



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Materiales avanzados para su uso en energías renovables.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

ENRIQUE ALBERTO AGUILERA SÁNCHEZ



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: María del Pilar Constanza Ortega Bernal**

VOCAL: **Profesor: Monserrat Bizarro Sordo**

SECRETARIO: **Profesor: Guillermo Santana Rodríguez**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Luis Rodríguez Fernández**

2° SUPLENTE: **Profesor: Citlali Sánchez Ake**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: EDIFICIO E, LABORATORIO DE MATERIALES AVANZADOS. DEPARTAMENTO DE LA MATERIA CONDENSADA Y CRIOGÉNICA DEL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, U.N.A.M.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Guillermo Santana Rodríguez

SUSTENTANTE:

Enrique Alberto Aguilera Sánchez

Índice

Abreviaturas utilizadas	1
Introducción	2
Objetivo principal.	5
a. Objetivos particulares.	5
Capítulo I.	6
Propiedades de las películas delgadas.	6
1.1 Silicio polimorfo (pm-Si)	6
1.2 Nitruro de silicio hidrogenado no estequiométrico (a-SiNx:H).	7
Capítulo II.	9
Técnica de depósito y caracterización.	9
2.1 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD).....	9
2.2 Elipsometría de nulidad.....	13
2.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	15
2.4 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS).	18
2.4.1 Análisis del ancho de banda de un espectro de UV-Vis mediante el método de Tauc.	20
2.5 Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL).....	23
2.5.1 Mecanismos básicos de generación-recombinación tipo Auger.....	24
2.5.2 Transiciones radiativas.	25
2.5.3 Transiciones no radiativas.	27
2.5.4 Transiciones Shockley-Read-Hall.....	28
2.6 Efecto de confinamiento cuántico (QCE).	29
2.7 Aproximación de masa efectiva.	30
2.8 Espectroscopia Raman resonante.	32
Capítulo III	35
3.1 Desarrollo experimental.....	35

3.2	Proceso de limpieza.....	35
3.3	Proceso de síntesis de pm-Si y a-SiNx:H.....	37
3.4	Caracterización de las muestras.....	39
Capítulo IV		41
Resultados y análisis de resultados.....		41
4.1	<i>Resultados obtenidos de FT-IR para a-SiNx:H.</i>	41
4.2	Análisis FT-IR para las muestras de a-SiNx:H.....	42
4.3	Resultados obtenidos de FT-IR para pm-Si.....	44
4.4	Análisis FT-IR para las muestras de pm-Si.	46
4.5	Resultados obtenidos de espectroscopia Raman para las muestras de pm-Si.	48
4.6	Análisis Raman para las muestras de pm-Si.	51
4.7	Resultados obtenidos de elipsometría de nulidad.....	52
4.8	Resultados obtenidos de UV-Vis para las muestras de a-SiNx:H y oxinitruros de silicio.	52
4.9	Resultados obtenidos de UV-Vis para las muestras de pm-Si y óxidos de silicio.....	54
4.10	Resultados obtenidos mediante el método de Tauc para a-SiNx:H.....	55
4.11	Resultados obtenidos mediante el método de Tauc para pm-Si.	56
4.12	Análisis de resultados de UV-Visible y Tauc para las muestras de a-SiNx:H y pm-Si.	57
4.13	Resultados obtenidos mediante PL.....	59
4.14	Análisis de PL para las muestras de a-SiNx:H y pm-Si.	62
Capítulo V		65
5.1	Conclusión.	65
5.2	Glosario.	69
Referencias.....		71

Abreviaturas utilizadas

- **PECVD** Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
- **c-Si** Silicio cristalino.
- **μ c-Si** Silicio microcristalino.
- **pm-Si** Silicio polimorfo.
- **nc-Si** Silicio nanocristalino.
- **a-Si** Silicio amorfo.
- **a-SiN_x:H** Nitruro de silicio amorfo no estequimétrico hidrogenado.
- **a-SiO₂** Dióxido de silicio amorfo.
- **FV** Fotovoltaico.
- **FT-IR** Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.
- **UV-vis** Espectrofotometría ultravioleta-visible.
- **PL** Fotoluminiscencia.
- **QCE** Efecto de confinamiento cuántico (QCE).
- **sccm** Standard cubic centimeter per minute

Introducción

México es un país 100% productor de petróleo y se estima que cuenta con reservas para 30 años, las cuales aseguran la estabilidad económica y energética de nuestro país; sin embargo, es necesario tener en cuenta que este oro negro no durará para siempre, por lo que es necesario el desarrollo y la investigación de nuevas fuentes de energía para el futuro sustentable de nuestro país.

Datos recabados por la Secretaría de Energía (SENER) informan que del año 2009 al 2011 se ha incrementado el consumo energético nacional de 4.7×10^{15} a 4.9×10^{15} Joules, siendo el 76% subsanado por combustibles fósiles como el petróleo. Por otra parte, la producción de energía solar a nivel nacional pasó de 4 a 5 petajoules. A pesar de que en promedio, en el territorio nacional se tiene una incidencia de radiación solar que va de 1000-2000 J por día, mientras que en las zonas desérticas se cuenta con una producción mayor a 2000 J por día, a pesar de que se cuenta con bastante radiación de luz, no todo el territorio nacional cuenta con la infraestructura tecnológica para aprovechar la luz solar.

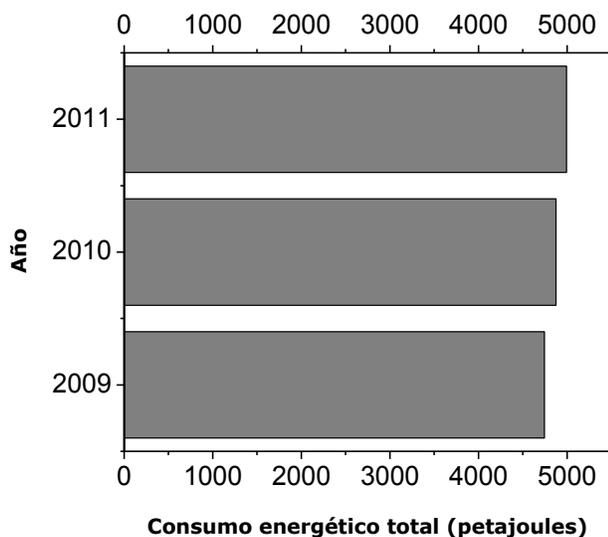


Ilustración 1.0 Consumo nacional energético en México ^[1].

Debido a la gran necesidad que cuenta mi país, de energías más limpias y renovables se presenta el siguiente proyecto de tesis, esperando que pueda contribuir al desarrollo tecnológico y energético

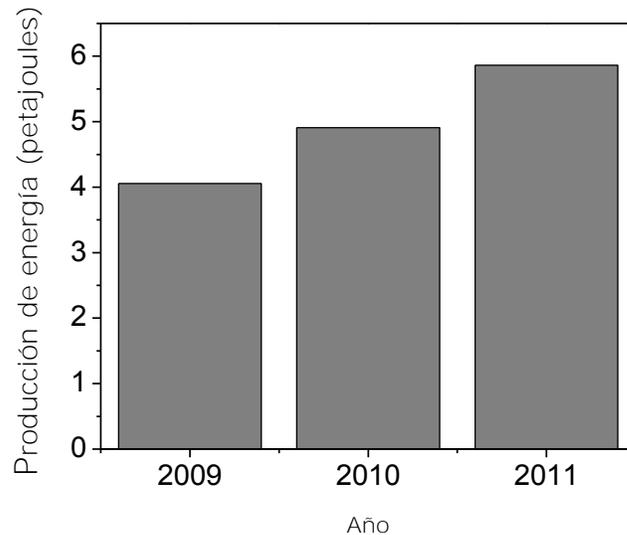


Ilustración 2.0 Producción nacional de energía solar en México ^[1].

El silicio ocupa el segundo lugar en abundancia dentro de la corteza terrestre con un ~28%, siendo aventajado sólo por el oxígeno ^[2]. En la naturaleza, el silicio se encuentra en forma de SiO₂ principalmente en arenas, cuarzo y amatista, o bien, se puede encontrar en forma de silicatos.

En la actualidad, el 95% de los dispositivos semiconductores y circuitos integrados utilizados en ordenadores, computadoras portátiles, calculadoras, teléfonos inteligentes y sistemas fotovoltaicos se desarrollan a partir del silicio.

“El predominio del silicio en esta industria, respecto a otros semiconductores, se debe a factores como: su gran abundancia y disponibilidad en la corteza terrestre; sus buenas propiedades electrónicas, mecánicas y térmicas; los altos niveles de purificación y control de su impurificación que se ha alcanzado. Por otro lado las excelentes

propiedades de aislamiento eléctrico con que se pueden preparar películas delgadas de compuestos de silicio como el óxido de silicio y nitruro de silicio; la eficacia de estas películas para pasivar la superficie del silicio y para producir barreras para la difusión e implantación de impurezas y la selectividad al ataque químico por plasma del silicio con respecto a sus compuestos aislantes"; son también factores que contribuyen a que sea hoy en día el material por excelencia en la industria electrónica [3].

Valiéndose de diferentes métodos de preparación de películas delgadas se pueden depositar materiales con diferentes características y propiedades electrónicas. Entre las diferentes técnicas se encuentran: electro depósito [4], rocío químico [5], sol-gel [6], pulverización catódica reactiva (sputtering) [7], ablación láser [8], serigrafía (Screen printing) [9] y plasma enhanced chemical vapor deposition o **PECVD** [10], por sus siglas en inglés, sobre la que se profundizará más adelante.

Muchas de las técnicas mencionadas anteriormente sirvieron para el desarrollo de materiales como: silicio cristalino c-Si [11], silicio micro cristalino μ c-Si [12], silicio amorfo a-Si [13], silicio polimorfo pm-Si [14] junto con las películas delgadas de sus compuestos aislantes, por ejemplo, nitruro de silicio amorfo no estequiométrico hidrogenado a-SiN_x:H [15] y dióxido de silicio amorfo a-SiO₂ [16].

En este trabajo sólo me evocaré a la síntesis y al estudio de sus propiedades optoelectrónicas de dos materiales, que desde los últimos años han causado mucho interés por sus propiedades, pm-Si y a-SiN_x:H.

Objetivo principal.

El objetivo principal del proyecto de tesis fue encontrar las condiciones de síntesis de pm-Si y de a-SiNx:H mediante la técnica de PECVD, que permitieran obtener películas delgadas con alta estabilidad química.

a. Objetivos particulares.

Al encontrar las condiciones de síntesis de los dos materiales "pm-Si" y "a-SiNx:H" se realizaran los siguientes estudios.

1. Determinar el grado de descomposición u oxidación de la muestras de pm-Si y a-SiNx:H mediante FT-IR, además que con esta técnica se confirmara la síntesis de los materiales.
2. Determinar el espesor de las películas mediante elipsometría de nulidad y posteriormente determinar el gap.
3. Analizar **las muestras menos oxidadas de "pm-Si" por espectroscopia Raman**, con la finalidad de comprobar la existencia de fases amorfa, nanocristalina, microcristalina y policristalina.
4. Analizar las muestras, mediante UV-vis para observar el borde de absorción y posteriormente determinar el gap mediante el método de Tauc.
5. Realizar mediciones de fotoluminiscencia para determinar si son buenos materiales emisores o absorbentes de luz y saber en qué región emiten.

Propiedades de las películas delgadas.

1.1 Silicio polimorfo (pm-Si)

Este tipo de material se obtiene a partir de la descomposición de haluros de silicio, como puede ser el diclorosilano (SiH_2Cl_2) o, silano (SiH_4), utilizando para esto un plasma enriquecido de hidrógeno (una película de pm-Si puede contener del intervalo de 15-20% de hidrógeno) ^[17]. El pm-Si, es un material conformado por una pequeña parte de no más de 10 a 20% de inclusiones nanocristalinas; una fase amorfa y una fase microcristalina. Las inclusiones de nc-Si le proporcionan mejores propiedades eléctricas y alta estabilidad a la foto-degradación comparado con a-Si convencional. Se asume que la presencia de nc-Si dentro de la estructura mejora el orden en la localización de átomos en el material, además de mejorar la movilidad de portadores de carga ^[18].

Estudios por otros autores, (A. Fontcuberta I Morral y E.A.G. Hamers et al.) demuestran que este material "pm-Si" es claramente diferente al silicio protocristalino y microcristalino ^[19,20]. Las películas de pm-Si pueden ser hechas lo suficientemente gruesas, como para ser usadas, como una capa absorbidora de luz en una celda solar. Cabe mencionar que el gap óptico de este material puede variar de 1.6 a 2.2 eV, en función de los parámetros que se lleguen a modificar ^[21,22].

1.2 Nitruro de silicio hidrogenado no estequiométrico (a-SiNx:H).

El a-SiNx:H ha sido extensamente usado dentro de la industria electrónica para el desarrollo de: pantallas de cristal líquido LCDs (por sus siglas en inglés), dispositivos emisores de luz de matriz orgánica (AMOLEDs), pantallas electroluminiscentes, capas antirreflejantes, capas pasivantes y foto convertidores en celdas solares. Las películas de a-SiNx:H son ampliamente usadas en los dispositivos semiconductores porque son mecánicamente fuertes, además tienen buenas propiedades dieléctricas y también son una excelente barrera contra la corrosión por humedad, además de una buena movilidad de iones. El índice de refracción puede ser fácilmente variado entre 1.7 - 2.3 haciendo que "a-SiNx:H" sea mucho más eficiente como capa anti-reflejante sobre el silicio que un óxido térmico que tiene un índice de refracción entre 1.4 - 1.5 [23].

Las películas de a-SiNx:H depositadas por PECVD han sido usadas con los siguientes propósitos en las celdas solares: actúa como una excelente capa anti-reflejante ya que controlando el índice de refracción y su espesor, se puede lograr disminuir la reflectancia sobre la superficie del silicio de un 33 % hasta valores por debajo del 5 % [24]. En celdas solares de película delgada, se desea que toda la luz sea absorbida y que no haya radiación reflejada en su superficie expuesta al sol, pues eso implicaría pérdidas importantes. El nitruro de silicio además de ser utilizado como capa anti-reflejante, también se puede usar como foto-convertidor de luz y pasivante en superficies e interfases. Ilustración 3.0.

Materiales foto-convertidores como a-SiNx:H se utiliza en las celdas solares para mejorar la eficiencia de conversión de un dispositivo fotovoltaico en la zona del azul-violeta, ya que permite convertir los fotones ultravioletas más energéticos absorbidos en esta capa, en fotones con mayor longitud de onda (menor energía). La combinación de una capa de nitruro de silicio con la texturización superficial de una oblea de silicio

cristalino permite que toda la luz incidente en la superficie de la celda solar sea atrapada y no haya pérdidas por luz reflejada

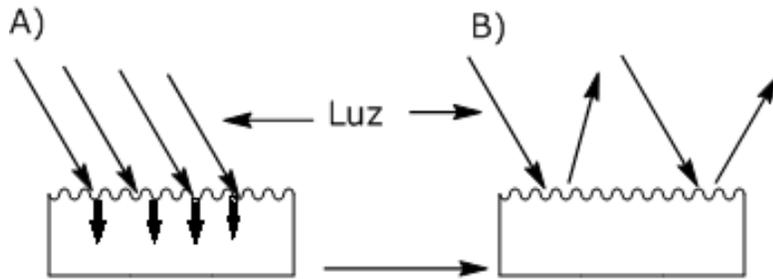


Ilustración 3.0 En la ilustración 3-A se observa lo que sucede cuando se adiciona una capa foto convertidora. Mientras que la ilustración 3-B se observa lo que no se desea que ocurra en un dispositivo FV.

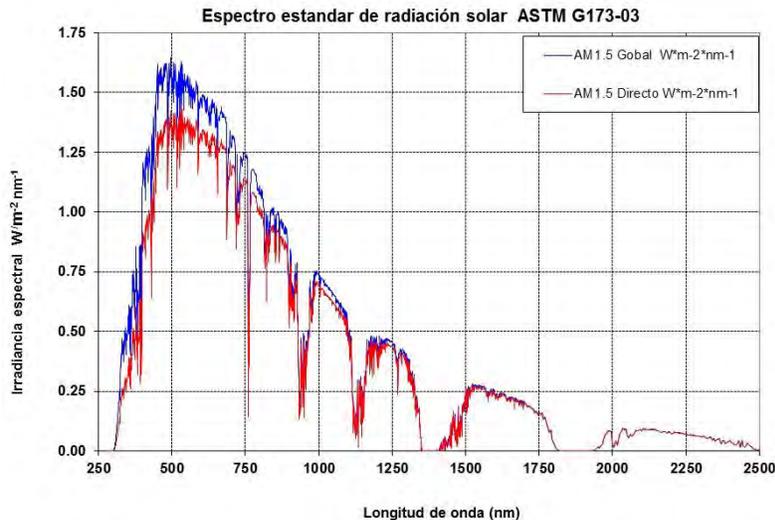


Ilustración 4.0 Espectro de radiación solar estándar ASTM G173-03 [25].

Para aplicaciones fotovoltaicas, el índice de refracción y espesor se eligen con el fin de minimizar la reflexión a una longitud de onda de $0.6 \mu m$ (600 nm). Esta longitud de onda es elegida, ya que está cerca de la potencia de pico del espectro solar.

$$d_1 = \frac{\lambda_0}{4n_1}$$

Donde λ es la longitud de onda, índice de refracción de la capa anti reflejante n y d es el espesor de revestimiento antirreflejante.

Técnica de depósito y caracterización.

2.1 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD).

“La técnica PECVD combina varios aspectos de temas ingenieriles, termodinámicos, física del plasma, cinética, dinámica de fluidos y por supuesto química” [26]. Como en esta técnica se utiliza mucho la palabra plasma primero se definirá lo que es un plasma. Un plasma, es gas ionizado que puede formarse mediante un campo eléctrico, lo suficientemente grande como para hacer que las moléculas de este gas se exciten.

