



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Influencia de la variación en estequiometría sobre las  
propiedades ópticas de películas delgadas de SiNx**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA**

**PRESENTA**

**JENIFER SALAZAR HERNÁNDEZ**



**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:**           **MARÍA DEL PILAR CONSTANZA ORTEGA BERNAL**  
**VOCAL:**                   **OLIVER MARTÍNEZ ANAYA**  
**SECRETARIO:**       **BETSABEÉ MAREL MONROY PELÁEZ**  
**1er. SUPLENTE:**      **CARLOS COSIO CASTAÑEDA**  
**2° SUPLENTE:**       **ELIZABETH HERNÁNDEZ MARÍN**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM**  
**DEPTO. DE MATERIALES DE BAJA DIMENSIONALIDAD**  
**EDIFICIO A, L-007, L-008.**

## **ASESOR DEL TEMA:**

---

**DRA. BETSABEÉ MAREL MONROY PELÁEZ**

## **SUSTENTANTE:**

---

**JENIFER SALAZAR HERNÁNDEZ**

Esta tesis fue realizada con el apoyo de los proyectos de CONACYT 179632 y 153948, principalmente a este último se le agrade la beca otorgada para la realización de este trabajo. Así mismo, se agradece a DGAPA-UNAM PAPIIT por los proyectos IN100914 e IB101612 y a SENER-CONACyT por el proyecto 151076, los cuales financiaron este trabajo.

De igual manera, se agradece a los proyectos DGAPA-PAPIIT IN-100213 y CONACYT 99224 utilizados para llevar a cabo el análisis de RBS mediante el equipo Pelletron.

# ÍNDICE

ÍNDICE .....	iv
LISTA DE FIGURAS .....	vi
LISTA DE TABLAS.....	x
RESUMEN.....	xi
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>12</b>
<b>2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>14</b>
<b>3. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>17</b>
3.1 Celdas solares .....	19
3.2 Definición de convertidores de frecuencia.....	21
3.3 Películas delgadas de nitruro de silicio no estequiométrico ( $\text{SiN}_x$ ) .....	23
3.4 Nanoestructuras de silicio embebidas en películas delgadas de $\text{SiN}_x$ .....	25
3.5 Modelo de fotoluminiscencia en nanocúmulos de silicio.....	26
3.5.1 Semiconductores de gap directo e indirecto .....	26
3.5.2 Modelos de recombinación .....	28
3.5.4 Modelo de colas de banda en nitruro de silicio.....	32
3.5.5 Pasivación de la superficie.....	33
3.6 Técnicas de crecimiento de películas delgadas .....	33
3.7 Depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD).....	36
3.7.1 Sistema PECVD de trabajo.....	37
3.7.2 Gases precursores .....	38
3.7.3 Plasma .....	39
3.8 Películas delgadas de nitruro de silicio, descripción química.....	42
3.8.1 Reacciones en la fase gaseosa .....	43
3.8.2 Reacciones que se llevan a cabo en la superficie .....	44
<b>4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>51</b>
4.1 Proceso de depósito .....	51
4.2 Características de los equipos utilizados.....	53
4.3 Caracterización microestructural.....	58

4.3.1	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	58
4.4	Caracterización química.....	60
4.4.1	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	60
4.4.2	Espectroscopia de Retrodispersión de Rutherford.....	63
4.5	Caracterización óptica.....	65
4.5.1	Elipsometría de nulidad.....	65
4.5.2	Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).....	69
4.5.3	Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	73
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>76</b>
3.1	Caracterización microestructural.....	76
3.2	Caracterización química.....	78
3.3	Caracterización óptica.....	91
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>101</b>
<b>7.</b>	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>103</b>

