol. 376, pp. 249–254, 2000.

- [17] T. Repmann, B. Sehrbrock, C. Zahren, H. Siekmann, B. Rech, "Microcrystalline silicon thin film solar modules on glass", *Solar Energy Materials & solar cells*, vol. 90, pp. 3047–3053, 2006.
- [18] P. Roca i Cabarrocas*, A. Fontcuberta i Morral, Y. Poissant, "Growth and optoelectronic properties of polymorphous silicon thin films", *Thin Solid Films*, vol. 403–404, pp. 39–46, 2002.
- [19] C. R. Wronski, R. W. Collins, J. M. Pearce, J. Deng, V. Vlahos, G. M. Ferreira, and C. Chen, "Optimization of Phase-Engineered a-Si:H-Based Multijunction Solar Cells", *NCPV and Solar Program Review Meeting 2003*, pp. 789–792, 2003.
- [20] M. Kondo and A. Matsuda, "Novel aspects in thin film silicon solar cells – amorphous, microcrystalline and nanocrystalline silicon", *Thin Solid Films*, vol. 457, pp. 97–102, 2004.
- [21] V. S. Waman, M. M. Kamble, M. R. Pramod, S. P. Gore, a. M. Funde, R. R. Hawaldar, D. P. Amalnerkar, V. G. Sathe, S. W. Gosavi, and S. R. Jadkar, "Influence of the deposition parameters on the microstructure and opto-electrical properties of hydrogenated nanocrystalline silicon films by HW-CVD", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, no. 21, pp. 3616–3622, 2011.
- [22] W. Bronner, J. Kleider, R. Brüggemann, P. Roca i Cabarrocas, D. Mencaraglia, and M. Mehring, "Comparison of transport and defects properties in hydrogenated polymorphous and amorphous silicon", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 299–302, pp. 551–555, 2002.
- [23] C. Longeaud, "Properties of a new a-Si:H-like material: hydrogenated polymorphous silicon", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 227–230, pp. 96–99, 1998.
- [24] J. P. Kleider, M. Gauthier, C. Longeaud, D. Roy, O. Saadane, and R. Brüggemann, "Spectral photoresponses and transport properties of polymorphous silicon thin films", *Thin Solid Films*, vol. 404, pp. 188–192, 2002.
- [25] R. Butté, S. Vignoli, M. Meaudre, R. Meaudre, O. Marty, L. Saviot, and P. Roca i Cabarrocas, "Structural, optical and electronic properties of hydrogenated polymorphous silicon films deposited at 150°C", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 266–269, pp. 263–268, 2000.
- [26] B. P. Swain, "The structural characterisation of HWCVD-deposited nanocrystalline silicon films", *South African Journal of Science*, vol. 105, no. 1–2, 2009.
- [27] H. Matsui, T. Saito, J. Saha, and H. Shirai, "Correlation between micro-roughness, surface chemistry, and performance of crystalline Si/amorphous Si: H: Cl hetero-junction solar cells", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, no. 19–25, pp. 2483–2487, 2008.
- [28] R. Martins, A. Mac, I. Ferreira, R. Nunes, A. Bicho, and E. Fortunato, "Investigation of the amorphous to microcrystalline phase transition of thin film silicon produced by PECVD", *Thin Solid Films*, vol. 317, pp. 144–148, 1998.
- [29] D. Han, K. Wang, J. M. Owens, C. Hill, N. Carolina, L. Gedvilas, and B. Nelson, "Hydrogen structures and the optoelectronic properties in transition films from amorphous to microcrystalline silicon prepared by hot-wire chemical vapor deposition", *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 7, pp. 3776–3783, 2003.
- [30] A. Abramov, D. Daineka, Y. Djeridane, and P. Roca, "Detailed study of surface and interface properties of lc-Si films", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 2218–2222, 2008.
- [31] M. I. To and M. K. Ondo, "Systematic Study of Photodegradation of Tailored Nanostructure Si Solar Cells by Controlling Their Medium Range Order", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 8, pp. 230–232, 2006.