La técnica de PECVD se puede definir como el depósito de un sólido, sobre un substrato calentado, a partir de una reacción química en fase vapor. El equipo de depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD) es un sistema de alto vacío de acero inoxidable, el cual está constituido por una cámara de acero 304 la cual contiene dos electrodos de acero 316 haciendo funciones de ánodo y cátodo respectivamente. El sistema PECVD está constituido por un termostato; el cual permite el ajuste de la temperatura en el porta substrato o ánodo de la cámara, también consta de una fuente de radio frecuencia que permite la formación de plasma, además de una bomba primaria de paletas que permite un vacío inicial de 10^{-2} a 10^{-3} torr, una bomba secundaria turbo molecular conectada a la primer bomba de vacío permite realizar un vacío de 10^{-5} torr, además un sistema de controladores de flujo másico que permiten controlar los flujos de los gases que se introducen en la cámara.



Ilustración 5.0 Sistema PECVD (PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION).

El equipo de radiofrecuencia induce un campo eléctrico de potencial variable, esto permite que se ionicen las especies dentro de la cámara formando un plasma, ocurriendo dentro de éste reacciones de no equilibrio, tales como;

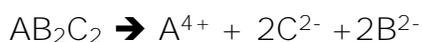
- **Reacciones de ionización**, en el que las especies se disocian formando especies cargadas.



- **Reacciones de disociación**, donde se forman las mismas especies cargadas pudiendo llegar a ser reversibles.



- **Reacciones de descomposición**, donde las especies precursoras dentro del sistema se pueden llegar a descomponer en otras más simples.



- **Reacciones de adición** donde un elemento o un compuesto se adiciona para formar uno nuevo.



- **Reacciones de sustitución** este tipo de reacciones ocurren substituyéndose una especie por otra como el siguiente ejemplo.



- **Reacciones de formación de radicales libres** debido al potencial inducido. En este caso se producen especies con pares de electrones desapareados.

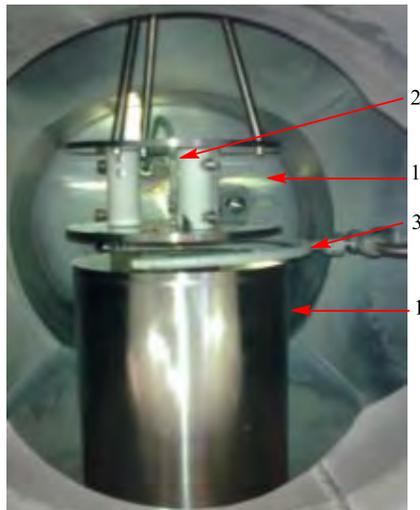


Para poder llegar a sintetizar un material dentro de un sistema PECVD es necesario tomar en cuenta diversos factores que afectan una reacción como son;

- a) El gasto del gas precursor así como la relación entre estos.
- b) La temperatura a la cual se va a encontrar el sustrato.
- c) La presión interna de la cámara.
- d) La potencia de radiofrecuencia a la cual se va a crear el plasma.
- e) La concentración adecuada de los gases.
- f) El tiempo de reacción.
- g) La distancia entre los electrodos.

Dentro de la cámara ocurre una infinidad de reacciones como las ya mencionadas. "Cuando se deposita un nuevo material ocurre que; las especies neutras se difunden en todas direcciones y llegan al sustrato donde pueden ser adsorbidas e incorporarse a la película en crecimiento. La adsorción depende de la energía incidente y el tiempo de residencia de las especies, así como de la afinidad química entre especies y sustrato, las especies pueden ser adsorbidas por dos modos, físico o químico. La adsorción física sucede cuando la especie incidente interacciona con el sustrato mediante fuerzas de Vander Waals (energías de \sim meV), en la

adsorción química la especie incidente forma enlaces químicos con el sustrato (energía > 1 eV)" [27]. Las especies que no se depositan dentro del sustrato simplemente son expulsadas por el vacío que existe dentro de la cámara.



- 1- Electrodos
- 2- Cable que conecta al equipo de radio frecuencia
- 3-Tubo que introduce los gases

Ilustración 6.0 Interior de un sistema PECVD.

Los requerimientos de un precursor.

Los gases precursores utilizados en cualquier forma de CVD deben cumplir con los mismos requisitos.

- Adecuada volatilidad para lograr una aceptable velocidad de crecimiento a temperaturas moderadas de evaporación.
- Debe ser estable en el contenedor de modo que no ocurra la descomposición de éste o durante el transporte.
- Alta pureza química.
- Una descomposición limpia (químicamente) sobre el sustrato sin la incorporación de impurezas residuales.
- Capaz de ser manufacturado sin peligro en altos volúmenes y a los correctos niveles de pureza y consistencia.
- Buena compatibilidad con co-precursores durante el crecimiento de materiales complejos [28].

2.2 Elipsometría de nulidad.

Antes de hablar sobre la elipsometría de nulidad o “elipsometría”, primeramente se dará una breve explicación acerca de lo que es la luz polarizada, debido a que la elipsometría usa esta característica de la luz. Las ondas luminosas no suelen estar polarizadas, de forma que la vibración electromagnética se produce en todos los planos. La luz que vibra en un solo plano se llama luz polarizada y existen tres formas de luz polarizada: lineal, circular y elíptica.

Si están en fase dos ondas perpendiculares entre sí, P y S, la luz resultante estará linealmente polarizada, como se muestra en la ilustración 7.a; si estas dos ondas están fuera de fase a 90° con igual amplitud, se dice que la luz resultante es una polarización circular ilustración 7.b; si estas dos ondas son de arbitraria amplitud y fase, la luz resultante es elípticamente polarizada (ilustración 7.c) [29].

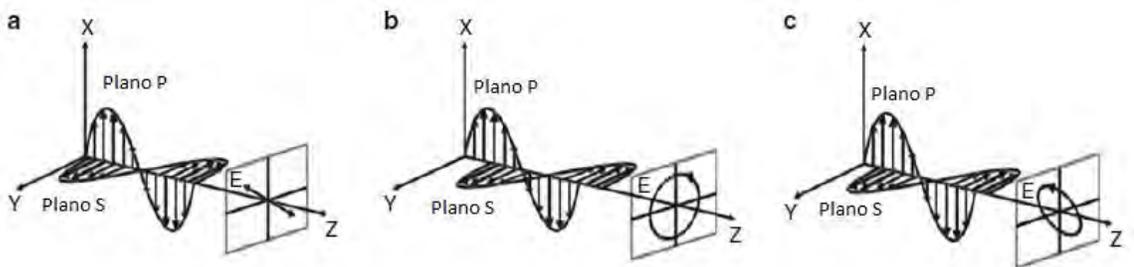


Ilustración 7.0. Comportamiento de la luz polarizada. En la ilustración 7.a se observa la polarización lineal, mientras que en la ilustración 7.b se observa la polarización circular, y en la ilustración 7.c se observa la polarización elíptica [30].

Un elipsómetro consta de dos partes un polarizador y un analizador, el haz luminoso polarizado se hace incidir al analizador. Haciendo variar el ángulo de giro del haz luminoso, el detector analiza la intensidad luminosa obteniéndose información del material que permite caracterizar películas

delgadas, superficies y materiales nanoestructurados, siendo comúnmente usado para determinar espesores y constantes ópticas.

El cambio de polarización se representa como la proporción de la amplitud Ψ y la diferencia de la fase Δ lo cual hace que la medición sea muy precisa y sensible.

La elipsometría también puede ser aplicada para caracterizar la composición, cristalinidad y concentración de dopaje; también mide el cambio de polarización, como la luz se refleja o transmite a través de la estructura del material.

La luz incidente se comporta de forma circular o lineal en el plano s y p, **donde los componentes s "perpendicular" y p "paralela" son los coeficientes de reflexión**, la luz reflejada o transmitida a medida que va cambiando el ángulo se convierte de lineal, a elíptica y finalmente circular. Si se compara la reflectancia perpendicular R_p con la reflectancia paralela R_s se obtiene una función de los llamados ángulos elipsométricos Ψ y Δ . Comúnmente representada con la siguiente expresión matemática.

$$\tan(\Psi)e^{i\Delta}=R_p/R_s \quad [1.D]$$

$$\rho=R_p/R_s \quad [2.D]$$

A continuación se ilustra un equipo de elipsometría. (Ver ilustración 8.0) Éste consiste de un láser de luz polarizada, el haz polarizado se hace incidir sobre la muestra a un determinado ángulo, a la derecha se encuentra un detector muy sensible a los cambios de polarización. Una vez recolectada la información se introduce en un programa el cual calcula el espesor de la muestra.



Ilustración 8.0 Equipo de elipsometría.

2.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia FT-IR es una técnica de gran importancia para caracterizar cualquier tipo de material, en esta técnica la fuente de emisión es una cerámica calentada a cierta temperatura la cual emite en la zona del espectro infrarrojo, como la radiación no es visible se utiliza un láser de He/Ne como guía dentro de los equipos.

Esta técnica se basa en la interacción que ocurre entre la luz y un material permitiendo conocer la composición y el tipo de enlace debido a las vibraciones moleculares. La región infrarroja se extiende desde 3×10^{11} Hz hasta 4×10^{14} Hz. Esta región se subdivide en tres, el infrarrojo cercano siendo el más cercano al visible "0.78-2.5 μm ", después el infrarrojo medio "2.5 -50 μm " y el infrarrojo lejano "50-1000 μm ", mientras que la más utilizada para análisis "2.5-25 μm ".

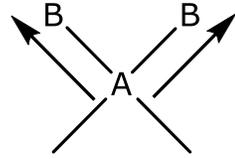
Tabla 1.0 Regiones del espectro infrarrojo.

Región	Número de onda (ν), cm^{-1}	Frecuencia (ν), Hz
Cercano	12800 - 4000	3.8×10^{14} - 1.2×10^{14}
Mediana	4000 - 200	1.2×10^{14} - 6.0×10^{12}
Lejana	200 - 10	6.0×10^{12} - 3.0×10^{11}
Usado	4000 - 400	1.2×10^{14} - 2.0×10^{13}

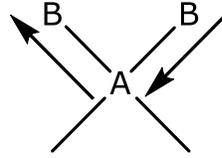
La radiación infrarroja no tiene la suficiente energía para producir transiciones electrónicas como las que se observarían en la región visible o ultravioleta, cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, ésta sufre un cambio neto en el momento dipolar, así como rotacional y vibracional de la molécula. Para que ocurran tales fenómenos, la radiación que se debe incidir es muy pequeña de un orden $\nu \leq 100 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda > 100 \mu\text{m}$) [31]. En la tabla 2.0 se muestran las vibraciones que son de interés para este trabajo.

Tabla 2.0 Modos de vibración para algunos enlaces.

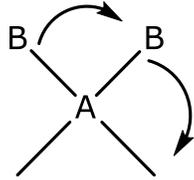
Enlace	Modo	Número de onda cm^{-1}
Si-Si	Respiración	460
Si-Cl	Doblamiento	527
Si-Cl	Estiramiento	584
Si-N	Respiración	473
Si-N	Estiramiento	972 y 830
Si-O	Doblamiento	810
Si-O	Estiramiento	1300 y 1000
Si_mH_n	Doblamiento	750-600
Si-H	Estiramiento	2220 - 2150
Si-H₂	Flexión	2100 - 2090
N-H	Doblamiento	1200 - 1175
N-H	Estiramiento	3350 - 3360



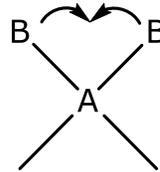
a) Simétrica.



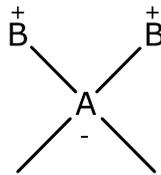
b) Asimétrica



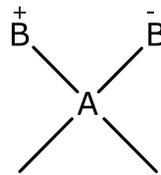
c) Balanceo en el plano



d) Tijereteo en el plano



e) Aleteo fuera del plano.



f) Torsión fuera del plano.

Ilustración 9.0 Vibraciones por estiramiento son la imagen a) y b), mientras que las vibraciones de flexión, pueden ocurrir por vibraciones de balanceo, tijereteo, aleteo o bien torsiones. c), d), e), f)

Cada vibración, flexión, tijereteo, doblamiento, estiramiento o torsión, es muy particular para cada enlace, ya que cada uno es muy característico. Cuando se genera un espectro el compuesto por sí mismo absorberá a un número de onda muy específico, provocando un espectro único. Actualmente gracias a internet es fácil encontrar páginas que contienen catálogos de espectros infrarrojos, los cuales se pueden comparar a los obtenidos en laboratorio siendo de gran ayuda [32].

La técnica FT-IR no sólo se utiliza de forma cualitativa, también es una técnica cuantitativa, permitiendo saber la concentración de enlaces relacionados con hidrógeno [Si-H] y [N-H] en nuestras películas de a-SiN_x:H. Se puede calcular con las siguientes ecuaciones [22].

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

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

Donde t es el espesor de la película $K_{[Si-H]}[2150 \text{ cm}^{-1}] = 7.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$, $K_{[N-H]}[3350 \text{ cm}^{-1}] = 8.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ son constantes obtenidas experimentalmente y $\alpha(\omega)$ es el coeficiente de absorción para determinado número de onda que se integra sobre todo el intervalo correspondiente al pico de absorción de interés, ya sea el modo de estiramiento de Si-H alrededor de 2150 cm^{-1} o el modo de estiramiento de N-H alrededor de 3350 cm^{-1} .

2.4 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS).

La técnica UV-vis fue utilizada para determinar el borde de absorción de las muestras y posteriormente con el gráfico de Tauc determinar el gap de las muestras. La espectrofotometría UV-vis, abarca la región del ultravioleta que se extiende de "180-380 nm" y parte del visible, mientras que la región del visible va de "380-780 nm". A diferencia de otras técnicas espectroscópicas como FT-IR, la radiación emitida por el aparato es de alta energía; lo que provoca en las moléculas transiciones electrónicas, las cuales pueden ser cuantificadas.

Para llevar a cabo la medición UV-Vis de una muestra de interés, el usuario primeramente debe colocar un sustrato base (en el caso de este trabajo se utilizó cuarzo como sustrato base) el cual le servirá al aparato

como referencia, ésto se hace con la finalidad, de que en la medición no considere al sustrato donde se llevó a cabo el depósito y cuando se mida la muestra de interés sólo se observe el comportamiento de la muestra.

En una medición espectroscópica de UV-Vis la absorción de la luz como función de la longitud de onda, proporciona información acerca de las transiciones electrónicas que ocurren en el material, mientras que la fracción de luz transmitida hacia la muestra es descrita por la ley de Lambert-Beer. Ver ecuación 1.F

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad [1.F]$$

Donde ***I*** es la fracción de luz medida después de la interacción con la muestra, (usualmente medido como transmitancia) ***I*₀** es la intensidad de luz incidente en la muestra, ***d*** el espesor de la película y ***α*** el coeficiente de absorción del material. Obteniéndose un espectro como el siguiente. (Ver ilustración 10.0)

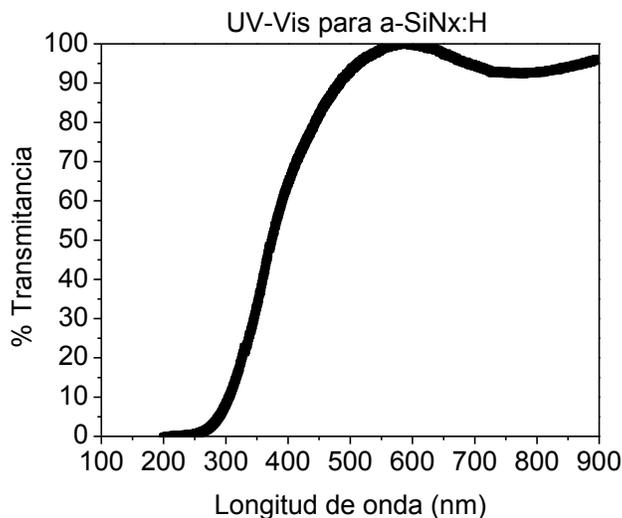


Ilustración 10.0 Espectro de UV-Vis de una muestra de a-SiNx:H

Una vez realizada la medición de UV-Vis con la finalidad de observar el borde de absorción, se prosigue a realizar el análisis del ancho de banda o mejor conocido en la literatura como "*Análisis del Band Gap*".

2.4.1 Análisis del ancho de banda de un espectro de UV-Vis mediante el método de Tauc.

En 1966 J. Tauc publicó en la revista Phys. Stat. Sol. Un artículo titulado "*Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*" [33]. A partir de la publicación de este artículo muchos científicos lo tomaron como referencia para estimar el ancho de banda (gap) de un material a partir de mediciones de transmitancia en un espectro de UV-Vis.

En un espectro de UV-Vis, el "gap" o ancho de banda se puede estimar al observar el borde de absorción el cual corresponde al punto en el cual la absorción empieza a incrementar desde la base, (Ver ilustración 10.0) hasta el máximo de absorción, esto indica la cantidad mínima de energía necesaria para que un fotón excite a un electrón a través del ancho de banda y así ser absorbido en el material semiconductor.

Un análisis mucho más detallado del ancho de banda implica graficar, $(\alpha h\nu)^{n/m}$ vs $h\nu$, a partir de mediciones del coeficiente de absorción α .

Una vez obtenido el gráfico se realiza un ajuste lineal en la región de alta absorción, con $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$. En la ilustración 11.0 se presenta un ejemplo del gráfico de Tauc.

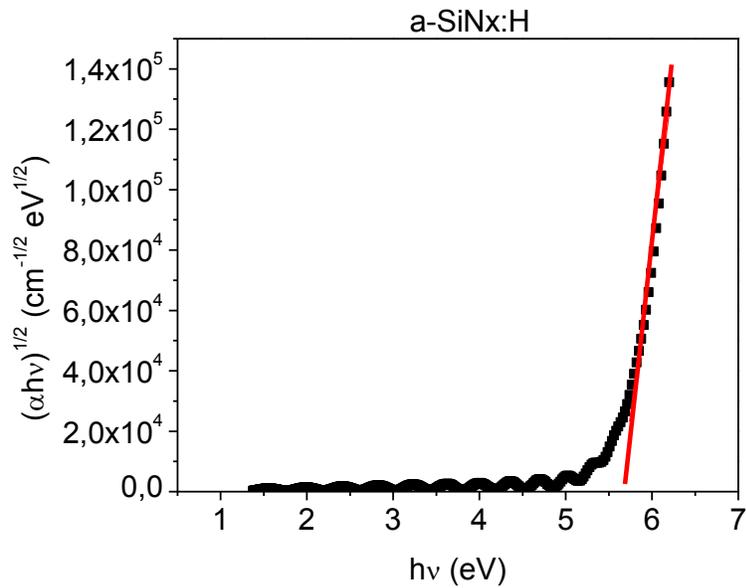


Ilustración 11.0 Gráfico de Tauc para una muestra de a-SiNx:H.