---

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.</b> <i>Celda cristalina del silicio</i> .....	17
<b>Figura 2.</b> <i>Estructuras cristalinas de los diferentes tipos en los que se puede encontrar el silicio</i> .....	18
<b>Figura 3.</b> <i>Estructura de una celda solar</i> .....	19
<b>Figura 4.</b> <i>Evolución de la eficacia energética de las celdas solares (NREL)</i> .....	20
<b>Figura 5.</b> <i>Espectro solar y respuesta espectral de diferentes materiales</i> .....	21
<b>Figura 6.</b> <i>Mecanismos de pérdida de energía en una celda solar: (1) No absorción de fotones solares, (2) Termalización, (3) Interfaz de la unión, (4) Interfaz en la zona de contactos, (5) Recombinación de los portadores de carga</i> .....	21
<b>Figura 7.</b> <i>Esquema de un nc-Si convertidor de la luz UV en roja mediante fotoluminiscencia</i> .....	22
<b>Figura 8.</b> <i>Mecanismos de conversión de frecuencia: (a) fotoluminiscente, (b) down-conversion y (c) up-conversion</i> .....	23
<b>Figura 9.</b> <i>Niveles de energía en función del número de átomos enlazados. Los niveles discretos de energía de los orbitales atómicos se combinan en bandas de energía mediante la unión de muchos átomos (aquí se muestra el caso de un material semiconductor)</i> .....	26
<b>Figura 10.</b> <i>Estructura de bandas de semiconductores a) gap directo, b) gap indirecto</i> .....	28
<b>Figura 11.</b> <i>Tipos de recombinación que se pueden presentar en el silicio cristalino</i> .....	29
<b>Figura 12.</b> <i>Modelo del pozo de potencial con el cual se realiza el modelado de la teoría del confinamiento cuántico. El ancho del pozo (<math>2a</math>) representa el tamaño del nc-Si, y la altura (<math>V_0</math>) es la diferencia de energías entre el gap del nc-Si y el gap de la matriz</i> .....	30
<b>Figura 13.</b> <i>Tipos de confinamiento cuántico en función de la relación que existe entre el tamaño de los nc-Si (<math>R</math>) y los radios del electrón (<math>a_e</math>), del hueco (<math>a_h</math>) y de Bohr de silicio (<math>a_B</math>)</i> .....	31
<b>Figura 14.</b> <i>Comparación de la estructura de bandas de un semiconductor cristalino y uno amorfo</i> .....	32
<b>Figura 15.</b> <i>Clasificación de técnicas de depósito</i> .....	34

<b>Figura 16.</b> Clasificación de las diferentes técnicas CVD.....	35
<b>Figura 17.</b> Esquema de un reactor PECVD de acoplamiento capacitivo. ....	37
<b>Figura 18.</b> Estructuras de Lewis, a) tetracloruro de silicio, b) diclorosilano.....	39
<b>Figura 19.</b> Procesos de adsorción.....	40
<b>Figura 20.</b> a) Vista esquemática de las capas de la estructura del $Si_3N_4$ , b) isla de siete átomos de $Si_3N_4$ unidas a tres islas vecinas de la figura (a). (En la figura los átomos más grandes corresponden al silicio y los pequeños corresponden a los átomos de nitrógeno). ....	42
<b>Figura 21.</b> Cúmulos con los que se realizó el cálculo, a) 1-DAS, b) 3-DAS.....	43
<b>Figura 22.</b> Modelo para la interacción de los grupos $-NH_2$ y $-SiH_2Cl$ que pueden participar en la reacción de puente cerrado, a) grupos quimisorbidos en la superficie antes de la interacción, b) estado de transición para la formación de Si-N con eliminación de HCl.....	47
<b>Figura 23.</b> Modelo de cúmulos cerrados, a) enlace $-H[N-Si]H_2-$ y b) grupo silileno ( $-H[N-Si:]$ )enlazados a dos islas vecinas de siete átomos sobre la superficie.....	47
<b>Figura 24.</b> Representación esquemática de la difusión de las especies generadas en fase gaseosa hacia el sustrato. ....	49
<b>Figura 25.</b> Equipo PECVD de trabajo.....	54
<b>Figura 26.</b> Principio de operación del TEM.....	59
<b>Figura 27.</b> Ejemplos más comunes de vibraciones de enlace en una molécula .....	60
<b>Figura 28.</b> Esquema de un interferómetro de Michelson y la señal (interferograma) obtenida para una fuente de radiación infrarroja monocromática.....	61
<b>Figura 29.</b> Fenómenos involucrados en la técnica de RBS, a) Las partículas llegan a la superficie e interactúan con los átomos, cediendo parte de su energía a la nube electrónica de dichos átomos, b) geometría para el cálculo de la diferencia en energías entre un ion retrodispersado en la superficie y otro retrodispersado en el interior del material .....	64
<b>Figura 30.</b> Principio general de la elipsometría.....	66
<b>Figura 31.</b> Principio de operación de medición.....	66
<b>Figura 32.</b> Esquema del sistema óptico ambiente-película-sustrato. La onda incidente es parcialmente reflejada y parcialmente transmitida .....	67
<b>Figura 33.</b> Transiciones electrónicas directa e indirecta en un material semiconductor... ..	70
<b>Figura 34.</b> Película delgada depositada sobre un sustrato transparente .....	72