- [32] H. Fujiwara, M. Kondo and A. Matsuda, "Stress-Induced Nucleation of Microcrystalline Silicon from Amorphous Phase," *Applied Physics*, vol. 41, no. 5, pp. 2821–2828, 2002.
- [33] S. M. Ā, R. Goswami, and S. Ray, "Light induced degradation in nanocrystalline Si films and related solar cells: Role of crystalline fraction", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, pp. 674–679, 2009.

- [34] A. Remolina, B. M. Monroy, M. F. García-Sánchez, A. Ponce, M. Bizarro, J. C. Alonso, A. Ortiz, y G. Santana, “Polymorphous silicon thin films obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition using dichlorosilane as silicon precursor”, *Nanotechnology*, vol. 20, no. 24, p. 245604, 2009.
- [35] H. Shirai, “Disorder-induced nucleation in the nanocrystalline silicon film growth from chlorinated materials by rf plasma-enhanced chemical vapor deposition”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 338–340, pp. 115–118, 2004.
- [36] E. J. Nemanick, P. T. Hurley, L. J. Webb, D. W. Knapp, D. J. Michalak, B. S. Brunschwig, and N. S. Lewis, “Chemical and Electrical Passivation of Single-Crystal Silicon(100) Surfaces through a Two-Step Chlorination/Alkylation Process”, *Journal Physics Chemical B.*, no. 100, pp. 14770–14778, 2006.
- [37] L. Zhang, J. H. Gao, J. Q. Xiao, L. S. Wen, J. Gong, and C. Sun, “Low-temperature (120°C) growth of nanocrystalline silicon films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition from SiCl₄/H₂ gases: Microstructure characterization”, *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 7, pp. 3221–3226, 2012.
- [38] R. H. Bube, "Photovoltaic Material", Imperial Collage Press, USA, 1998.
- [39] R. H. Bube, “Photoelectronic properties of semiconductors”, Cambridge University Press, Great Britain, 1992.
- [40] A. Goetzberger, J. Knobloch, B. Voss, "Crystalline Silicon Solar Cells", Jonh Willey and Sons, Swadlincote, UK, 1998.
- [41] S. M. Sze, "Semiconductor Devices; *Physics and Technology*", 2nd edition, Jonh Willey and Sons Inc., USA, 2002.
- [42] M. Grundmann, "The Physics of Semiconductors; An Introduction Including Devices and Nanophysics" Springer, Berlin Heidelberg, 2010.
- [43] V. Lehmann, "Electrochemistry of Silicon; Instrumentation, Science, Materials and Applications vol. 3. ", Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
- [44] J. Singh and K. Shimakawa, "Advances in Amorphous; Advances in condensed matter science", Edited by D.D. Sarma, G. Kotliar and Y. Tokura 2003.
- [45] R. A. Street, "Hydrogenated Amorphous Silicon", Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [46] X. Deng and E. A. Schiff, "Amorphous Silicon – based Solar Cells", John Wiley & Sons, USA, 2003.
- [47] W. R. Fahrner, "Nanotechnology and Nanoelectronics", Springer-Verlag, Berlin, 2005.
- [48] B. Yan, G. Yue, J. Yang, and S. Guha, “On the bandgap of hydrogenated nanocrystalline silicon intrinsic materials used in thin film silicon solar cells”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 111, pp. 90–96, 2013.
- [49] Y. S ayad, A . K aminski, D . B lanc, A . N ouiri, a nd M. L emit, “Superlattices and Microstructures Determination of diffusion length in photovoltaic crystalline silicon by modelisation of light beam induced current”, *Superlattices Microstruct.*, vol. 45, no. 4–5, pp. 393–401, 2009.
- [50] U. Stutenbaeumer , E. Lewetegn, “Comparison of minority carrier diffusion length measurements in silicon solar cells by the photo-induced open-circuit voltage decay (OCVD) with different excitation sources”, *Renewable Energy*, vol. 20, pp. 65–74, 2000.
- [51] Y. M. Soro, A. Abramov, M. E. Gueunier-farret, E. V Johnson, and C. Longeaud, “Polymorphous silicon thin films deposited at high rate : Transport properties and density of states”, *Thin Solid Films*, vol. 20, pp. 10–13, 2008.