Para llegar a un gráfico como el de la ilustración 11.0 se deben hacer ciertas modificaciones del espectro de UV-Vis. Para obtener $[hv]$ ubicado en el eje de las abscisas, se parte de la ecuación. [2.F]

$$E_{Fot} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{[4.13 \times 10^{-15} (eV \cdot s)] [3 \times 10^{17} (\frac{nm}{s})]}{\lambda} = \frac{1239.8 (eV \cdot nm)}{\lambda (nm)} \quad [2.F]$$

De donde λ es la longitud de onda obtenido a partir del espectro de UV-Vis. Mientras que la expresión $(\alpha hv)^{1/2}$ ubicado en el eje de las ordenadas se obtiene despejando α (coeficiente de absorción del material) de la ecuación [1.F] y posteriormente se multiplica por $[hv]$.

Cuando los valores de $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ a menudo obedecen la relación presentada por Tauc y soportada por Davis y Mott (ecuación 3.F).

$$[\alpha hv]^{1/2} = R[hv - E_g] \quad [3.F]$$

$$y = mx + b$$

Donde la ecuación 3.F tiene la forma de una recta, en donde " $R \cdot h\nu$ " es la pendiente y E_g es la ordenada al origen. Al extrapolar el valor de E_g se obtiene el ancho de banda óptico o mejor conocido como Gap del material, mientras que R es una constante de estructura la cual su valor es de $690 \text{ (cm eV)}^{-1/2}$ la cual se relaciona con la distribución de ángulos de los enlaces presentes en el material, la banda de valencia y banda de conducción, así como de la fuerza del oscilador en las transiciones ópticas [34,35,36,37]. En función del estudio que se esté llevando a cabo, con la expresión de $Tauc$ también se pueden determinar las transiciones directas (permitidas y prohibidas) o bien las transiciones indirectas (permitidas y prohibidas).

Tabla 3.0 Ajuste de los gráficos del método de $Tauc$ para determinar el gap.

Gráficos de $Tauc$ para la respectiva transición.	
Gráfico	Tipo de transición
$(\alpha h\nu)^2 \text{ vs } h\nu$	Directa (permitida)
$(\alpha h\nu)^{2/3} \text{ vs } h\nu$	Directa (prohibida)
$(\alpha h\nu)^{1/2} \text{ vs } h\nu$	Indirecta (permitida)
$(\alpha h\nu)^{1/3} \text{ vs } h\nu$	indirecta (prohibida)

En algunos casos es difícil estimar la pendiente por lo que se considera lo siguiente. Para valores de $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ existe una cola exponencial para muchos materiales que no puede ser modelada por la ecuación (3.F), como tal uno debería de tratar de ajustar los puntos a los que son de mayor energía para lograr $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Ajustando una tangente a los puntos dentro de la cola para subestimar el ancho de banda del material [38]. Mientras que para valores de $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ sólo se ajustan los valores que mejor ajusten a la pendiente.

2.5 Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL).

La fotoluminiscencia, esencialmente, consiste en hacer que el material que queremos estudiar absorba energía en forma de fotones de luz (en nuestro caso se hace con un láser de He/Cd con emisión de 325 nm), y luego pierda parte de esa energía debido a procesos de recombinación en forma de luz o calor. La emisión de luz por parte del material nos da información importante acerca de las propiedades optoelectrónicas del material, la cual se estudiará para saber en qué región emite o bien la calidad del material. En general, la ganancia o la pérdida de energía por parte del material en un experimento de fotoluminiscencia se logran haciendo que los electrones ganen o pierdan energía ^[39].

“Todos los sólidos incluyendo semiconductores tienen diferentes anchos de banda de energía (gap) para la conducción de electrones. En orden de entendimiento el concepto de ancho de energía, primero se considera que algunos de los electrones en un sólido no están firmemente unidos a los átomos, como cuando estos están solos, pudiéndose esperar que los electrones pueden saltar de un átomo a otro. Estos electrones débilmente ligados son obligados a moverse en el sólido por cantidades de energía discretas.

Electrones con determinadas energías, son conocidos como electrones de conducción, mientras que electrones con energías por debajo de un cierto valor de energía son referidos como electrones de valencia. Bajo condiciones normales los electrones tienen energías prohibidas entre la banda de valencia y conducción, si una partícula (fotón) tiene mayor energía que el ancho de energía prohibida (band gap), entonces será absorbido cediendo su energía al electrón el cual pasará de la banda de valencia a la banda de conducción, a través del ancho de banda de energía prohibida; eventualmente este electrón, cederá su energía por diferentes procesos de recombinación: Auger, radiativa o no radiativa.

Así la energía del fotón emitido mediante un proceso de recombinación radiativa es una medición directa del ancho de banda energética E_g . El proceso de foto-excitación y la consecuente emisión de un fotón es llamado fotoluminiscencia” [40].

2.5.1 Mecanismos básicos de generación-recombinación tipo

Auger.

Una vez que ocurre el proceso de foto-excitación provocado por la fotoluminiscencia, posteriormente estos electrones energéticamente excitados tienden a ceder su exceso de energía por varios mecanismos de recombinación, entre estos mecanismos se encuentra la recombinación **Auger**. “El proceso Auger es definido por la recombinación de un par electrón-hueco cuya energía se transfiere a un portador libre que es excitado a energías superiores.

El proceso inverso es llamado ionización por impacto, es decir, un portador energético cede su energía a la red y transfiere un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción formando un par hueco-electrón” [41].

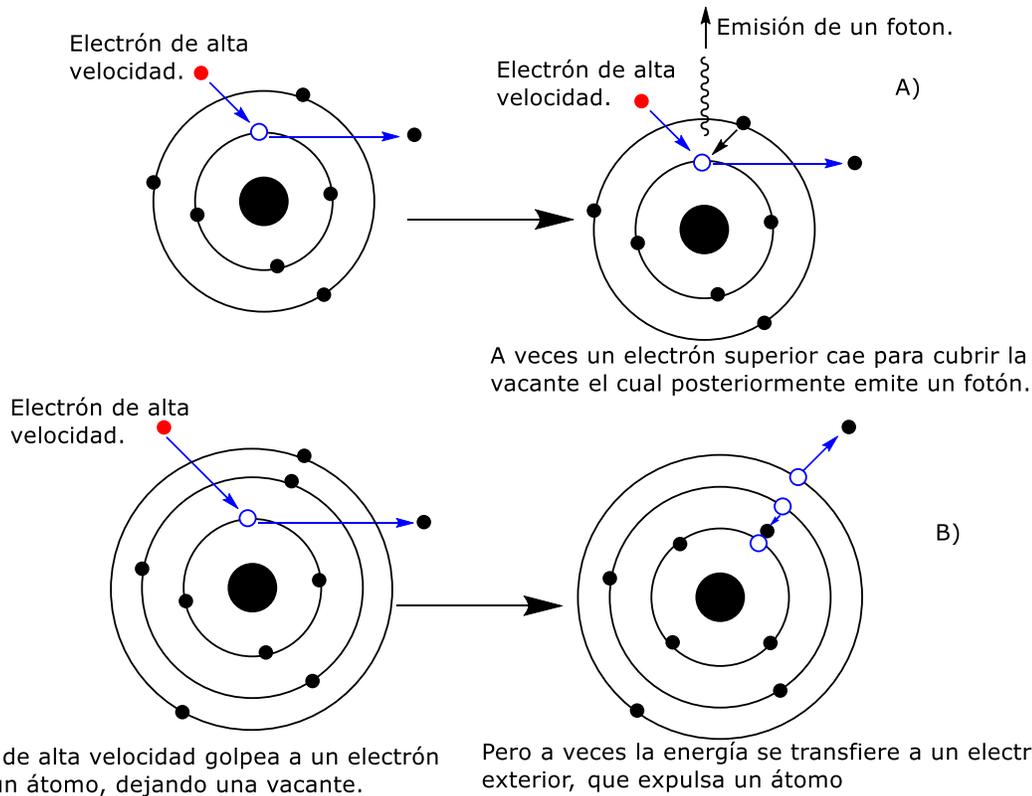


Ilustración 12.0 *Procesos necesarios para que ocurran la dos-excitaciones Auger en el caso A). Si un electrón de una capa interior es sacado de un átomo, un electrón de un nivel más elevado hará rápidamente una transición hacia abajo para llenar la vacante, siendo a veces acompañada por la emisión de un fotón. Mientras que en el caso B) En otros casos, la energía liberada por la transición descendente, se le da a uno de los electrones exteriores en lugar de a un fotón, y este electrón es entonces expulsado del átomo con una energía igual a la energía perdida por el electrón que hizo la transición descendente, menos la energía de enlace del electrón que es expulsado del átomo ^[42].*

2.5.2 Transiciones radiativas.

Los procesos que compiten con la luminiscencia o transiciones radiativas, son nombradas como relajación de cruce. La ilustración 13.0 muestra un diagrama en el que se muestra cómo se lleva a cabo este proceso.

En este proceso se hace la suposición de que ocurre un desplazamiento de electrones entre las parábolas del estado basal y el estado excitado. El electrón se excita pasando por todo el ancho de banda óptico y es traído hasta un nivel vibracional más excitado. De allí en adelante estos electrones se relajan hasta el nivel vibracional más bajo del nivel excitado, cediendo el exceso de energía a los alrededores (generalmente en forma de calor). Esta relajación usualmente no es radiativa.

Desde el nivel vibracional más bajo del estado excitado (Banda de conducción), el electrón regresa al estado fundamental de menor energía por medio de la emisión de fotones, produciéndose el fenómeno de la luminiscencia ^[43].

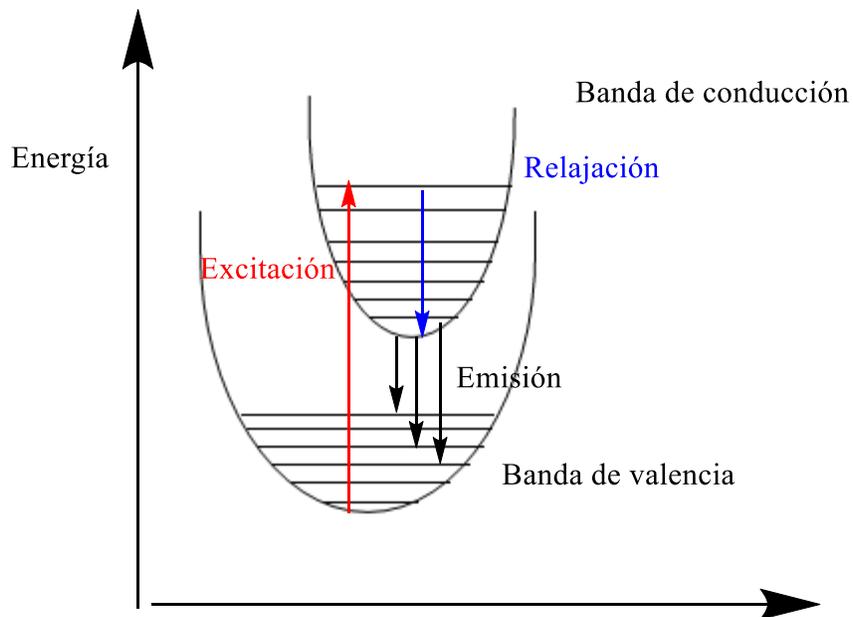


Ilustración 13.0 Diagrama de excitación de un centro luminiscente.

El paso de los electrones de la banda de conducción a la banda de valencia generalmente se observa con la emisión de radiación o luz por parte del material al que se le hizo incidir el haz de luz de excitación.

2.5.3 Transiciones no radiativas.

Uno de los procesos que compite con las transiciones radiativas (emisión de radiación), son las transiciones no radiativas. La energía absorbida por el material luminiscente que no es emitida como radiación es disipada en la red cristalina, en forma de calor. Existen dos procesos comúnmente conocidos que se pueden explicar muy bien mediante teoría de bandas.

En el primero existe un desplazamiento Stokes entre el estado fundamental y el excitado (ver ilustración 14-A). La excitación/relajación se da si la temperatura es lo suficientemente alta, como para que se dé el cruce de las parábolas; a través del cruce de las parábolas es posible que los electrones vuelvan a su estado fundamental de una manera no radiativa y por lo tanto la energía se cede en forma de calor.

En el segundo caso las parábolas del estado fundamental y excitado deben encontrarse paralelas (ilustración 14-B). Si la diferencia de energía es igual o menor a cuatro o cinco veces la energía entre la banda del estado fundamental y el estado excitado, entonces esto puede causar vibraciones de alta energía, y por lo tanto se puede perder ese exceso de energía en forma de radiación de fonones, comúnmente conocido como emisión fonónica [44].

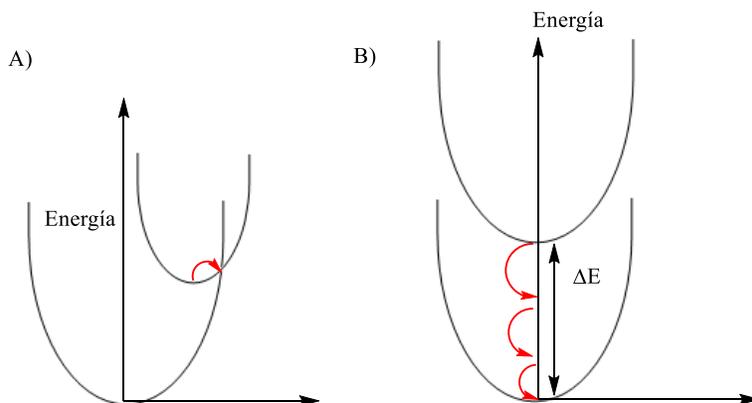


Ilustración 14.0 Representación de transiciones no radiativas.

2.5.4 Transiciones Shockley-Read-Hall.

La recombinación Shockley-Read-Hall es de gran importancia en materiales de gap indirecto, como es el caso del silicio. Este proceso nace de los defectos de la red cristalina, los cuales introducen estados energéticos dentro de la banda prohibida del semiconductor. Estos niveles energéticos debidos a los defectos, actúan como centros de generación-recombinación para electrones y huecos y permiten la recombinación de portadores en procesos de dos pasos.

El electrón que se recombina hace una primera transición desde la banda de conducción a un centro de recombinación, y posteriormente una segunda transición desde el centro de recombinación a la banda de valencia en la que está el hueco.

El centro de recombinación es un nivel de energía permitido en la banda prohibida, similar a los niveles donador y aceptor pero situado hacia la mitad de la banda. Siendo este el mecanismo dominante del silicio. Mientras que el exceso de energía en el proceso normalmente se libera mediante la emisión de fonones ^[45,46].

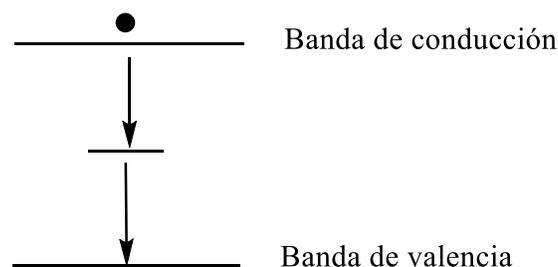


Ilustración 15.0 *Recombinación Shockley-Read-Hall*

2.6 Efecto de confinamiento cuántico (QCE).

“Un sistema confinado es aquél en donde la partícula de estudio (en este caso el electrón y el hueco generados durante la excitación de un nc-Si) se encuentra limitada por barreras de potencial, los efectos de confinamiento cuántico (QCE *Quantum Confinement Effects*) surgen cuando las dimensiones de confinamiento son del orden de la longitud de onda de la función de onda de la partícula. Si representamos el radio de un nc-Si por R y lo comparamos con los radios del electrón (a_e) y del hueco (a_h), y el radio de Bohr del excitón (par electrón-hueco generado) $a_B = a_e + a_h$, se pueden distinguir tres regímenes de confinamiento, esquematizados en la ilustración 16.0 [27].

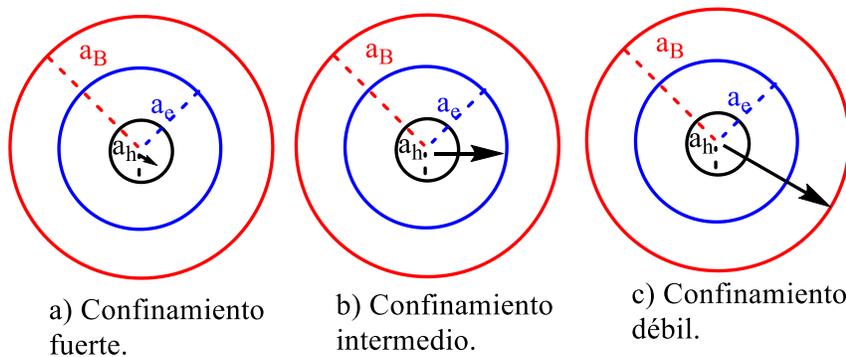


Ilustración 16.0 Regímenes de confinamiento dependiendo de las relaciones entre los radios: a_e (electrón), a_h (hueco), a_B (Bohr) y R (nc-Si).

El confinamiento fuerte sucede cuando R es menor que los radios del electrón, del hueco y de Bohr ($R < a_e, a_h, a_B$), en este régimen el electrón y el hueco están confinados y se consideran partículas independientes. El confinamiento intermedio sucede cuando, $a_h < R < a_e, a_B$, en este tipo de confinamiento el hueco interactúa con el electrón por medio de la fuerza coulombiana y el electrón es la partícula que se considera confinada. Mientras que el confinamiento débil sucede cuando $a_h, a_e < R < a_B$ y se considera que el par hueco/electrón (excitón) está sujeto a confinamiento [47].