<b>Figura 35.</b> <i>Espectro simulado (curva completa) para una película de 1µm de silicio amorfo hidrogenado sobre un sustrato de vidrio con transmisión Ts.....</i>	72
<b>Figura 36.</b> <i>Esquema de los procesos básicos que involucra un experimento típico de luminiscencia.....</i>	74
<b>Figura 37.</b> <i>Esquema de un sistema de fotoluminiscencia.....</i>	75
<b>Figura 38.</b> <i>Micrografía obtenida por TEM para la muestra de 10 sccm NH<sub>3</sub> con una presión de 250 mTorr, a) nc-Si observados a una escala de 20 nm, b) nc-Si observados a una escala de 10 nm, c) Variación de tamaños de los nc-Si d) Patrón de difracción obtenido de los nc-Si.....</i>	77
<b>Figura 39.</b> <i>Micrografía obtenida por TEM para la muestra de 10 sccm NH<sub>3</sub> con una presión de 500 mTorr, a) nc-Si observados a una escala de 50 nm, b) nc-Si observados a una escala de 10 nm, c) Variación de tamaños de los nc-Si, d) Patrón de difracción obtenido de los nc-Si.....</i>	78
<b>Figura 40.</b> <i>Espectro RBS simulado de la película depositada con 12.5 sccm de NH<sub>3</sub> y una presión de 250 mTorr.....</i>	79
<b>Figura 41.</b> <i>Porcentajes atómicos obtenidos por RBS para las películas depositadas con 250 mTorr.....</i>	80
<b>Figura 42.</b> <i>Porcentajes atómicos obtenidos por RBS para las películas depositadas con 500 mTorr.....</i>	82
<b>Figura 43.</b> <i>Relación de Si/N en función del flujo de amoníaco.....</i>	85
<b>Figura 44.</b> <i>Variación del índice de refracción en función del flujo de amoníaco de las películas depositadas.....</i>	87
<b>Figura 45.</b> <i>Espectros FTIR de las películas depositadas con una presión de trabajo de 250 mTorr.....</i>	88
<b>Figura 46.</b> <i>Espectros FTIR de las películas depositadas con una presión de trabajo de 500 mTorr.....</i>	88
<b>Figura 47.</b> <i>Concentración de enlaces [Si-H] y [N-H] de las películas depositadas con 250 y 500 mTorr.....</i>	89
<b>Figura 48.</b> <i>Espectro FTIR de la evolución de la película oxidada con un flujo de amoníaco de 5 sccm depositada con una presión de trabajo de 500 mTorr.....</i>	90
<b>Figura 49.</b> <i>Espectros UV-visible de las películas depositadas con una presión de trabajo de 250 mTorr.....</i>	92
<b>Figura 50.</b> <i>Espectros UV-visible de las películas depositadas con una presión de trabajo de 500 mTorr.....</i>	92

<b>Figura 51.</b> <i>Ejemplo de obtención del gap mediante el análisis de <math>T_{auc}</math> para la muestra de 15 sccm con 250 mTorr.</i> .....	93
<b>Figura 52.</b> <i>Ejemplo de obtención del gap mediante el análisis de <math>T_{auc}</math> para la muestra de 17.5 sccm con 500 mTorr.</i> .....	93
<b>Figura 53.</b> <i>Variación del gap en función del flujo de <math>NH_3</math>.</i> .....	94
<b>Figura 54.</b> <i>Ejemplo de deconvolución para la muestra depositada con 7.5 sccm y 500 mTorr.</i> .....	95
<b>Figura 55.</b> <i>Espectro de las deconvoluciones de la serie depositada con 250mTorr</i> .....	96
<b>Figura 56.</b> <i>Espectro de las deconvoluciones de la serie depositada con 500mTorr</i> .....	96
<b>Figura 57.</b> <i>Pico máximo de fotoluminiscencia correspondiente al gap promedio de los nc-Si y semianchos de los espectros de PL en función del flujo de <math>NH_3</math> con 250 mTorr.</i> .....	98
<b>Figura 58.</b> <i>Pico máximo de fotoluminiscencia correspondiente al gap promedio de los nc-Si y semianchos de los espectros de PL en función del flujo de <math>NH_3</math> con 500 mTorr.</i> .....	98