- [52] T. Su, P. C. Taylor, G. Ganguly, and D. E. Carlson, “Direct Role of Hydrogen in the Staebler-Wronski Effect in Hydrogenated Amorphous Silicon”, pp. 1–4, 2002.

- [53] D. L. Staebler and C. R. Wronski, "Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si", *Applied Physics Letters*, vol. 31, no. 4, p. 292, 1977.
- [54] J. Bertomeu, "The role of hydrogen in the formation of microcrystalline silicon", *Materials Science and Engineering B*, vol. 70, pp. 559 – 563, 2000.
- [55] C. S. Tepantl and C. Ingenier, "Structural , optical and electrical properties of CdS thin films obtained by spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, vol. 54, no. 2, pp. 112–117, 2008.
- [56] J. H. Shim, S. Im, and N. H. Cho, "Nanostructural features of nc-Si: H thin films prepared by PECVD", *Applied surface Science*, vol. 234, no. 1–4, pp. 268–273, 2004.
- [57] M. Mikolášek, J. Racko, L. Harmatha, P. Gašpierik, and P. Šutta, "Influence of the broken symmetry of defect state distribution at the a-Si:H/c-Si interface on the performance of hetero-junction solar cells", *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 18, pp. 5662–5666, 2010.
- [58] K. Hashimoto and H. Shirai, "Formation of Si:H:Cl Films at Low Temperatures of 90–140°C by RF Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of a SiH₂Cl₂ and H₂ Mixture", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 42, no. Part 1, No. 3, pp. 1173–1178, 2003.
- [59] A. Mossad. Ali, "Origin of photoluminescence in nanocrystalline Si : H films", *Journal of Luminescence*, vol. 126, pp. 614–622, 2007.
- [60] H. Shirai, C. Fukai, Y. Sakuma, and Y. Moriya, "Growth kinetics of nanocrystalline silicon from SiH₂Cl₂ by plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 266–269, pp. 131–135, 2000.
- [61] D. K. Schroder, "Semiconductor Material and Device Characterization", Jhohn Willey & sons, Inc., USA, 2006.
- [62] P. F. Trwoga, A. J. Kenyon and C. W. Pitt, "Modeling the contribution of quantum confinement to luminiscence from silicon nanoclusters" *Journal of Applied Physics*, vol. 83, No 7, pp. 3789-3794, London 1998.
- [63] D. Franta, I. Ohlidal , P. Klapetek , Pere Roca i Cabarrocas "Complete characterization of rough polymorphous silicon films by atomic force microscopy and the combined method of spectroscopic ellipsometry and spectroscopic reflectometry," *Thin Solid Films*, vol. 455–456, pp. 399–403, 2004.
- [64] C. P. Leon, "Vibrational Spectroscopy of Photosensitizer Dyes for Organic Solar Cells", *Tesis Doctoral*, Universidad Bayreuth, España, 2005.
- [65] B. M. Monroy, "Obtención de nanocumulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio", Tesis doctoral, IIM-UNAM, México, 2008.
- [66] L. Huerta, M. Bizarro, R. Escamilla, J. C. Alonso, A. Ortiz, J. C. and Pineda, s, "Análisis de Materiales por Técnicas de Superficies y de Origen Nuclear", I. De Investigaciones en Materiales, UNAM, México 2006.
- [67] B. Kim, S. Kang, and J. Kim, "FTIR study of fluorinated silicon oxide film", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 30, pp. 1720–1724, Korea, 1997.
- [68] O. Saadane, S. Lebib, A. V Kharchenko and C. Longeaud, "Structural , optical , and electronic properties of hydrogenated polymorphous silicon films deposited from silane – hydrogen and silane – helium mixtures", *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 11, pp. 9371–9379, 2003.
- [69] S. Vignoli and R. Butt, "Structural properties depicted by optical measurements in hydrogenated polymorphous silicon", *J. Phys.: Condens. Matter* 11, vol. 11, pp. 8749–8757, 1999.