2.7 Aproximación de masa efectiva.

Supongamos que se tiene un cristal el cual es finito, en el cual hay dos barreras infinitas separadas por una distancia L (ver ilustración 17.0) y la altura de estas barreras puede definirse como la energía de fotoluminiscencia o energía de confinamiento cuántico. En un pozo cuántico " E_{PL} o E_{qcg} " dependiendo de las aproximaciones que se realicen se puede correlacionar con el tamaño " L " de la caja para: una, dos o tres dimensiones. Un ejemplo clásico de ondas confinadas en una dimensión por dos barreras, es una cuerda que vibra la cual esta fija en sus extremos.

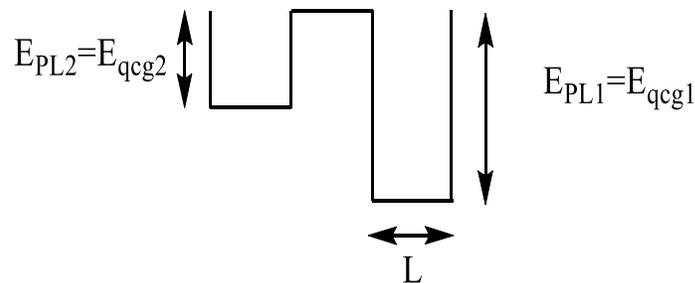


Ilustración 17.0 Pozo cuántico de una dimensión, donde E_{PL} puede ser el máximo en un espectro de fotoluminiscencia o bien el gap óptico, mientras que " L " se puede representar como el espesor de la muestra o bien el tamaño de los nanocristales.

Una de las expresiones más simples para expresar el cambio de energía ΔE de una partícula con masa efectiva m^* confinada en un pozo cuántico de una dimensión asumiendo una barrera de potencial infinita [$U_0 \rightarrow \infty$] se expresa de la siguiente manera.

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* L^2} \quad [1.G]$$

Mientras que al introducir la aproximación de masa efectiva, la energía de fotoluminiscencia y gap confinada en una dimensión de un material semiconductor con huecos y electrones con masa efectiva m_e^* y masa de hueco m_h^* respectivamente puede ser expresado como:

$$E_{PL} \approx E_{qcg} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2L^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad [2.G]$$

Definiendo el parámetro C de confinamiento cuántico.

$$C = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad [3.G]$$

La energía de PL como función del espesor L para subcapas nanométricas de a-Si se escribe de la forma más general.

$$E_{PL} \approx E_{qcg} = E_g + \frac{C}{L^2} \quad [4.G]$$

Asumiendo que $m_e^* \approx m_h^* \approx m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{kg}$ y L se expresa en nm el parámetro de confinamiento cuántico C para una dimensión toma el siguiente valor.

$$C_{1D} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{m_e} = 0.72 \text{ eV nm}^2 \quad [5.G]$$

En el caso de un confinamiento tridimensional de una partícula (hueco o electrón) con masa efectiva m^* en un cubo perfectamente rígido [$U_0 \rightarrow \infty$] con cara del pozo a una distancia L, el cambio ΔE está dada por la siguiente expresión.

$$\Delta E = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2m^* L^2} \quad [6.G]$$

Por lo tanto el parámetro de confinamiento cuántico para el caso de un semiconductor tridimensional confinado es ^[48].

$$C = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad [7.G]$$

Las fórmulas mencionadas sirven para hacer estimaciones muy precisas del gap óptico ΔE de los materiales. Mientras que las aplicaciones del

confinamiento cuántico se dan en el estudio de estructuras en una, dos o tres dimensiones por ejemplo: nanoestructuras de una dimensión son referidas como cables cuánticos; o bien para el estudio de cristales nanométricos que son conocidos como puntos cuánticos.

2.8 Espectroscopia Raman resonante.

La espectroscopia Raman se caracteriza por ser una técnica no destructiva, además las muestras no necesitan de una preparación previa para su análisis. Las mediciones Raman requieren por lo menos el siguiente equipo: una fuente de luz colimada y monocromática, un sistema óptico eficiente para recoger la radiación débil que se dispersó, un espectrómetro para analizar la radiación dispersada y un detector altamente sensible para la radiación dispersada. Los primeros láseres para la espectroscopia Raman eran a base de vapores de mercurio, posteriormente fueron desplazados por láseres de rubí, He-Ne de $\lambda=632.8$ nm y finalmente fueron substituidos por láseres de Nd:YAG con iones de Ar^+ y Kr^+ con estos dos últimos producen varias líneas de emisión discreta de alta potencia (>1 W en una sola línea) cubriendo el rojo (647 nm), amarillo (564 nm), verde (514 nm), azul (488 nm) y violeta (458 nm) regiones del espectro visible ^[49]. Existe una diferencia entre la espectroscopia FT-IR y Raman, en IR la intensidad de absorción de la luz provoca que ocurra un cambio en el momento dipolar de la molécula, mientras que en la espectroscopia Raman ocurre un cambio de polarizabilidad en el enlace acompañado con la excitación de la molécula. Cuando se hace incidir un fotón con el material; si el resultado de la interacción fotón-molécula, es un fotón con la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es inelástico, esto quiere decir que tanto la molécula como el fotón no sufren variaciones de energía a este fenómeno se le conoce como dispersión Rayleigh.

El efecto Raman se lleva a cabo cuando un haz de luz incide sobre una molécula, después este haz interactúa con la nube de electrones que se encuentran en su estado basal de esa molécula. La molécula se excita por un fotón desde el estado basal, hasta un estado de energía virtualmente excitado, en la expresión matemática $\nu_e = \nu_o \pm \nu_{1b}$, cuando el signo es positivo, corresponde a la absorción de un fotón, siendo el fenómeno conocido como anti-stokes y cuando el signo es negativo se refiere a la excitación de un fotón, siendo el fenómeno conocido como stokes ^[50]. (Ver ilustración 18.0)

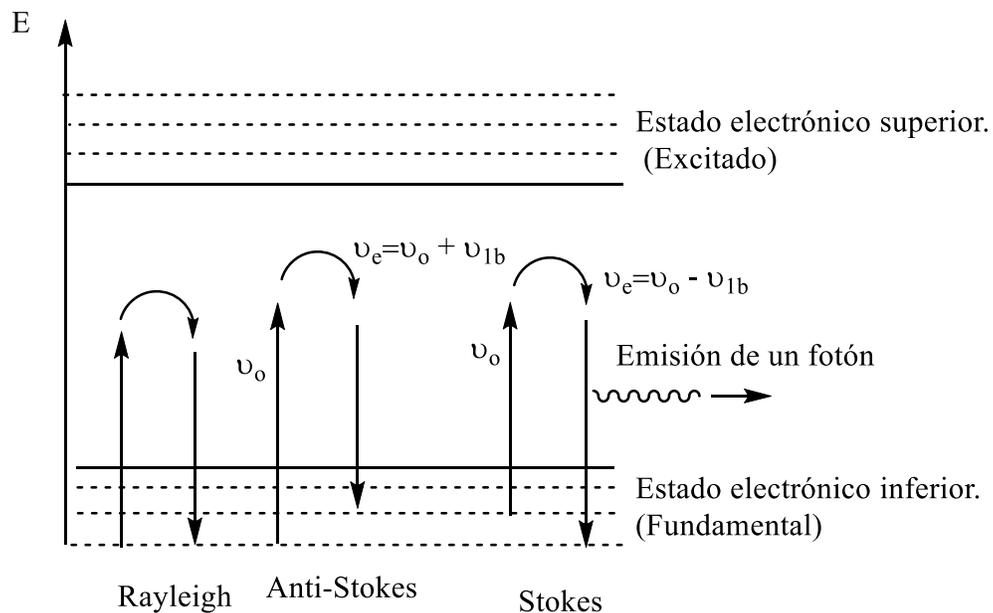


Ilustración 18.0. La espectroscopia Raman, puede ser vista como un proceso de tres pasos; 1 Un fotón incidente excita un electrón formando el par hueco/electrón, 2 el par hueco/electrón se recombina 3 el fotón saliente es emitido. (En ambos casos Stokes y anti stokes se emite el fotón.). Donde ν_e son frecuencias totales de la radiación dispersa expresada en cm^{-1} . Donde ν_o es la frecuencia incidente, mientras que ν_{1b} es la frecuencia de la radiación dispersada.

Una de las características más valiosas de la espectroscopia Raman resonante es que proporciona evidencia inmediata acerca de la composición cristalina, la estructura y la calidad del material analizado. La

identificación del cristal se evalúa rápidamente por los picos más prominentes. Al realizar el estudio, se realiza un análisis deconvolutivo que permite obtener la fracción cristalina total f_C mediante la siguiente ecuación.

$$f_C = \frac{I_N + I_C}{I_N + I_C + yI_A} \quad [1.H]$$

El área bajo la curva es designada como fase amorfa I_A , nanocristalina I_N y microcristalina I_C . 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 Angstroms. En el caso de las películas pm-Si $y \cong 1$ considera la mayor excitación fonónica de la sección transversal de la matriz de silicio amorfo, con respecto al cristalino. Mientras que para obtener el tamaño promedio de los nanocristales D_R en la matriz del material sintetizado con la siguiente ecuación se puede determinar.

$$D_R = 2\pi \sqrt{\frac{2.24}{\Delta\nu}} \quad [2.H]$$

Donde $\Delta\nu$ es el corrimiento en frecuencia de los picos Raman referentes a la fracción nanocristalina con respecto a 520 cm^{-1} [51]. De acuerdo al trabajo realizado por Carlos Álvarez. M y Nihed Chaâbane, en un espectro Raman, al hacer el ajuste deconvolutivo las diferentes fases; amorfa, nanocristalina, microcristalina y policristalina se pueden hallar en los siguientes intervalos. Ver tabla 4.0. [52].

Tabla 4.0 Intervalo de contribución correspondientes al modo óptico transversal.

Fase	Amorfa	Nanocristales generados por confinamiento cuántico.	Microcristalino	policristalina
cm^{-1}	480 TO 380 LO 310 LA 150 TA [53]	$500 < x < 517 \text{ TO}^*$	$517 < x < 520$	$x = 520$

* Donde x representa el intervalo en cm^{-1} para la fase correspondiente.

Modos de vibración: TO: transversal óptico, LO: óptico longitudinal, LA: acústico longitudinal y TA: acústico transversal [54].

3.1 Desarrollo experimental.

Los sustratos que se utilizaron fueron cuarzo " SiO_2 " y silicio " Si ", el silicio que se utilizó cumple con las siguientes especificaciones; fue una oblea con un diámetro de 100 mm, crecida por Czochralski, con una orientación 1-0-0 y un espesor de $525 \pm 25 \mu\text{m}$ y una resistividad de $560 - 840 \Omega \text{ cm}$. Tanto el silicio como el vidrio fueron cortados en rectángulos de 1cm x 2 cm, con una cortadora de vidrio, con punta de diamante.

3.2 Proceso de limpieza.

Después de ser cortados, tanto el silicio y el cuarzo; se sometieron a un proceso de limpieza, con la finalidad de quitar pequeñas cantidades de grasa u otras suciedades que éstas puedan llegar a tener en su superficie. En el caso del silicio, además se hace un ligero decapado, con la finalidad de quitar una pequeña capa de óxido en la superficie.

El proceso de limpieza es el siguiente:

1. Se introducen las muestras en un vaso de precipitados, el cual contiene tricloroetileno, (No colocar ningún plástico cerca del tricloroetileno ya que estos pueden ser fácilmente disueltos, provocando que la limpieza sea ineficiente) se tapa el vaso de precipitados y se pone durante 3 minutos en ultrasonido; pasados los tres minutos, el tricloroetileno es desechado en un recipiente para residuos, se vuelve a llenar el vaso con tricloroetileno para posteriormente dejarlos reposar por tres minutos más, concluido los tres minutos las muestras se sacan del vaso de precipitados y se secan con aire comprimido.

2. Las muestras ya secas se van colocando en otro vaso de precipitados el cual contiene acetona al 99.99%. Esta nueva limpieza tiene la finalidad de disolver posibles sales que puedan llegar a contener las muestras, una vez listo el vaso con todas las muestras, se colocan en ultrasonido por tres minutos, pasado ese tiempo se remueve la acetona al contenedor de residuos, se vuelve a llenar el vaso con acetona y se dejan reposar por tres minutos; pasado el tiempo se secan las muestras con aire.

“El siguiente paso sólo se debe hacer para el silicio, sí se hace el siguiente paso con el cuarzo cabe la posibilidad que éste se disuelva en la solución o simplemente la muestra quede rayada en su superficie, además de que se deben hacer en vasos de precipitados de plástico resistente al ataque de **ácidos**”.

3. Para eliminar el óxido nativo en la superficie de silicio, inicialmente se preparó **“solución P” la cual está compuesta por:** 89% H₂O, 10% HNO₃ y 1% HF. Las muestras de silicio son introducidas con unas pinzas de plástico (no se debe hacer con pinzas metálicas ya que estas en contacto con la solución p serán atacadas por los ácidos) dentro de la solución P por tres minutos, (no dejar las muestras por más de tres minutos ya que estas empezarán a ser atacadas por los ácidos) pasado el tiempo se introducen las muestras en agua desionizada y se dejan reposar por tres minutos, con la finalidad de remover toda la solución P que esté presente en la muestra; pasado el tiempo se sacan del agua y se secan con aire comprimido para ser finalmente almacenadas en alcohol isopropílico 99.99%. Las muestras de cuarzo también se secan y son introducidas en alcohol isopropílico.

3.3 Proceso de síntesis de pm-Si y a-SiNx:H.

Después se procede a limpiar los electrodos del PECVD con un poco de agua e isopropanol, se introducen las muestras. Para sintetizar el a-SiNx:H se utilizó: hidrógeno, amoníaco grado anhidro, argón y diclorosilano, todos los gases utilizados son de alta pureza. Se crecieron trece muestras variando los siguientes parámetros: flujo de diclorosilano DCS, hidrógeno H₂, amoníaco NH₃, tiempo de depósito y potencia de radiofrecuencia. En la tabla siguiente se muestran las condiciones que se variaron para sintetizar a-SiNx:H.

Tabla 5.0 *Parámetros de depósito para sintetizar a-SiNx:H, la distancia entre los electrodos fue la misma en todos los depósitos 1.5 cm.*

Condiciones	CIO-1	CIO-2	CIO-3	CIO-4	CIO-5	CIO-6	CIO-7
F DCS(sccm)	10	10	10	10	7.5	7.5	7.5
F H₂(sccm)	40	80	80	80	80	80	80
F Ar(sccm)	50	50	50	50	50	50	50
F NH₃(sccm)	7.5	7.5	7.5	30	7.5	5	5
Tiempo	20 min	20 min	1 hora	1 hora	20 min	30	30
Temperatura (°C)	200	200	200	200	200	200	200
Potencia (Watt)	30	30	30	30	30	30	50
Presión (torr)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500

Condiciones	CIO-8	CIO-9	CIO-10	CIO-11	CIO-12	CIO-13
F DCS(sccm)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
F H₂ (sccm)	80	80	80	80	80	80
F Ar (sccm)	50	50	50	50	50	50
F NH₃(sccm)	5	5	2.5	2.5	2.5	2.5
Tiempo (min)	30	30	30	30	30	30
Temperatura (°C)	200	200	200	200	200	200
Potencia (Watt)	100	150	30	50	100	150
Presión (torr)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500

Mientras que para la síntesis de pm-Si se mantuvieron constantes los flujos de diclorosilano en 10 sccm, hidrógeno en 50 sccm, Ar en 50 sccm, el tiempo y la temperatura. Mientras que sólo se hicieron dos juegos; uno de 0.500 Torr con potencia de 10, 25, 50, 100 y 150 watt y otro de .250 Torr con 10, 25, 50, 100 y 150 watt. En la siguiente tabla se muestran los parámetros que se hicieron variar para la síntesis de pm-Si.

Tabla 6.0 *Parámetros de depósito para sintetizar pm-Si.*

Condiciones	TE-10	TE-11	TE-12	TE-13	TE-14
F DCS(sccm)	10	10	10	10	10
F H₂(sccm)	50	50	50	50	50
F Ar(sccm)	50	50	50	50	50
Tiempo(min)	30	30	30	30	30
Temperatura (°C)	300	300	300	300	300
Potencia (watt)	50	50	100	100	25
Presión (torr)	0.5	0.25	0.25	0.5	0.25
Condiciones	TE-15	TE-16	TE-17	TE-18	TE-19
F DCS(sccm)	10	10	10	10	10
F H₂(sccm)	50	50	50	50	50
F Ar(sccm)	50	50	50	50	50
Tiempo (min)	30	30	30	30	30
Temperatura (°C)	300	300	300	300	300
Potencia (watt)	25	150	150	10	10
Presión (torr)	0.5	0.25	0.5	0.25	0.5

*sccm: standard cubic centimeter per minute.

3.4 Caracterización de las muestras.

- **FT-IR.** El equipo utilizado fue un equipo marca Nicolet 560. Para realizar la medición, primeramente se realiza un "base-line" con un sustrato de silicio de referencia, o bien puede usarse silicio que se limpió previamente; una vez hecho el "base-line" se procede a realizar la medición de la muestra, las mediciones realizadas se hicieron en % de transmitancia en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . Estas mediciones se realizaron 1 vez por semana para observar si las muestras mostraban degradación y si se forman en el espectro IR los picos característicos de óxido de silicio. La finalidad de hacer esto, es saber que muestra se empezó a degradar al paso del tiempo y que condiciones de crecimiento son las más adecuadas para que no se degrade la muestra. Los factores de degradación a los que se hacen referencia, son factores ambientales como es el caso de oxígeno en el ambiente, temperatura y presión atmosférica del D.F. "580 mm Hg"; las muestras se mantuvieron a la sombra y tapadas [55].
- **UV-VIS.** El equipo utilizado fue un equipo marca Jasco. Una vez depositadas las muestras, se hicieron mediciones de UV-VIS en modo transmitancia en intervalos de 200 a 900 nm con estas mediciones se determinó el gap óptico de cada una de las películas.
- **PL** Las películas fueron medidas en un cuarto oscuro a una temperatura 15 °C, con un láser de He-Cd de 325 nm, 3.82 eV, marca Kimmon, clase 3B, las mediciones se hicieron en intervalos de 350 a 900 nm Por otro lado las mediciones de PL se utilizaron para determinar qué tanto emiten las películas, además de saber en qué región del visible éstas emiten. Con estas mediciones también se puede estimar la calidad de las películas.