---

## LISTA DE TABLAS

---

<b>Tabla 1.</b> Reacciones que se pueden llevar a cabo en un plasma activo (donde (r)= rápido, (l)= lento) .....	40
<b>Tabla 2.</b> Energías de activación de las reacciones en fase gaseosa, hacia la formación del compuesto ( $\Delta E \neq$ ) y de reversa ( $\Delta E \neq$ ) (Kcal/mol) .....	44
<b>Tabla 3.</b> Energía de los complejos intermediarios $E_c$ , energía de activación $E_a$ , energía de reacción $E_r$ , energía de reacción para la fase gaseosa análoga de las reacciones de superficie $E_{g-ph}$ por reacciones de adición de moléculas de la fase gaseosa a la superficie descubierta (Kcal/mol) .....	45
<b>Tabla 4.</b> Energías de activación y reacción para varias reacciones llevadas a cabo en la superficie (Kcal/mol) .....	45
<b>Tabla 5.</b> Energías de enlace de algunas moléculas presentes durante el depósito .....	48
<b>Tabla 6.</b> Condiciones experimentales empleadas para las presiones de trabajo de 250 y 500 mTorr .....	52
<b>Tabla 7.</b> Frecuencias y modos de vibración de los enlaces analizados en una película de SiNx .....	62
<b>Tabla 8.</b> Valores de los porcentajes atómicos obtenidos a partir de los espectros RBS simulados para cada depósito realizado con 250 mTorr. ....	80
<b>Tabla 9.</b> Valores de los porcentajes atómicos obtenidos a partir de los espectros RBS simulados para cada depósito realizado con 500 mTorr. ....	81
<b>Tabla 10.</b> Espesores de las películas depositadas con 250 mTorr .....	83
<b>Tabla 11.</b> Espesores de las películas depositadas con 500 mTorr .....	83
<b>Tabla 12.</b> Energías de enlace para los enlaces involucrados en el proceso de oxidación de las películas .....	91

---

## RESUMEN

---

La tecnología de películas delgadas es un campo que poco a poco va cobrando gran importancia por la gran gama de aplicaciones que éstas pueden presentar. Las películas delgadas de nitruro de silicio, actualmente son empleadas en la industria de las celdas solares como capas anti-reflejantes. Sin embargo, hace ya algunos años se observó que la incrustación de nanocúmulos de silicio en una matriz como lo son dichas películas, logró afectar sus propiedades ópticas de tal manera que se abrió un nuevo campo de investigación.

El presente trabajo tuvo como finalidad estudiar el comportamiento óptico y químico del material formado por nanocúmulos de silicio inmersos en una matriz de nitruro de silicio no estequiométrico en forma de película delgada depositadas mediante la técnica de PECVD, con la finalidad de que ésta actúe como una capa que contribuya al aumento de eficiencia de las celdas solares sin afectar sus propiedades originales como capa anti-reflejante.

Se realizó el análisis de cómo es que influían los parámetros de depósito sobre la estructura, composición, estabilidad y propiedades de las películas. Mediante las micrografías tomadas por TEM, se demostró la presencia de nanocúmulos de silicio inmersos en las películas de nitruro de silicio así como la variedad de tamaños que éstos presentan, en una de las muestras se logró demostrar que dichos nanocúmulos muestran cierto grado de cristalinidad por el patrón de difracción de electrones obtenido. Mediante las técnicas de FTIR y RBS se relacionó la composición química de las películas y la influencia que ésta presenta para lograr el crecimiento in-situ de estos nanocúmulos. Mediante las diferentes técnicas que se emplearon para la caracterización óptica se encontró que la fotoluminiscencia de los nanocúmulos se explica mediante el modelo de confinamiento cuántico con la finalidad de aprovechar dicho fenómeno para la aplicación deseada.