- [70] S. B. Ā. Li, Z. M. Wu, W. Li, Y. D. Jiang, and N. M. Liao, "Influence of substrate temperature on the microstructure and optical properties of hydrogenated silicon thin film prepared with pure silane", *Physica B*, vol. 403, pp. 2282–2287, 2008.

- [71] A. Toneva, T. Marinova, and V. Krastev, "XPS investigation of a-Si : H thin films after light soaking", *Journal of Luminescence*, vol. 80, pp. 455–459, 1999.
- [72] L. Hamui, "Efecto de la fracción cristalina de películas de silicio polimorfo nanoestructurado sobre sus propiedades ópticas y eléctricas", Tesis de Maestría, IIM-UNAM, México 2009.
- [73] OSRAM, "Lighting Program Display / Optic", Lamp Catalogue.
- [74] SORENSEN, "Dcs-e series power supplies", Instruction manual.
- [75] A. Remolina, "Estudio de las propiedades electrónicas y opto-electrónicas de películas de silicio polimorfo nanoestructurado, obtenidas por depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD)", Tesis Doctoral, IIM-UNAM, México, 2008.
- [76] T. Ito, K. Hashimoto, and H. Shirai, "Surface Chemistry of Si:H:Cl Film Formation by RF Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of SiH₂ Cl₂ and SiCl₄", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 42, no. Part 2, No. 10A, pp. L1119–L1122, 2003.
- [77] A. T. Akano and E. S. A. Ydil, "Incorporation of Cl into Hydrogenated Amorphous Silicon without Optical Band Gap Widening Bulk SiH HCl / SiH Bulk SiH / SiH in voids", *Applied Physics*, vol. 41, no. 12, pp. 1357–1359, 2002.
- [78] S. Liu, X. Zeng, W. Peng, H. Xiao, W. Yao, X. Xie, C. Wang, and Z. Wang, "Improvement of amorphous silicon n-i-p solar cells by incorporating double-layer hydrogenated nanocrystalline silicon structure", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, no. 1, pp. 121–125, 2011.
- [79] N. Budini, P. Rinaldi, J. Schmidt, and R. Arce, "Influence of microstructure and hydrogen concentration on amorphous silicon crystallization", *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 18, pp. 5349–5354, 2010.
- [80] G. Viera, S. Huet, and L. Boufendi, "Crystal size and temperature measurements in nanostructured silicon using Raman spectroscopy", *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 8, p. 4175, 2001.
- [81] E. Bustarret, "Experimental determination of the nanocrystalline volume fraction in silicon thin film from Raman spectroscopy", *Applied Physics Letter*, vol. 52, no. 20, pp. 1675–1677, France, 2001.
- [82] T. Mates, A. Fejfar, and J. Koc, "Crystallinity of the mixed phase silicon thin films by Raman spectroscopy", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 2253–2257, 2008.
- [83] P. R. I. Cabarocas, N. Chaâbane, V. Kharchenko, and S. Tchakarov, "Polymorphous silicon thin films produced in dusty plasmas: application to solar cells", *Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 46, no. 12B, pp. B235–B243, 2004.
- [84] L. Guo, J. Ding, J. Yang, Z. Ling, G. Cheng, N. Yuan, and S. Wang, "Nanostructure, electrical and optical properties of p-type hydrogenated nanocrystalline silicon films", *Vacuum*, vol. 85, no. 6, pp. 649–653, 2011.
- [85] J. Gope, S. Kumar, a. Parashar, P. N. Dixit, C. M. S. Rauthan, O. S. Panwar, D. N. Patel, and S. C. Agarwal, "Amorphous and nanocrystalline silicon made by varying deposition pressure in PECVD process", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, no. 45–47, pp. 2228–2232, 2009.
- [86] S. Halindintwali, D. Knoesen, and R. Swanepoel, "Synthesis of nanocrystalline silicon thin films using the increase of the deposition pressure in the hot-wire chemical vapour deposition technique", *South African Journal of Science*, vol. 105, pp. 290–294, 2009.
- [87] Z. Li, W. Li, Y. Jiang, H. Cai, Y. Gong, and J. He, "Raman characterization of the structural evolution in amorphous and partially nanocrystalline hydrogenated silicon thin films prepared by PECVD", *J. of Raman Spectroscopy*, pp 4-7, 2010.