- **Elipsometría de nulidad**, El equipo utilizado fue un elipsometro marca gaertner. Esta técnica se usó para determinar el espesor de cada película y el índice de refracción, las mediciones se hicieron con un láser de He/Ne clase II de 1 mW con un ángulo de incidencia de 70°.

Resultados y análisis de resultados.

4.1 Resultados obtenidos de FT-IR para a-SiNx:H.

En las ilustraciones 19.0 y 20.0 se presentan las muestras que no se oxidaron a través del tiempo, mientras que la ilustración 21.0 representa a todas las muestras que sí se oxidaron.

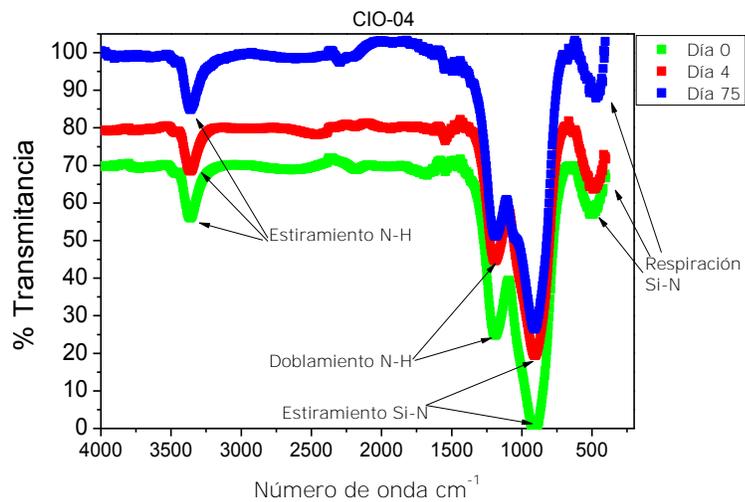


Ilustración 19.0 Muestra CIO-4, no presenta oxidación.

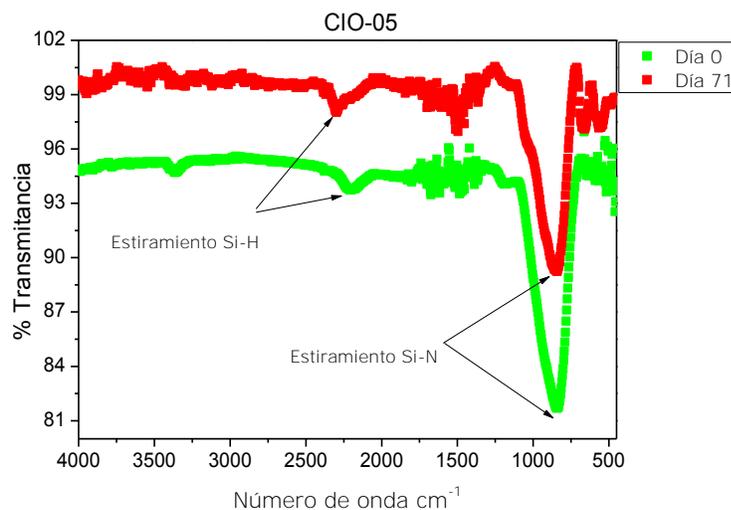


Ilustración 20.0 Muestra CIO-5, no presenta oxidación.

En la ilustración 21.0 se observa como inicialmente es un nitruro “línea negra”; pero a medida que va pasando el tiempo, se empieza a formar un oxinitruro de silicio “línea roja”; hasta que finalmente se convierte prácticamente en un óxido de silicio “línea azul”.

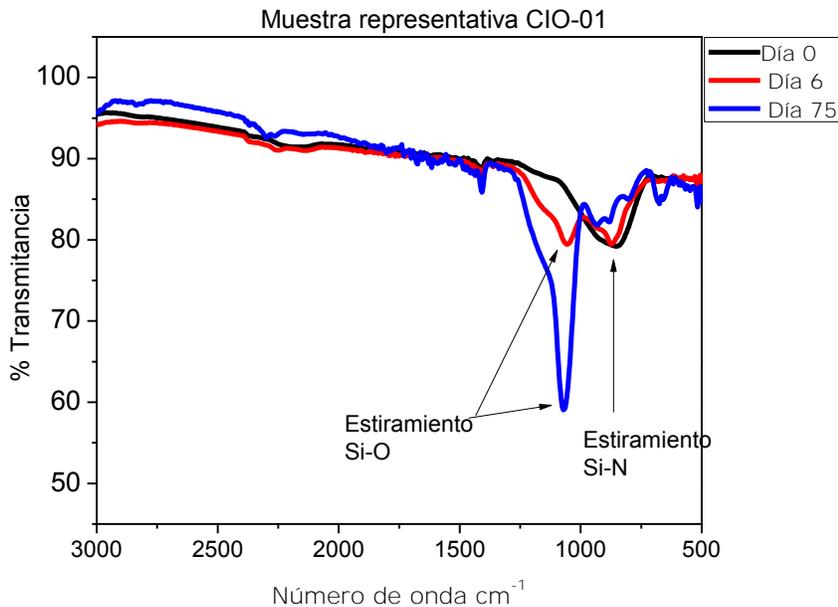


Ilustración 21.0 Muestra representativa que ejemplifica todas las muestras que sí se oxidaron.

4.2 Análisis FT-IR para las muestras de a-SiN_x:H.

De todas las condiciones presentadas en la tabla 5.0 las únicas condiciones que permitieron sintetizar a-SiN_x:H sin presentar degradación a través del tiempo, fueron las muestras CIO-4 y CIO-5. Ver tabla 7.0, mientras que en la tabla 8.0 se muestra las condiciones en que sí se oxidaron.

Esto se puede corroborar con los espectros de FT-IR, en la ilustración 19.0 se observan picos en 473 cm^{-1} , siendo característicos al modo de respiración de los enlaces Si-N, y en 830 cm^{-1} del modo de estiramiento de los enlaces Si-N. Por otra parte otros picos son observados en 3350 y

1200 correspondientes al modo de estiramiento y al doblamiento de los enlaces N-H.

Tabla 7.0 Condiciones de síntesis

Condiciones	CIO-4	CIO-5
F DCS	10	7.5
F H₂	80	80
F Ar	50	50
F NH₃	30	7.5
Tiempo	1 hora	20 min
Temperatura	200°C	200°C
Potencia	30 watt	30 watt
Presión	.500T	.500T

Tabla 8.0 Condiciones de síntesis de a-SiNx:H las cuales si se oxidaron.

Condiciones	CIO-1	CIO-2	CIO-3	CIO-6	CIO-7	CIO-8
F DCS(sccm)	10	10	10	7.5	7.5	7.5
F H₂(sccm)	40	80	80	80	80	80
F Ar(sccm)	50	50	50	50	50	50
F NH₃(sccm)	7.5	7.5	7.5	5	5	5
Tiempo	20 min	20 min	1 hora	30	30	30
Temperatura (°C)	200	200	200	200	200	200
Potencia (Watt)	30	30	30	30	50	100
Presión (torr)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500

Condiciones	CIO-9	CIO-10	CIO-11	CIO-12	CIO-13
F DCS(sccm)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
F H₂ (sccm)	80	80	80	80	80
F Ar (sccm)	50	50	50	50	50
F NH₃(sccm)	5	2.5	2.5	2.5	2.5
Tiempo (min)	30	30	30	30	30
Temperatura (°C)	200	200	200	200	200
Potencia (Watt)	150	30	50	100	150
Presión (torr)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500

Por otra parte en la ilustración 20.0 "C10-5" son más prominentes los picos en 830 cm^{-1} haciendo referencia al modo de estiramiento Si-N; mientras que el pico que aparece en 2220 cm^{-1} es característico del modo de estiramiento de los enlaces Si-H. En ninguno de los espectros se observan un picos entre 1000 y 1100 cm^{-1} siendo característico al estiramiento Si-O. Del análisis anterior se puede afirmar que existe diferencia química entre las muestra C10-4 y C10-5 ya que la muestra C10-04 presenta una mayor cantidad enlaces N-H, queriendo ésto decir que en la película queda un mayor contenido de hidrógeno enlazado con nitrógeno. A pesar de todo, bajo estas condiciones quedan nitruros de silicio estables cuyo contenido de hidrógeno cambia de una muestra a otra.

La ilustración 21.0, ejemplifica a todas las muestras que si se oxidaron a través del tiempo. En dicha ilustración se observa como el día **cero "día de síntesis" la muestra presenta** un pico en 830 cm^{-1} característico del estiramiento Si-N; pero a medida que va pasando el tiempo se empiezan a observar dos pico; uno en 1070 cm^{-1} característico al estiramiento Si-O y otro en 830 cm^{-1} , característico del estiramiento Si-N, en el espectro rojo se puede decir, lo que se tiene es un oxinitruro de silicio, hasta que finalmente después de 75 días (espectro azul) la muestra presenta un pico prominente en 1070 cm^{-1} siendo característico del estiramiento Si-O, por lo que se puede decir que la mayoría del material es un óxido de silicio.

4.3 Resultados obtenidos de FT-IR para pm-Si.

A continuación mostraremos los resultados de FT-IR para las muestras de silicio polimorfo, las cuales fueron crecidas bajo diferentes regímenes intentando obtener películas densas y estables con respecto al tiempo.

La ilustración 22.0 y 23.0 muestran los espectros de las películas que no presentaron procesos de oxidación a través del tiempo, mientras que la ilustración 24.0 representa a todas las demás muestras que si se oxidaron.

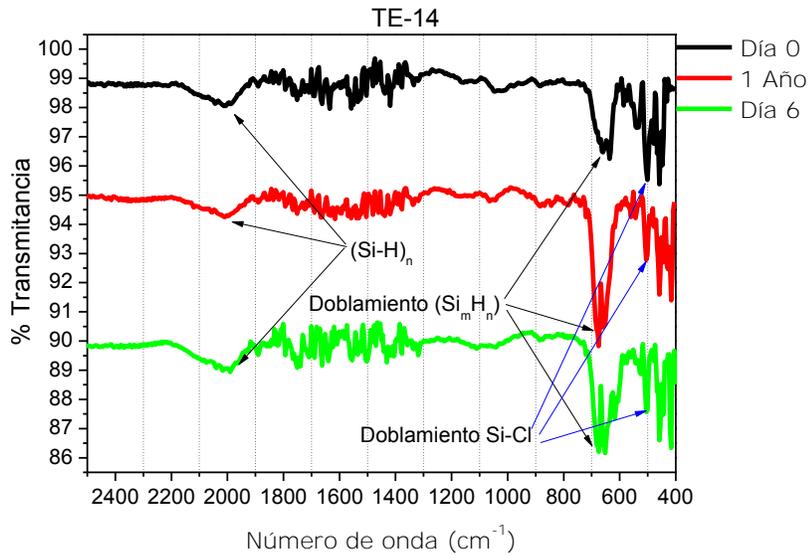


Ilustración 22.0 La muestra TE-14 no se oxido.

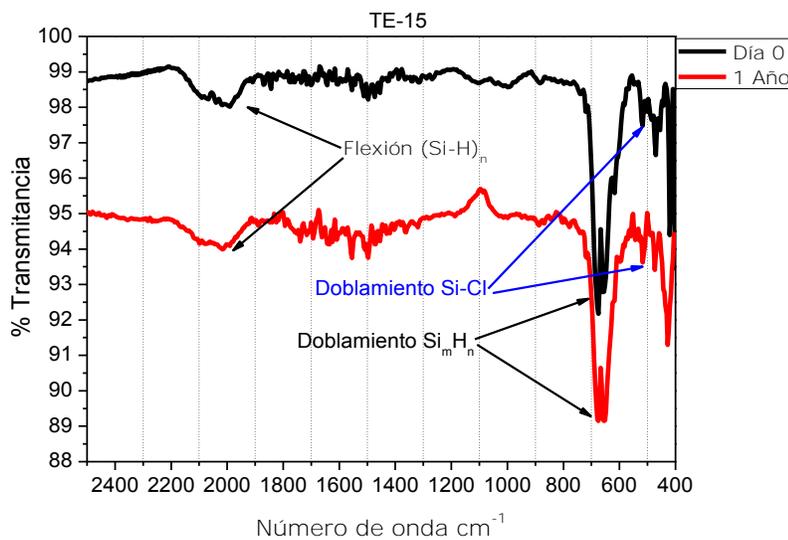


Ilustración 23.0 La muestra TE-15 no se oxido.

La ilustración 24.0 representa a todas las demás muestras oxidadas, en dicha ilustración se observa lo único que cambia es el pico en 2000 haciendo referencia, que el hidrógeno desaparece de la muestra.

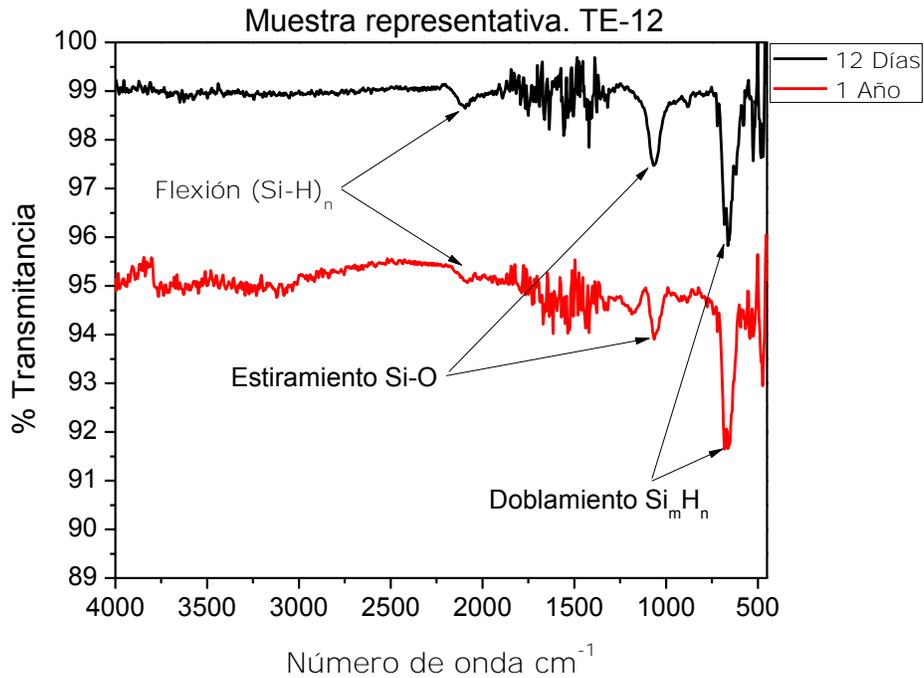


Ilustración 24.0 TE-12 representación de todas las muestras oxidadas.

4.4 Análisis FT-IR para las muestras de pm-Si.

De todos los parámetros que se modificaron para hacer la síntesis de pm-Si, las únicas condiciones que permitieron obtener la síntesis del material, son las que se presentan en la tabla 9.0 siendo las muestras TE-14 y TE-15. Mientras que la tabla 10.0 muestra todas las condiciones que se oxidaron, se puede corroborar que las muestras TE-14 y TE-15 no se oxidaron, con los espectros de FT-IR mostrados en las ilustraciones 21 y 22.

Los espectros muestran que después de un "año" las muestras siguen prácticamente intactas no observándose los picos correspondientes al óxido de silicio.

Tabla 9.0 Condiciones de síntesis de pm-Si

Condiciones	TE-14	TE-15
F DCS	10	10
F H₂	50	50
F Ar	50	50
Tiempo	30	30 min
Temperatura	300°C	300°C
Potencia	25 watt	25 watt
Presión	.250T	.500T

Tabla 10.0 Condiciones de síntesis de pm-Si las cuales si se oxidaron.

Condiciones	TE-10	TE-11	TE-12	TE-13
F DCS	10	10	10	10
F H₂	50	50	50	50
F Ar	50	50	50	50
Tiempo	30 min	30 min	30 min	30 min
Temperatura	300°C	300°C	300°C	300°C
Potencia	50 watt	50 watt	100 watt	100 watt
Presión	.500T	.250T	.250T	.500T
Condiciones	TE-16	TE-17	TE-18	TE-19
F DCS	10	10	10	10
F H₂	50	50	50	50
F Ar	50	50	50	50
Tiempo	30 min	30 min	30 min	30 min
Temperatura	300°C	300°C	300°C	300°C
Potencia	150 watt	150 watt	10 watt	10 watt
Presión	.250T	.500T	.250T	.500T

Para las muestras TE-14 y TE-15, en los espectros de IR se observan los siguientes picos, el modo de doblamiento del enlace Si-H entre 750 - 600 cm^{-1} y su modo de estiramiento entre 2220 - 2150 cm^{-1} , además el doblamiento Si-Cl en 514 cm^{-1} . Bajo estas condiciones de crecimiento, se pueden obtener películas delgadas de silicio polimorfo densas y con cierta cantidad de cloro, también se puede decir que la presencia de enlaces Si-Cl favorece en la estabilidad de las películas ya que el cloro es mucho más electronegativo provocando que el enlace Si-Cl (391KJ mol^{-1}) sea mucho más difícil de romper que un enlace Si-H (328 KJ mol^{-1}) o bien Si-Si (226 KJ mol^{-1}).