---

## 1. INTRODUCCIÓN

---

El desarrollo de la humanidad se ha llevado a cabo de manera acelerada gracias al desarrollo científico y tecnológico que ha permitido emplear de forma intensiva los recursos naturales. Sin embargo, ésta situación ha provocado que la demanda energética aumente considerablemente ocasionando graves problemas para el medio ambiente.

Gran parte de estos problemas tienen su origen en la elevación gradual de la temperatura de la Tierra; la cual se ha visto reflejada en las ondas de calor en lugares de clima fresco, generación de ciclones, huracanes, aumento de regiones desérticas, derretimiento de los polos, etc. Dichos fenómenos han sido ocasionados por la emisión de gases contaminantes como el dióxido de carbono, que provocan el aumento del efecto invernadero y, por consiguiente, el calentamiento global. Para evitar el aumento de estos problemas el hombre ha buscado alternativas para producir energía, de esta manera comenzaron a surgir poco a poco el estudio de las energías renovables.

La ventaja que presenta este tipo de energías es que son inagotables, ya que su fuente de obtención proviene del Sol, viento, océano, biomasa, etc. Entre las energías renovables que están causando un mayor impacto encontramos la energía solar. El aprovechamiento de dicha energía puede realizarse mediante diferentes vías:

- i. Producción de electricidad empleando sistemas fotovoltaicos,
- ii. Sistemas solares térmicos que conviertan la luz del Sol en energía térmica almacenable y fácil de distribuir; y
- iii. Combustibles solares que permitan la conversión de la energía solar en combustibles fáciles de almacenar y transportar.

El interés de éste trabajo se centra en los sistemas fotovoltaicos, principalmente en encontrar la manera de aumentar la eficiencia que se ve seriamente afectada por diferentes factores (los cuales se describirán más adelante).

El objetivo principal es el estudio de la variación en la estequiometría del nitruro de silicio no estequiométrico en película delgada ( $\text{SiN}_x$ ), en función de los siguientes parámetros:

- Cantidad de amoniaco a utilizar en la síntesis de la película.
- Cambio en la presión de trabajo en la cámara de depósito.

Particularmente, estas variaciones pretenden mejorar la propiedad de la película como modificadora del espectro solar con el objetivo de aumentar la eficiencia de las celdas solares, para ello se realiza el análisis de las propiedades químicas, ópticas y estructurales del material. En lo que respecta a las propiedades químicas, se estudia principalmente la estabilidad o inestabilidad que presentan las películas (relacionada con el proceso de oxidación). En las propiedades ópticas se estudia el comportamiento de fotoluminiscencia y la transmitancia UV-visible, en las propiedades estructurales se estudia la presencia de nanocúmulos de silicio (nc-Si) que se generan debido a la promoción de reacciones químicas en el proceso de depósito que favorece su crecimiento.

Como se mencionó anteriormente, las celdas solares presentan algunos factores que afectan la eficiencia de dichos dispositivos. Entre estas limitaciones, la no absorción de fotones solares es considerada como el principal factor de pérdidas de energía en un dispositivo fotovoltaico, por lo que como hipótesis se sugiere que la implantación de nanocúmulos de silicio (nc-Si) que actúen como modificadores del espectro solar en una matriz de nitruro de silicio no estequiométrico ( $\text{SiN}_x$ ), logrará aumentar la eficiencia de las celdas solares sin afectar sus propiedades iniciales como capa anti-reflejante.

Por lo tanto, este trabajo pretende estudiar la relación de la variación de la estequiometría con las propiedades ópticas de las películas depositadas, con la finalidad de contribuir a la investigación de la hipótesis planteada.

---

## 2. ANTECEDENTES

---

Las películas delgadas de nitruro de silicio han sido ampliamente investigadas en los últimos años debido a la configuración peculiar del enlace silicio-nitrógeno (Si-N), por lo que éstas han logrado convertirse en materiales importantes en diferentes dispositivos microelectrónicos y optoelectrónicos [1]. Su gama de aplicaciones abarca desde dieléctricos de compuerta, aislantes de internivel, máscaras de oxidación, barreras de difusión hasta capas de pasivación [2].