- [88] S. Jung, Y. Fujimura, T. Ito, and H. Shirai, "Chemistry of the chlorine-terminated surface for low-temperature growth of crystal silicon films by RF plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 74, pp. 421–427, 2002.

- [89] P. Gogoi, H. S. Jha, and P. Agarwal, “High band gap nanocrystallite embedded amorphous silicon prepared by hotwire chemical vapour deposition”, *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 23, pp. 6818–6828, 2010.
- [90] A. Takano, T. Wada, S. Fujikake, T. Yoshida, T. Ohto, and S. Barbara, “Chlorine containing hydrogenated amorphous silicon without optical band gap widening”, *Energy Conversion*, pp. 1619–1622, 2003.
- [91] S. G. Choi, H.-H. Park, J.-N. Jang, M. Hong, and K.-H. Kwon, “Effect of plasma source power on the nanocrystallization of silicon thin films by reactive particle beam assisted chemical vapor deposition”, *Ceramics International*, vol. 38, pp. S641–S644, 2012.
- [92] J. Kumar Saha, N. Ohse, K. Hamada, H. Matsui, T. Kobayashi, H. Jia, and H. Shirai, “Fast deposition of microcrystalline Si films from SiH₂Cl₂ using a high-density microwave plasma source for Si thin-film solar cells”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 3, pp. 524–530, 2010.
- [93] K. Sato, T. Izumi, M. Iwase, and Y. Show, “Nucleation and growth of nanocrystalline silicon studied by TEM, XPS and ESR”, *Applied Surface Science*, vol. 216, pp. 376–381, 2003.
- [94] C. K. Oh, S. D. Park, H. C. Lee, J. W. Bae, and G. Y. Yeom, “Surface Analysis of Atomic-Layer-Etched Silicon by Chlorine”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 10, no. 3, p. H94, 2007.
- [95] S. Rivillon, Y. J. Chabal, L. J. Webb, D. J. Michalak, N. S. Lewis, M. D. Halls, and K. Raghavachari, “Chlorination of hydrogen-terminated silicon (111) surfaces”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 23, no. 4, p. 1100, 2005.
- [96] J. Shim, “Nanostructural features of nc-Si:H thin films prepared by PECVD”, *Applied Surface Science*, vol. 234, no. 1–4, pp. 268–273, 2004.
- [97] S. B. Li, Z. M. Wu, W. Li, N. M. Liao, and Y. D. Jiang, “Philosophical Magazine”, *Science And Technology*, no. 768418259, 2007.
- [98] V. Smirnov, S. Reynolds, C. Main, F. Finger, and R. Carius, “Aging effects in microcrystalline silicon films studied by transient photoconductivity”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 338–340, pp. 421–424, 2004.
- [99] M. Günes, H. Cansever, G. Yilmaz, V. Smirnov, F. Finger, and R. Brüggemann, “Metastability effects in hydrogenated microcrystalline silicon thin films investigated by the dual beam photoconductivity method”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, no. 17, pp. 2074–2077, 2012.
- [100] A. I. N. Press, “Nanocrystalline silicon films with high conductivity and the application for PIN solar cells”, *Thin Solid Films*, vol. 81, pp. 126–128, 2006.
- [101] R. Biswas, B. C. Pan, and Y. Y. Ye, “Metastability of Amorphous Silicon from Silicon Network Rebonding”, *Physical Review Letters*, vol. 88, no. 20, pp. 2–5, 2002.
- [102] S. Lombardo, “Electrical and optical properties, of semi-insulating polycrystalline silicon thin films: the role of microstructure and doping”, *Materials Science and Engineering*, vol. 17, pp. 281–336, 1996.
- [104] S. A. Filonovich, P. Alpuim, L. Rebouta and Y. M. Soro, “Hydrogenated amorphous and nanocrystalline silicon solar cells deposited by HWCVD and RF-PECVD on plastic substrates at 150 ° C”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, no. 1, pp. 2376–2380, 2008.