La ilustración 24.0, ejemplifica a todas las muestras oxidadas y en ella se muestra que después de 12 días las muestras ya se encontraban oxidadas, debido a la presencia de picos en 1050 cm^{-1} correspondiente al estiramiento Si-O, mientras que a los picos en 2092 y 663 cm^{-1} corresponden la flexión y doblamiento de los enlaces Si-H.

4.5 Resultados obtenidos de espectroscopia Raman para las muestras de pm-Si.

A continuación se presentan los resultados RAMAN para las muestras TE-14 y TE-15 debido a que fueron las únicas muestras que no presentaron degradación a través del tiempo. Mediante la ecuación 1.H se determinó la fracción cristalina " f_c " y con la ecuación 2.H se determinó el tamaño promedio de los nanocristales " D_R ".

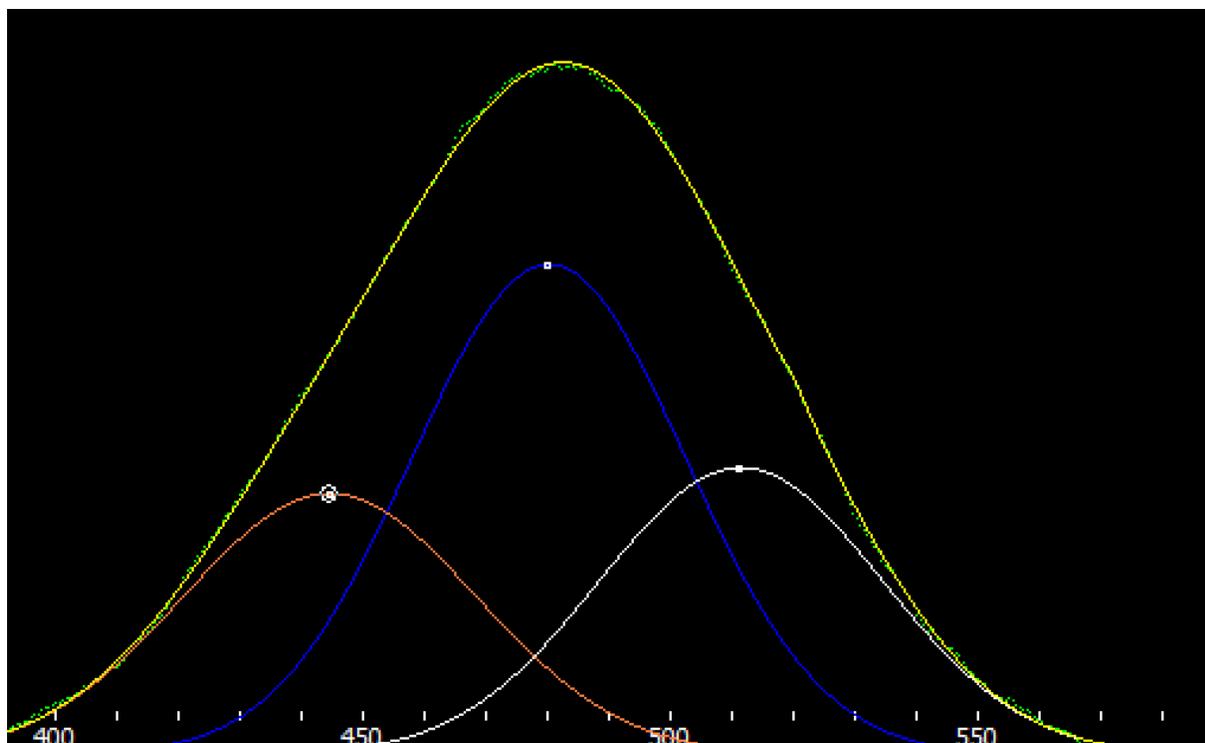


Ilustración 25.0 Análisis Raman de la muestra TE-14.

Tabla 11.0 Resultados obtenidos de la deconvolución para la muestra TE-14

	Lorentziana	Gaussiana	Gaussiana	Gaussiana	Tamaño promedio de los nanocritales D_R [nm]	% Fracción cristalina total F_c
Gráfico	rojo	azul	blanco	naranja	3.2	37.9
Centro	520	480	511.2	444.3		
Área	33.8	12557.6	7624.4	7170.6		
Altura	3.9	225.2	131.9	120		

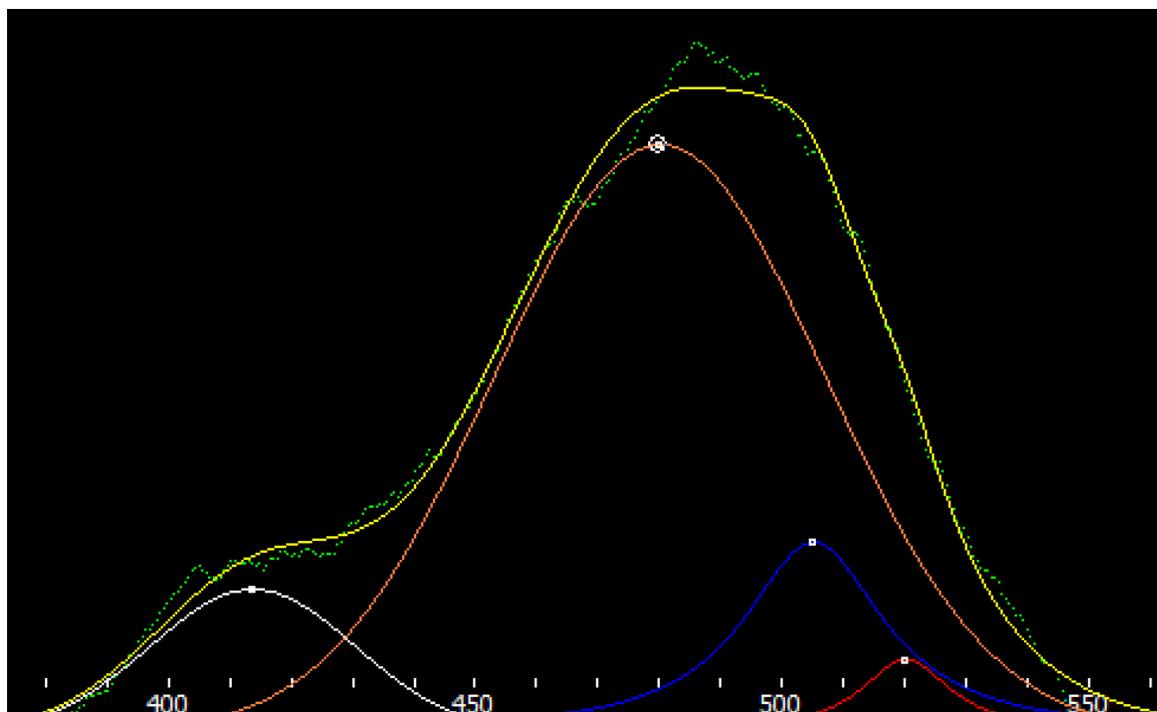


Ilustración 26.0 Análisis Raman de la muestra TE-15.

Tabla 12.0 Resultados obtenidos de la deconvolución de la muestra TE-15.

	Lorenziana	Lorenziana	Gaussiana	Gaussiana	Tamaño promedio de los nanocritales D_R [nm]	Fracción volumétrica cristalina total F_c
Gráfico	Rojo	Naranja	Azul	Blanco	2.2	21.2
Centro	520.0	502.4	480.0	413.3		
Área	621.4	1765.7	8881.4	1334.2		
Altura	21.3	41.8	129.8	31.9		

4.6 Análisis Raman para las muestras de pm-Si.

Del análisis realizado con RAMAN se determinó que para la muestra TE-14 el tamaño promedio de los nanocristales embebidos en la matriz amorfa de silicio son de 3.2 nm, mientras que la fracción cristalina total en el material fue de 37.9%, representado en su mayoría por la gaussiana de color blanco, con un centro en 511.2 cm^{-1} mostrada en la ilustración 25.0. Por el análisis deconvolutivo se puede decir que la emisión RAMAN en 511 cm^{-1} es debido a confinamiento cuántico de los nanocristales embebidos en la matriz de silicio amorfo, las señales que presenta la ilustración 25.0 son características de los materiales polimorfos.

Por otro lado la muestra TE-15 (ilustración 26.0) que fue crecida con el doble de presión dentro de la cámara, esta muestra presentó un tamaño promedio de nanocristales de 2.2 nm y una menor fracción cristalina que fue de 21.2%.

A pesar de que los espectros IR fueron idénticos, mediante el análisis Raman, si se observa que al duplicar la presión el tamaño de los nanocristales disminuye, así como la fracción cristalina.

Tabla 13.0 Diferencias entre TE-14 y TE-15 para pm-Si.

Muestra	TE-14	TE-15
Presión (Torr)	0.250	0.500
Tamaño promedio de nanocristales. (nm)	3.2	2.2
Fracción cristalina	37.9 %	21.2 %

4.7 Resultados obtenidos de elipsometría de nulidad.

A partir de elipsometría de nulidad se determinó el espesor de todas las películas, en la tabla 14.0 se muestran los espesores para a-SiNx:H; mientras que en la tabla 15.0 se presentan todos los espesores de las muestras sintetizadas para pm-Si.

Tabla 14.0 Espesores de las muestras a-SiNx:H.

Muestra	CIO-1	CIO-2	CIO-3	CIO-4	CIO-5	CIO-6	CIO-7
Espesor (nm)	300.4	228.6	508.7	722.8	113.7	141.6	197.5
Muestra	CIO-8	CIO-9	CIO-10	CIO-11	CIO-12	CIO-13	
Espesor (nm)	146.2	214.3	146.2	177.6	149.6	170.9	

Tabla 15.0 Espesores de las muestras de pm-Si.

Muestra	TE-10	TE-11	TE-12	TE-13	TE-14	TE-15	TE-16	TE-17	TE-18	TE-19
Espesor (nm)	166.4	189.0	189.8	198.0	200.7	178.7	172.2	265.2	176.5	192.6

4.8 Resultados obtenidos de UV-Vis para las muestras de a-SiNx:H y oxinitruros de silicio.

En la ilustración 27.0 se muestran los resultados de UV-Vis para las dos muestras de a-SiNx:H las cuales no se oxidaron, además de observarse que el borde de absorción de las muestras oscila en el intervalo del violeta.

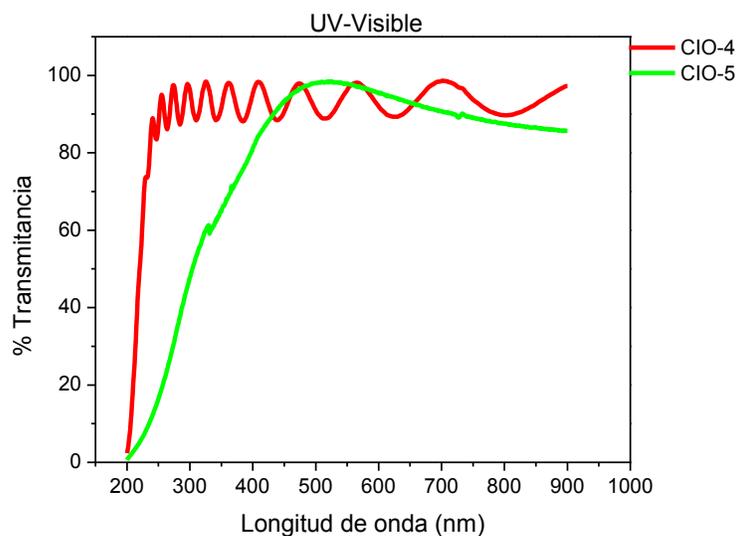


Ilustración 27.0 En esta ilustración se observan dos bordes de absorción diferentes para $a\text{-SiN}_x\text{:H}$.

En la ilustración 28.0 se muestran los resultados representativos para los oxinitruros de silicio, en la siguiente ilustración se observa un corrimiento en el borde de absorción de las muestras hacia el intervalo del visible.

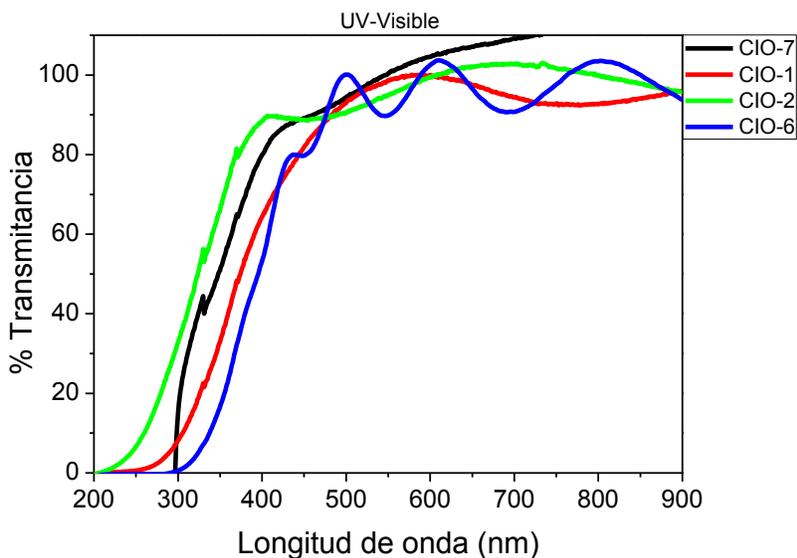


Ilustración 28.0 En esta ilustración se observa el cambio en el borde de absorción para los $a\text{-SiNO}_x\text{:H}$ oxinitruros de silicio, los cuales presentaron un ligero corrimiento hacia el violeta.

4.9 Resultados obtenidos de UV-Vis para las muestras de pm-Si y óxidos de silicio.

En la ilustración 29.0 se muestran los resultados de UV Visible para las dos muestras de pm-Si que no se oxidaron, mientras que la ilustración 30.0 representa a todas las muestras que sí se oxidaron.

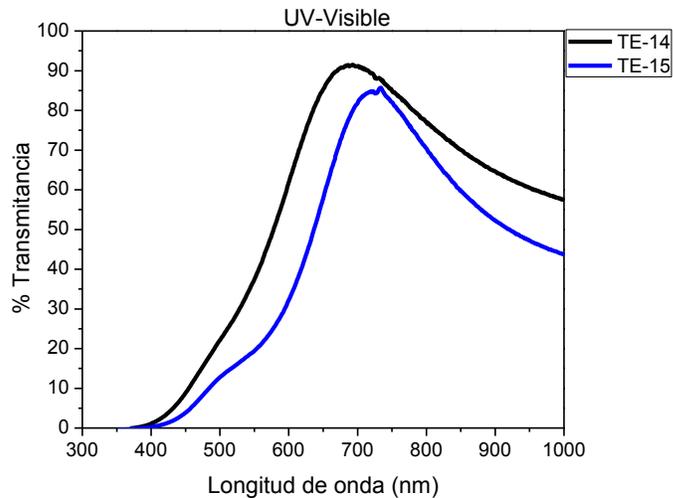


Ilustración 29.0 En este espectro se observa el borde de absorción de las muestras de pm-Si.

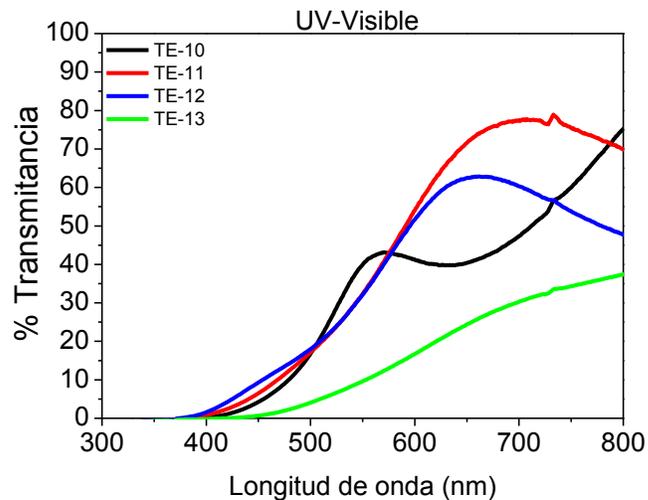


Ilustración 30.0 En esta ilustración se observa el cambio en el gap para los SiO_x óxidos de silicio.

4.10 Resultados obtenidos mediante el método de Tauc para a-SiNx:H

Mediante las ecuaciones [1.F] y [2.F] se realizó la transformación de los espectros de UV-Vis, mientras que con la ecuación [3.F] se estimó el gap indirecto de las muestras. En la ilustración 31.0 y 32.0 se muestra el gap estimado para las muestras de a-SiNx:H. Se recuerda al lector que los parámetros de ajuste de la recta corresponden $\alpha > 10^4$ y $\alpha < 10^4$ o ver páginas 20 – 22.

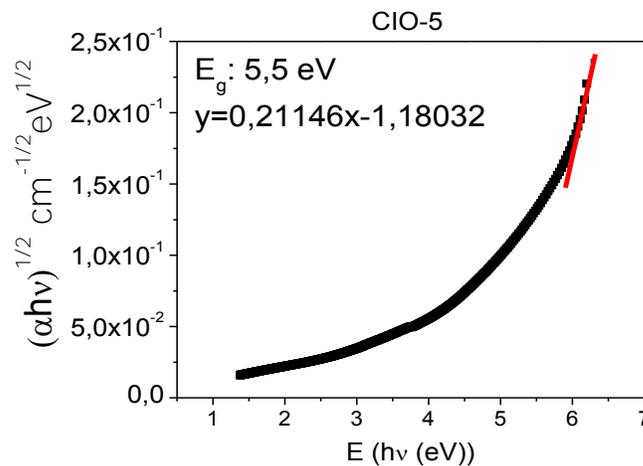


Ilustración 31.0 Gap estimado para la muestra CIO-5 "a-SiNx:H".