Uno de los primeros trabajos que demostró la presencia del confinamiento cuántico en nanocúmulos de silicio fue en 1983, cuando Abeles y Tiedje, reportaron un aumento en la energía del borde de absorción óptica (o mejor conocido en inglés como “band gap”,  $E_g$ ) y en la eficiencia de la fotoluminiscencia de superredes de escalas nanométricas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) y nitruro de silicio amorfo hidrogenado (a-SiN<sub>x</sub>:H), al disminuir el espesor de las capas de a-Si:H. No obstante, el experimento que realmente obtuvo un gran impacto fue en 1990, cuando Canham logró obtener una mayor emisión en la fotoluminiscencia a temperatura ambiente, debido a la presencia de nanocúmulos de silicio poroso al tratar obleas de silicio en una disolución electroquímica. Esta emisión fue ocasionada por la presencia de fenómenos cuánticos en dichas nanoestructuras, por lo que recibieron el nombre de puntos cuánticos de silicio (Si-QDs) [3].

Gracias a estos experimentos, otros investigadores comenzaron a realizar la síntesis de silicio poroso para lograr ampliar la investigación de Canham. Sin embargo, demostraron que el silicio poroso presenta algunos problemas en sus propiedades mecánicas y químicas, los cuales lo hacen un material poco estable. Actualmente, se han reportado una gran cantidad de trabajos sobre la fabricación y caracterización de puntos cuánticos de silicio embebidos en matrices dieléctricas como óxido de silicio [4], nitruro de silicio [5] y carburo de silicio [6].

Hace algunos años, las películas de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) eran muy estudiadas, debido a que se utilizaban como capas dieléctricas intermedias a gran escala en circuitos integrados a gran escala (*Very Large Scale Integration*, VLSI). El problema que presentan estas películas es que no pueden satisfacer los severos requisitos que exige la miniaturización de dispositivos y el incremento de la complejidad de los circuitos en el futuro [1]. Comparado con el  $\text{SiO}_x$ , las películas de nitruro de silicio ( $\text{SiN}_x$ ) poseen un potencial de barrera entre 1.5-2 eV para los portadores de carga menor que la matriz de óxido de silicio (3.1-3.8 eV) [7]. La ventaja de poseer este valor de barrera de potencial es que permite la facilidad de inyección de portadores de carga para dispositivos electroluminiscentes. Por otra parte, el reemplazo de la matriz de óxido por nitruro también excluye la presencia del doble enlace silicio-oxígeno, lo que ayuda a la sintonización controlable de la longitud de onda de emisión de nc-Si [8].

Se han encontrado diferentes técnicas para realizar la síntesis de las películas de  $\text{SiN}_x$ , entre ellas se encuentran: diferentes variantes de la técnicas de depósito químico en fase vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD), implantación iónica [9], pulverización iónica o sputtering [2], ablación láser [10], síntesis por plasma no térmico [11]. Sin embargo, las técnicas CVD han sido las más utilizadas por su compatibilidad con la industria microelectrónica, debido al bajo costo de producción y viabilidad para la formación de nanoestructuras en distintas matrices. De las variantes CVD tenemos que la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por plasma (*plasma enhanced chemical vapor deposition*, PECVD) se ha convertido en el método convencional para la preparación de este material, debido a que tiene la ventaja de trabajar a bajas temperaturas de depósito (150-350 °C) en comparación con la temperatura que requiere la técnica de depósito químico en fase vapor a baja presión [12] (*low pressure chemical vapor deposition*, LPCVD), que suele ser aproximadamente 630 °C. Sin embargo, el presupuesto térmico para las técnicas de PECVD es todavía demasiado alto para muchas aplicaciones emergentes [13], por lo que existen otros procesos que compensan estos detalles, como la técnica de depósito por láser pulsado [14] (*pulsed laser deposition*, PLD) y la de procesos catalíticos de depósito químico en fase vapor [15–17] (*catalytic*



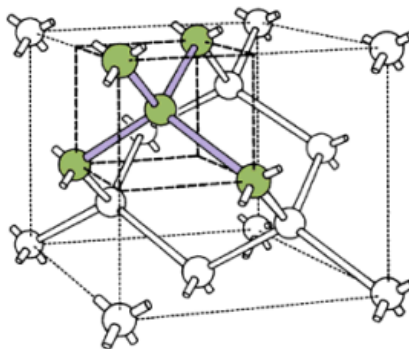
*chemical vapor deposition*, cat-CVD) que trabajan con temperaturas menores de 150 °C. Otras técnicas han sido descubiertas para obtener películas de nitruro de silicio de alta calidad a bajas temperaturas con la disminución de daños en la superficie y el control del estrés en la película. La tecnología de plasma de alta densidad (*high-density plasma*, HDP) es empleada en técnicas como, depósito químico en fase vapor por resonancia electrónica ciclotrónica [18,19] (*electron cyclotron plasma CVD*, ECR-CVD) y depósito químico en fase vapor por plasma inductivamente acoplado [13] (*inductively coupled plasma CVD*, ICP-CVD). Estas técnicas son más efectivas para realizar el depósito a baja temperatura que compensa la calidad de la película. En los reactores de dichas técnicas, la zona de depósito está separada de la zona de generación del plasma, lo cual minimiza el daño de la superficie como resultado del bombardeo de iones. Otra de las técnicas que también es ampliamente estudiada es la de depósito químico en fase vapor asistida por filamento (*hot-wire chemical vapor deposition*, HWCVD) [20–24]. Las películas sintetizadas por esta técnica no experimentan bombardeo iónico y pueden ser obtenidas con mayores tasas de depósito [25] y con una reducción en el contenido de hidrógeno [17]. Ésta presenta la desventaja de que la temperatura del filamento que suele emplearse es mayor que 1700 °C, lo cual provoca la aparición de impurezas que se incorporan dentro de la película [17].

---

### 3. MARCO TEÓRICO

---

El silicio es uno de los materiales de mayor uso en la construcción de dispositivos electrónicos, es el segundo elemento de mayor abundancia después del oxígeno. Constituye el 27.72 % de la corteza sólida de la Tierra, mientras que el oxígeno constituye el 46.6 % [26], presenta una alta estabilidad térmica y mecánica, una gran capacidad para ser purificado e impurificado y para combinarse con otros elementos. Se encuentra dentro del grupo 14 de la tabla periódica y su configuración electrónica es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . Los 4 electrones que están localizados en la capa 3 se encuentran menos ligados al núcleo; dichos electrones reciben el nombre de electrones de valencia. El silicio es uno de los elementos que cumple la regla del octeto de Lewis, por lo que éstos electrones de valencia los utiliza para combinarse con otros átomos vecinos mediante cuatro enlaces covalentes. En la figura 1 se puede observar como los átomos de silicio se enlazan por ángulos de  $109.5^\circ$  a otros 4 átomos de silicio para formar estructuras tetraédricas. El cubo que se observa en la figura 1 corresponde a la celda cristalina del silicio (análoga a la estructura del diamante), donde se puede observar que dentro de éste se pueden formar otros 8 cubos de menor tamaño. Sin embargo, sólo cuatro de esos cubos contienen la estructura tetraédrica de los átomos de silicio enlazados, los cuales presentan una estructura FCC<sup>1</sup>.