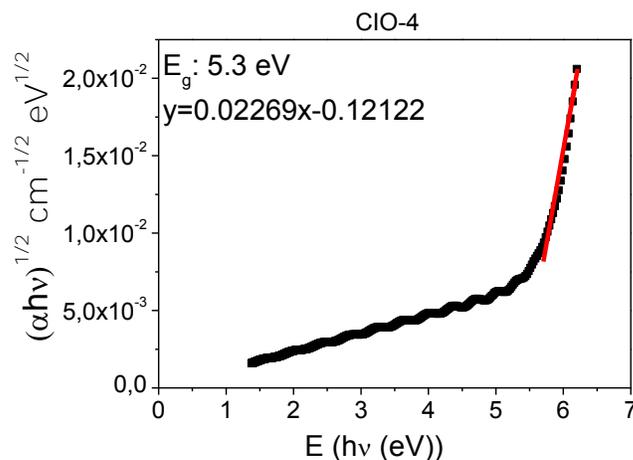


Ilustración 32.0 Gap estimado para la muestra CIO-4 "a-SiNx:H".

A continuación se presenta una tabla con los gaps estimados para los oxinitruros de silicio.

Tabla 16.0 Gap de las muestras sintetizadas para los oxinitruros de silicio

Muestra	CIO-1	CIO-2	CIO-3	CIO-6	CIO-7	CIO-8
Gap	3.5	5.6	3.9	4	4.1	4.1
Muestra	CIO-9	CIO-10	CIO-11	CIO-12	CIO-13	
Gap	4.2	4	4.2	4.1	4.1	

4.11 Resultados obtenidos mediante el método de Tauc para pm-Si.

A continuación se presentan los gráficos de Tauc en los cuales se calcula el gap de las dos muestras que no se oxidaron.

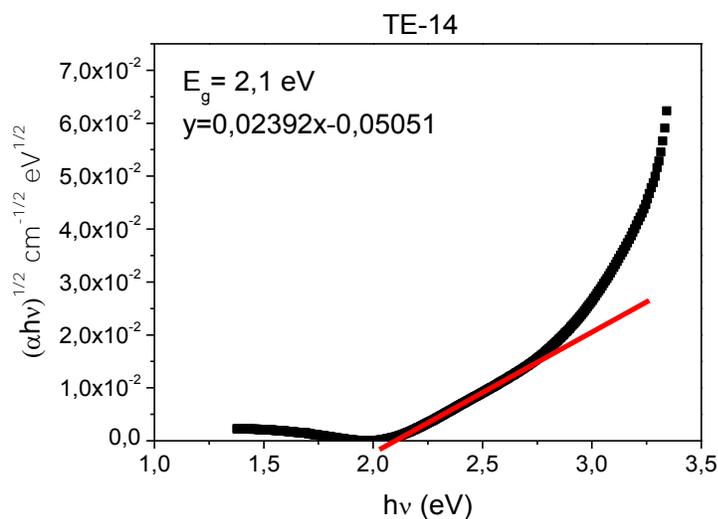


Ilustración 33.0 Gap estimado para la muestra TE-14 "pm-Si".

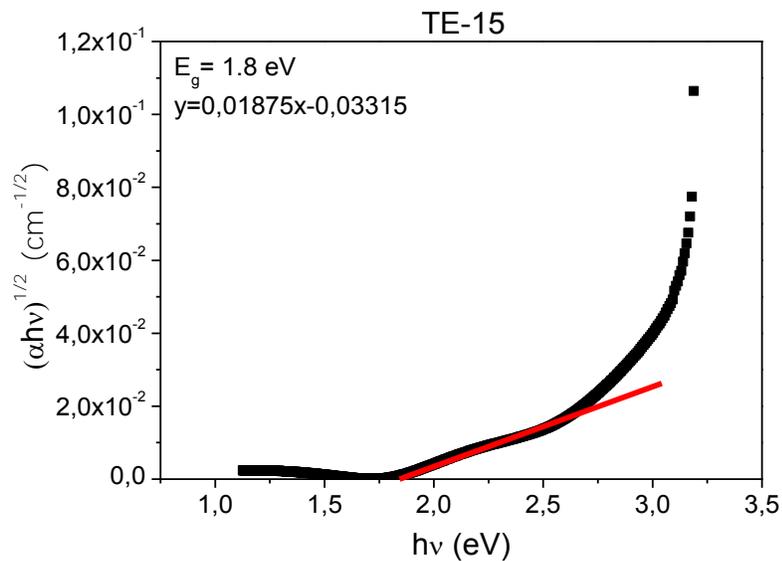


Ilustración 34.0 Gap estimado para la muestra TE-15 "pm-Si".

A continuación se presenta la siguiente tabla en la que se estimó el gap de las demás muestras que si se oxidaron al tratar de sintetizar pm-Si.

Tabla 17.0 Gap de las muestras sintetizadas para los óxidos de silicio

Muestra	TE-10	TE-11	TE-12	TE-13	TE-16	TE-17	TE-18	TE-19
Gap (eV)	3.0	2.9	3.2	2.9	2.4	2.5	2.6	2.8

4.12 Análisis de resultados de UV-Visible y Tauc para las muestras de a-SiNx:H y pm-Si.

Análisis UV-Visible y Tauc para a-SiNx:H y a-SiNOx:H

La ilustración 27.0 contiene las mediciones de UV-Visible para las dos muestras de a-SiNx:H que no se oxidaron, lo primero que se puede observar en esa imagen es que las dos muestras que se sintetizaron tienen un borde de absorción diferente el uno con respecto al otro, para la muestra CIO-4 se observa que el borde de absorción empieza en 200 nm y termina en 240 nm, mientras que en el intervalo de 240 a 900 nm es

prácticamente transparente, (tiene un 90% de transmisión) además de tener un gap de 5.3 eV.

Para la muestra CIO-5, se observa que el borde de absorción empieza en 200 nm y termina en 500 nm, mientras que en el intervalo de 500 a 900 nm, la muestra tiene un 90% de transmisión, además de que la muestra presenta un gap 5.5 eV, por lo que se puede decir que la muestra CIO-5, tiene un mayor rango de longitud de onda, su borde de absorción, siendo esto favorable para su uso como foto convertidor ya que se puede aprovechar gran parte de la región del ultravioleta y el visible, siendo estas regiones muy energéticas. La ilustración 28.0 representa a los oxinitruros de silicio en la que se observa que el borde de absorción aproximado va de 200 nm a 430 nm y un gap promedio de 4.0 eV

Análisis UV-Visible y Tauc para pm-Si y óxidos de silicio

En la ilustración 29.0 se muestran los espectros de UV-Visible para las dos muestras de pm-Si que no se oxidaron TE-14 y TE-15. La muestra TE-14 el borde de absorción empieza en 400 nm y termina en 685 nm, con un gap de 2.1 eV, mientras que de 685 a 950 nm la muestra absorbe poca radiación (tiene un aproximado de 90% a 60% de transmitancia). Para la muestra TE-15 el borde de absorción empieza en 400 nm y termina en 730 nm, con un gap de 1.8 eV, mientras que de 730 nm a 1000 nm la muestra absorbe radiación poca radiación (tiene un aproximado de 90% a 40% de transmitancia). De los análisis RAMAN y FT-IR se pudo observar que el cambio en la presión de trabajo; trajo como consecuencia una diferencia apreciable en la fracción cristalina, así como en el tamaño promedio de los nanocristales que se encuentran embebidos en la matriz amorfa y en su contenido de hidrógeno. Es importante destacar que diferentes condiciones de crecimiento generan materiales con diferentes propiedades optoelectrónicas.

La ilustración 30.0 la cual representa a todas las muestras oxidadas, se observa que su borde absorción comienza en 400 nm y termina en valores muy variables como 550, 650 y 700 nm.

Además también se observa que los óxidos que se formaron tienen un gap mucho mayor al del pm-Si, el gap promedio de todas las muestras oxidadas fue de 2.8 eV.

4.13 Resultados obtenidos mediante PL.

A continuación se presentarán los espectros obtenidos de fotoluminiscencia para las dos muestras de a-SiNx:H que no se oxidaron, los cuales fueron CIO-4 y CIO-5.

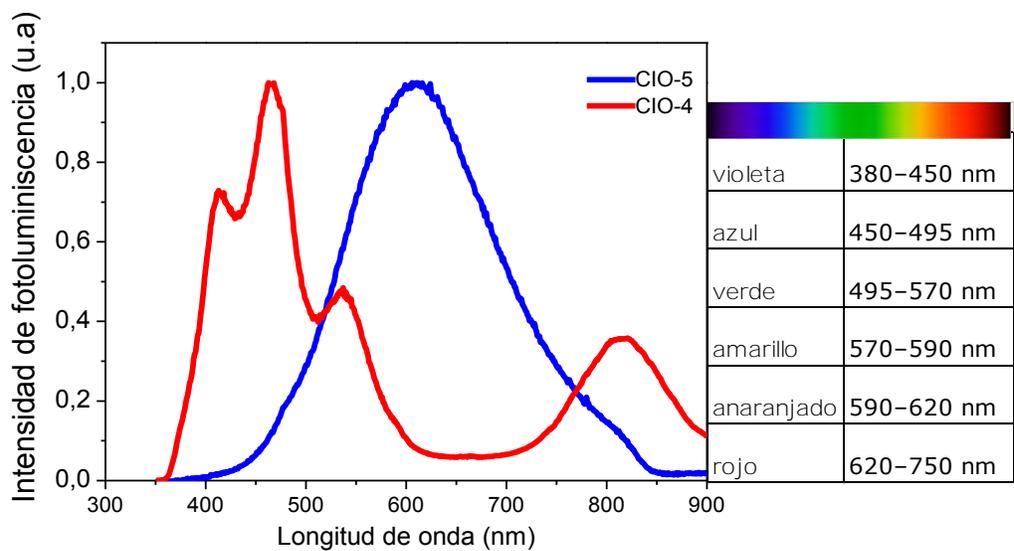


Ilustración 35.0 Espectro de fotoluminiscencia para los a-SiNx:H.

A continuación se presentarán el tamaño promedio de los nanocristales los cuales se calcularon con la ecuación [4.G] en la que $C=11.8 \text{ eV nm}^2$. Con valores:

CIO-5 E_g : 5.5 eV E_{pL} : 630nm (1.96 eV).

CIO-4 E_g : 5.3 eV E_{pL} : 463 nm (2.67)

$$E_{pL} = E_g + \frac{11.8}{L^2}$$

Tabla 18.0 *Tamaño de los nanocristales de a-SiNx:H.*

Muestra	CIO-4	CIO-5
Tamaño de los nanocristales (nm)	2.8	3.7

A continuación se presentara una tabla con los picos de fotoluminiscencia para los oxinitruros de silicio.

Tabla 19.0 *Picos de fotoluminiscencia para los oxinitruros de silicio.*

Muestra	CIO-1	CIO-2	CIO-3	CIO-6	CIO-7	CIO-9
Pico de fotoluminiscencia (nm)	600	550	550	555	545	522 y 758
Muestra	CIO-10	CIO-11	CIO-12	CIO-13	CIO-14	
Pico de fotoluminiscencia (nm)	477	550	530	550 y 770	537 y 404 y 780	

A continuación se presentaran los resultados obtenidos de fotoluminiscencia para las dos muestras de pm-Si que se sintetizaron.

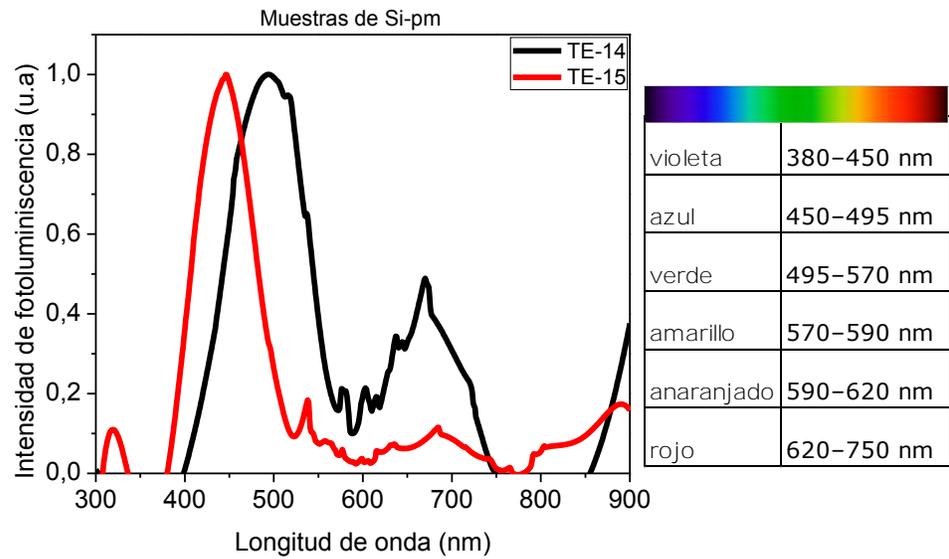


Ilustración 36.0 Espectro de fotoluminiscencia para las muestras de pm-Si

En la siguiente ilustración se compararán las muestras de pm-Si frente a a-SiNx:H la cual no se normalizará, para comparar la intensidad de las muestras.

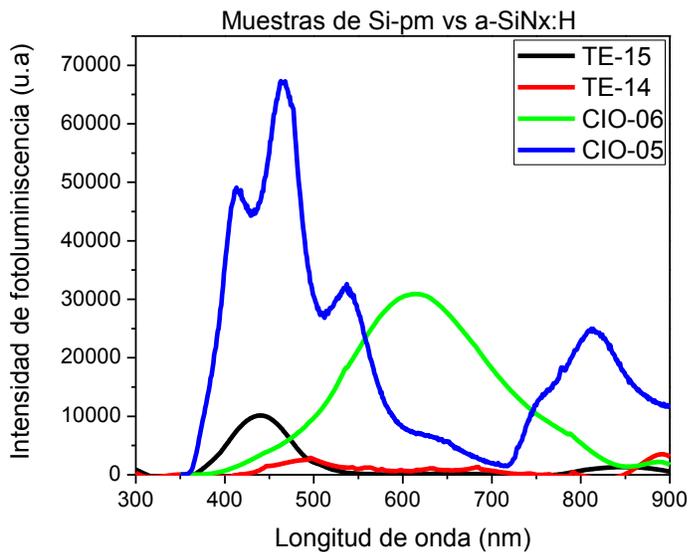


Ilustración 37.0 Fotoluminiscencia de pm-Si frente a a-SiNx:H.

Las muestras que resultaron oxidadas al sintetizar pm-Si no presentaron picos de fotoluminiscencia, ver ilustración 38.0

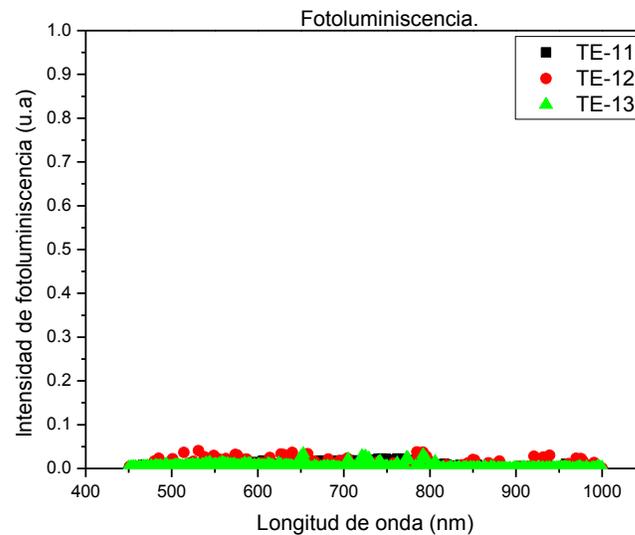


Ilustración 38.0 Ilustración representativa de fotoluminiscencia para todas las muestras oxidadas durante la síntesis de pm-Si.

4.14 Análisis de PL para las muestras de a-SiNx:H y pm-Si.

Análisis de a-SiNx:H.

En la ilustración 35.0 se puede apreciar la emisión de fotoluminiscencia de a-SiNx:H. En la muestra CIO-5 sólo se observa un pico de emisión en 630 nm (1.96 eV) el cual emite en el rojo.

Mientras que en la muestra CIO-4, se observan cuatro picos de emisión el de mayor intensidad se observó en 463 nm (2.6 eV) emitiendo en el azul, seguido de 413 nm (3.0 eV) emitiendo en el violeta, otro en 536 nm (2.3 eV) emitiendo en el verde y por último un pico en 820 nm (1.5 eV) el cual emite en la región de infrarrojo, estos picos múltiples pueden ser atribuidos a la presencia de nanocristales de a-SiNx:H. Los máximos de emisión observados en PL pueden ser debidos a dos mecanismos; el primero al efecto de confinamiento cuántico tridimensional producido en

los nanocristales embebidos en la matriz aislante y el segundo es por procesos recombinación radiativa de a-SiNx:H. En la tabla 18.0 se puede apreciar que el tamaño de los nanocristales para las muestras CIO-4 (2.8 nm) y CIO-5 (3.7 nm), esta tabla nos dice que la muestra CIO-5, el tamaño de sus nanocristales es mayor que los de la muestra CIO-4.

Mientras que en la tabla 19.0, la cual contiene los picos de fotoluminiscencia de los oxinitruros de silicio, no se encontró una relación interesante que mencionar.

Análisis de pm-Si.

En la ilustración 36.0 se muestran los picos normalizados de fotoluminiscencia para las muestras de pm-Si. La muestra TE-14 presentó un pico de emisión en 495 nm (2.5 eV) emitiendo entre el verde y el azul y un pico más pequeño que se observa en 670 nm (1.8 eV) emitiendo en el rojo.

Mientras que la muestra TE-15 presentó un pico de emisión en 445 nm (2.7 eV) y otro más pequeño en 684 nm (1.8 eV).

Cabe mencionar que el pm-Si dada su alta densidad de defectos es un material cuya emisión no es observable a temperatura ambiente, pero en el caso de nuestras muestras, éstas presentan pequeños picos de emisión.

En la ilustración 37.0 se compara la intensidad de fotoluminiscencia de las muestras de pm-Si frente a a-SiNx:H, pudiéndose decir que las muestras de nitruro son buenas películas emisoras de luz, pudiéndose aplicar en el desarrollo de diodos emisores de luz en base a compuestos de silicio o capas convertidoras de frecuencia para celdas solares.

En la ilustración 37.0 se observa que las muestras de pm-Si no emiten, y eso es bueno ya que su principal utilidad es como capa absorbente de la radiación proveniente del sol en las celdas solares y la pequeña emisión que presentan es solo una referencia de la buena calidad de las películas.

Para terminar el análisis de PL, mediante esta técnica se puede hacer un análisis de la calidad de las películas de a-SiNx:H y pm-Si, por lo observado en los espectros de PL, las muestras de a-SiNx:H se observó que no se produjo ningún proceso de oxidación/degradación en ninguna de las muestras ya que si se hubiese presentado, se habría observado en los espectros de PL un decaimiento en la emisión de los picos, siendo provocados por los procesos de recombinación Shockley-Read-Hall.

Para las muestras de pm-Si se observa que la única muestra que pudo sufrir un poco de degradación fue la muestra TE-15 ya que en esta muestra se observó un pico de 10000 conteos (ver ilustración 37.0). Como ya se mencionó el pm-Si es un material absorbente, por lo que ese pequeño pico nos puede indicar que existe una baja densidad de defectos favoreciéndose la recombinación radiativa.

5.1 Conclusión.

Para a-SiNx:H.

Se logró sintetizar a-SiNx:H y al tratar de encontrar las condiciones de síntesis se encontraron dos muestras que no se oxidaron "CIO-4 y CIO-5".

Tabla 20.0 Condiciones de síntesis de a-SiNx:H.

Condiciones	CIO-4	CIO-5
F DCS (sccm)	10	7.5
F H₂ (sccm)	80	80
F Ar (sccm)	50	50
F NH₃ (sccm)	30	7.5
Tiempo	1 hora	20 min
Temperatura	200°C	200°C
Potencia	30 watt	30 watt
Presión	.500T	.500T
Diferencia química (FT-IR)	Mayor cantidad enlaces N-H	Menor cantidad enlaces N-H
Espesor (nm)	722.8	113.7
Borde de absorción (nm)	200-240	200-500
Gap	5.3 eV	5.5 eV
Tamaño de los nanocristales (nm)	2.8	3.7
PL	Buen emisor de luz debido a confinamiento cuántico tridimensional y recombinación radiativa	

Como se muestra en la tabla 20.0 existe diferencia química entre las dos muestras sintetizadas de a-SiNx:H.

Esta diferencia radica en que la muestra CIO-5 tiene menor cantidad de enlaces N-H, esta diferencia observada en FT-IR se debe a que el flujo de diclorosilano y amoniaco fue la misma. Mientras que el espesor fue de 113 nm debiéndose principalmente al poco tiempo que se depositó la muestra.

Mientras que en la muestra CIO-4 presento mayor cantidad de enlaces N-H, esto se debe a que el flujo de amónico fue tres veces mayor al de dliclorosilano y un espesor mucho mayor debiéndose al mayor tiempo que se dedicó para sintetizar la muestra.

Otro dato importante que es bueno señalar para futuros trabajos. Si se desea sintetizar a-SiNx:H se recomienda trabajar con flujos 1:1 de diclorosilano/amoniaco, o bien con flujos 1:3 de diclorosilano/amoniaco. Y siempre trabajar con $F_{NH_3} \geq F_{DCS}$ ya que por lo observado en la tabla 8.0 cuando el flujo de amoniaco es menor, al de diclorosilano las muestras siempre quedaran oxidadas.

Para pm-Si.

Se logró sintetizar pm-Si y al tratar de encontrar las condiciones de síntesis se encontraron dos muestras que no se oxidaron "TE-14 y TE-15".

Tabla 21.0 Condiciones de síntesis de pm-Si

Condiciones	TE-14	TE-15
F DCS	10	10
F H ₂	50	50
F Ar	50	50
Tiempo	30	30 min
Temperatura	300°C	300°C
Potencia	25 watt	25 watt
Presión	.250T	.500T
Tamaño promedio de nanocristales. (nm)	3.2	2.2
Fracción cristalina	37.90%	21.20%
Espesor (nm)	200.7	178.7
Gap	2.1 eV	1.8 eV
PL	No presenta picos	Presenta un pico en 440 nm

Al realizar el análisis de FT-IR se encontró que químicamente las dos muestras son idénticas y muy estables, hasta por un año. Esto se debe a que las muestras sintetizadas tenían enlaces Si-Cl; el cloro es muy electronegativo y cuesta mucha energía romper un enlace, de allí el por qué su estabilidad hasta por un año.

A pesar de ser químicamente idénticas, al realizar el análisis Raman se encontró que las dos muestras presentan diferente tamaño de nanocristales y fracción cristalina (ver tabla 21.0) esta diferencia se atribuye a la variación en la presión interna de la cámara.

Mediante PL se observó que la muestra TE-15 presenta un pico en 440 nm, esto no es bueno ya que las muestras se quieren como capa absorbente y no se quieren picos de emisión por lo que la muestra TE-14 sería ideal para usarse como capa absorbente en las celdas solares, además que esta misma muestra también presenta una gran estabilidad hasta el año.

También se puede concluir que para futuros trabajos, la potencia ideal para sintetizar pm-Si debe de ser 25 watts, ya que por lo observado en la tabla 6.0, si la energía es mayor a 25 watts o menor a 25 watts el pm-Si no se podrá sintetizar.

5.2 Glosario.

Band Gap: Región de energía prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción.

Borde de absorción: Región en un espectro de UV-Visible en el que la muestra empieza a absorber fotones y como consecuencia pueden ocurrir transiciones electrónicas.

Capa pasivante: Capa de un material capaz de subsanar aquellos enlaces sueltos (Para a-SiNx:H se realiza un recosido de la muestra para que el hidrógeno salga y no se formen enlaces sueltos).

Celda solar: Dispositivo capaz de convertir la energía solar en electricidad.

Confinamiento cuántico: Reducción en el tamaño de un material a un nivel cerca o debajo del radio de Bohr, provocando un cambio en su estructura electrónica y propiedades físicas, como pueden ser cambios en el gap óptico del material o bien cambios en los picos de emisión de los materiales.^[47]

Excitón: Un excitón es una cuasipartícula de los sólidos formada por un electrón y un hueco ligados a través de la interacción coulombiana.

Foto convertidor: Material capaz de cambiar la frecuencia de ciertos fotones y convertirlos otra frecuencia y con ello evitar la reflexión de ciertos fotones

Fotón: Partícula elemental de la radiación electromagnética manifestándose como una onda.

Luminiscencia: Emisión de luz de un material el cual está sometido a la excitación de una fuente de energía más alta (PL) o un campo eléctrico (electroluminiscencia) ^[47]

Ondas en fase: Se dice que dos ondas están en fase, si estas presentan la misma posición en cualquier punto.

Reflexión de luz: Cambio dirección de una onda electromagnética, produciéndose un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia

Refracción de la luz: Cuando la luz pasa de un medio a otro ocurre un cambio en la velocidad de la luz, en el cual ocurre una ligera flexión.

Semiconductor: Un semiconductor es un material capaz de comportarse como un conductor o un aislante, con una resistividad de $10^{-3} - 10^8 \Omega \cdot m$ y un gap por debajo de 4 eV.

Referencias.

-
- ¹ Sistema de Información Energética, “Consumo nacional de energía por rubro”. <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=IE5C01> (En línea) Consultado el 01/09/2013.
- ² F. Albert Cotton y Geoffrey Wilkinson. (1996) “*Química inorgánica avanzada*”. México, D.F. Limusa. 466 p.
- ³ G. Santana y J.C. Alonso, “*Nanocúmulos de silicio; hacia el láser de silicio*”, *Materiales Avanzados*, 4, N^o 8, Febrero 2007.
- ⁴ Kamila Zar, y Magdalena Skompska (2011) “Electro deposition of CdS from acidic aqueous thiosulfate solution Investigation of the mechanism by electrochemical quartz microbalance technique”. *Electrochemical Acta*, (56): 5731–5739.
- ⁵ M. Krunk, A. Katerski et al. (2008) “Nanostructured solar cell based on spray pyrolysis deposited ZnO nanorod array”. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. (92): 1016– 1019.
- ⁶ E.C. Muniz, M.S Góes et al. (2011) “Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂ nanostructured films prepared by a modified sol–gel method for application in dye solar cells”. *Ceramics International*. (37): 1017–1024.
- ⁷ Mei Huang, Ziv Hameiria et al. (2013) “Characterization and Optimization of Indium Tin Oxide Films Deposited by Pulsed DC Magnetron Sputtering for Heterojunction Silicon Wafer Solar Cell Applications”. *Energy Procedia* (33): 91–98.
- ⁸ Bian, Qiumei, Yu Xiaoming et al. (2013) “Femtosecond laser ablation of indium tin-oxide narrow grooves for thin film solar cells”. *Optics & Laser Technology* (45): 395–401.
- ⁹ Denis Erath, Aleksander Filipović et al. (2010) “Advanced screen printing technique for high definition front side metallization of crystalline silicon solar cells”. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. (94): 57–61.
- ¹⁰ Anthony C. Jones, Michael L. et al. (2009) “Chemical Vapor Deposition: precursors, processes and applications”. Liverpool UK, Royal Society of Chemistry. 272 p.
- ¹¹ Michelle J. McCann, Kylie R. Catchpole et al. (2001) “A review of thin-film crystalline silicon for solar cell applications”. Part 1: Native substrates”. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. (68): 135-171.
- ¹² C. Strobel, T. Zimmermann et al. (2009) “Productivity potential of an inline deposition system for amorphous and microcrystalline silicon solar cells”. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. (93): 1598–1607.
- ¹³ Yi Qin, Tao Feng et al. (2011) “Structural, optical and electrical properties of amorphous silicon thin films prepared by sputtering with different targets”. *Applied Surface Science* (257): 7993–7996.

-
- ¹⁴ K.H. Kim, E.V. Johnson et al. (2012) “Light induced electrical and macroscopic changes in hydrogenated polymorphous silicon solar cells”. *EPJ Photovoltaics* 3, 30301 p.
- ¹⁵ Yin He, Yuanzhe Wang et al. (2012) “Optical properties and chemical bonding characteristics of amorphous SiNX:H thin films grown by the plasma enhanced chemical vapor deposition method”. *Journal of Non-Crystalline Solids*. (358): 577–582.
- ¹⁶ H. Zhou, F.G. Shi et al. (2003) “Thickness dependent dielectric breakdown of PECVD low-k carbon doped silicon dioxide dielectric thin films: modeling and experiments”. *Microelectronics Journal*. (34): 259–264.
- ¹⁷ Carlos Álvarez, J. Santoyo Salazar et al. (2011) “Estructura y morfología de películas de (pm-Si:H) crecidas por PECVD variando la dilución de diclorocilano con hidrógeno y la presión y la presión de trabajo”. *Rev. Mex. Fis.* 57 (3): 224-231.
- ¹⁸ A. V. Emelyanova, E. A. Konstantinova et al (2013) “Features of the Structure and Defect States in Hydrogenated Polymorphous”. *JETP LETTERS Silicon Films*. 97 (8): 466-469.
- ¹⁹ E.A.G. Hamers, A. Fontcuberta I Morral, et al., (2000) *J. Appl. Phys.* 88: 3674.
- ²⁰ A. Fontcuberta I, Roca I Cabarrocas, (2001) *Thin Solid Films*. 383: 161.
- ²¹ Liqiang Guoa, Jianning Dinga, et al. (2011) “Effects of high hydrogen dilution ratio on optical properties of hydrogenated nanocrystalline silicon thin films”. *Applied Surface Science*. 257: 9840–9845.
- ²² M. Morenoa, A. Torresa. (2011) “Study of the effect of the deposition parameters on the structural, electric and optical characteristics of polymorphous silicon films prepared by low frequency PECVD”. *Materials Science and Engineering B*. 176: 1373– 1377.
- ²³ Jinsu Yoo, S.K. Dhungel, et al. (2007) “Properties of plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride for the application in multicrystalline silicon solar cells”. *Thin Solid Films*. 515: 5000–5003.
- ²⁴ Bhushan Sopori (2003) “Silicon Nitride processing for control of optical and electronic properties of silicon solar cells”. *Journal of electronic materials*. 32: 10.
- ²⁵ Christiana Honsberg and Stuart Bowden. “Atmospheric Effects”. <http://pveducation.org/pvcdrom/properties-of-sunlight/atmospheric-effects> (En línea) Consultado el 14/11/2013.
- ²⁶ Hugh O. Pierson (1992) “Handbook of chemical vapor deposition (CVD) Principles, Technology, and Applications”. Albuquerque, New México. NOYES. 36 p.
- ²⁷ Betsabeé Marel M. (2006) “Obtención de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio: caracterización y estudio de fotoluminiscencia”. Tesis de doctorado. Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales. UNAM. 6-9, 10-11 p.

-
- ²⁸ Anthony C Jones y Michel L. Hitchman (2009) “Chemical Vapour Deposition. Precursors, Processes and Applications”. University of Liverpool. UK. RSC Publishing. 11p.
- ²⁹ Alberto Requena, José Zúñiga (2005) “Espectroscopía”. Pearson Educación, S. A. Madrid. España. 39, 583 p.
- ³⁰ Wang, Q, Jane Chung et al. (2013) “Encyclopedia of Tribology”. USA. Springer Reference 962-967 p.
- ³¹ Douglas A. Skoog, F. James Holler, et al. (2008) “Principios de análisis instrumental. 6ª. edición”. México, D.F. CENGAGE Learning. 430-452 p.
- ³² T Yamaji, T Saito, et al. SDDBS. http://sdbs.riondb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng (En línea) Consultado 29/09/2013.
- ³³ J. Tauc, R. Grigorovici. (1966) “Optical properties electronic structure of amorphous germanium”. Phys. Stat. Sol. 15: 627.
- ³⁴ D.K. Basa (2002) “Correlation between the opto-electronic and structural parameters of amorphous semiconductors”. Thin Solid Films 406: 75–78.
- ³⁵ R.A. Street, (1981) Adv. Phys. 30: 593.
- ³⁶ R.A. Street, “Hydrogenated Amorphous Silicon, Semiconductor and Semimetals, Pt. B: Optical Properties” (J. I Pankove, Ed) London: Academic, 21: 1984.
- ³⁷ A. R. Zanatta and I. Chambouleyron, (1996) Phys. Rev B 53: 3833.
- ³⁸ Zhebo Chen, Huyen N. Dinh, et al. (2013) “Photoelectrochemical Water Splitting Standards, Experimental Methods, and Protocols”. U.S. Department of Energy Washington, DC USA. Springer 49-60 p.
- ³⁹ The Túzaro. “Algunas técnicas experimentales: fotoluminiscencia”. <http://thetuzaro.wordpress.com/category/divulgacion/> Consultado el 23/10/2013.
- ⁴⁰ Kartik N. Shinde, S. J. Dhoble, et al. (2012) “Phosphate Phosphors for solid-state lighting”. New York. Editorial Springer 13-14 p.
- ⁴¹ Osvaldo Vigil G. Luis Hernandez G. et al. (2011) “Fotovoltaicos fundamentos y aplicaciones”. Primera edición. México D.F. Instituto Politécnico Nacional. 66 p.
- ⁴² Olmo R Nave. “Efecto Auger”. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Atomic/auger.html> (En línea) Consultado el 27/10/2013.
- ⁴³ Kartik N. Shinde, S.J. Dhoble, et al. (2012) “Phosphate Phosphors for solid-state lighting”. New York. Editorial Springer 44 p.

-
- ⁴⁴ Kartik N. Shinde, S.J. Dhoble, et al. (2012) "Phosphate Phosphors for solid-state lighting". New York. Editorial Springer 45 p.
- ⁴⁵ Javier Esteban, (2010) "Diseño y fabricación de células solares basadas en difusiones N+ locales y emisores inducidos", Barcelona editorial UPC 8 p.
- ⁴⁶ Lluís Prat Viñas, Josep Calderer, "Dispositivos electrónicos y fotónicos: fundamentos". Primera edición enero de 2003, Editorial, edición de la Universidad Politécnica de Catalunya, SL 49 p.
- ⁴⁷ Fernando Castillo. (2013) "Estudio de las propiedades opticas y la estabilidad química de películas delgadas de nc-SiNx:H crecidas por PECVD, variando el hidrógeno y la potencia del plasma". Para obtener el grado de maestría. Instituto De Investigaciones en Materiales U.N.A.M. 17-24 p.
- ⁴⁸ J. C. Alonso, G. Santana, et al (2011) "Luminescent silicon nanoclusters thin layers". *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. 16: 1-31.
- ⁴⁹ Peter Y. Yu y Manuel Cardona. (2005) "Fundamentals of Semiconductors, physics and materials". 3^{ra} edición, USA. Springer. 385 p.
- ⁵⁰ Jordi Ibanez. Ramon Cuscó. 2012 "Raman Spectroscopy of Compound Semiconductors". Springer Verlag Berlin Heidelberg 259-275 p.
- ⁵¹ Carlos Álvarez. (2013). "Estudio de las propiedades optoelectrónicas y de la fotodegradación de películas delgadas de silicio polimorfo en base a sus propiedades estructurales y composición química". Tesis para obtener el grado de doctorado. Instituto de Investigaciones en Materiales U.N.A.M. 64-68 p.
- ⁵² Nihed Chaâbane, Veinardi Suendo et al.(2006) "Soft landing of silicon nanocrystals in plasma enhanced chemical vapor deposition". *Applied physics letters*. 88: 203111 p.
- ⁵³ A. Achiq, R. Rizk, F. Gourbilleau, et al. (1998) "*Effects of prior hydrogenation on the structure and properties of thermally nanocrystallized silicon layers*". *Journal of Applied Physics*. 83: 5797-5803.
- ⁵⁴ T. Jawhari y A. Pérez . "Applications of Raman microspectroscopy in the field of semiconductors" <http://www.ijvs.com/volume2/edition4/section1.html> Consultado el 02/04/2014.
- ⁵⁵ SENER. "Consumo de alta presión". Última Actualización 04/01/2013 02:25:06 p.m. por DGTIC. <http://www.sener.gob.mx/webSener/portal/Default.aspx?id=1640> (En línea) Consultado el 05/12/2013.