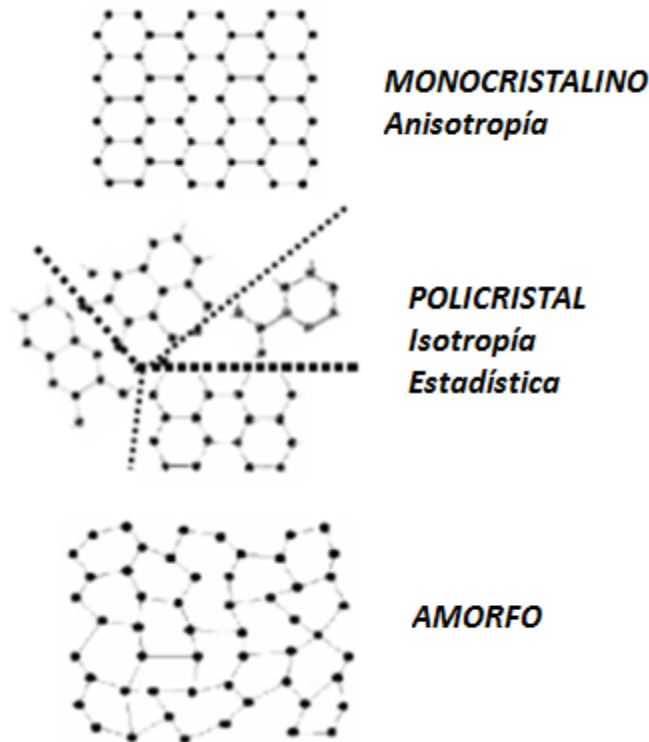


**Figura 1.** Celda cristalina del silicio [27].

---

<sup>1</sup> FCC (Face Centered Cubic) = Cúbica centrada en las caras.

El silicio puede presentarse, de manera general, en diferentes arreglos: silicio monocristalino (sc-Si), policristalino (pc-Si), o amorfo (a-Si). En el caso del silicio amorfo, los tetraedros no están unidos entre sí, como suele presentarse en el arreglo periódico que tiene el silicio cristalino. Algunos enlaces pueden estar incompletos o abiertos, lo cual provoca que no presenten orden de largo alcance.



**Figura 2.** Estructuras cristalinas de los diferentes tipos en los que se puede encontrar el silicio. Figura tomada de [http://es.wikipedia.org/wiki/Física\\_del\\_estado\\_sólido](http://es.wikipedia.org/wiki/Física_del_estado_sólido)

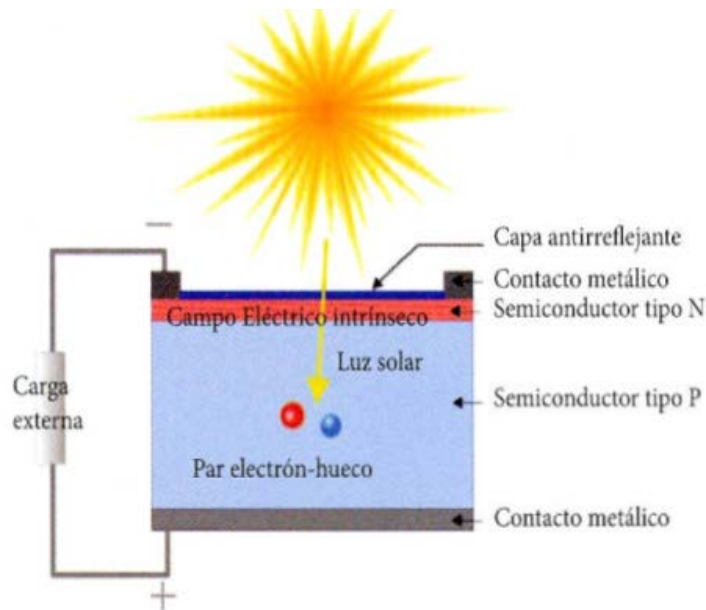
El cristal de silicio es diferente a un material aislante porque a cualquier temperatura por encima del cero absoluto, existe una probabilidad finita de que un electrón en la red sea golpeado y sacado de su posición, dejando tras de sí una deficiencia de electrones llamada "hueco". Si se aplica un voltaje, entonces tanto el electrón como el hueco pueden contribuir a un pequeño flujo de corriente.

La conductividad de un semiconductor puede ser modelada en términos de la teoría de bandas de sólidos. Ésta sugiere que a temperaturas ordinarias hay una posibilidad finita de que los electrones pueden alcanzar la banda de conducción, y contribuir a la conducción eléctrica.

El tamaño de la banda prohibida afecta de manera directa el tipo de aplicaciones que puede realizar un material. En el caso del silicio el valor que presenta su ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) determina las propiedades ópticas. El gap del silicio cristalino es de carácter indirecto y tiene un valor de 1.12 eV, en el caso del silicio amorfo el valor para  $E_g$  oscila entre 1.5-1.6 eV [28].

### 3.1 Celdas solares

Las cifras indican que la energía proveniente de la radiación solar que recibe la Tierra en una hora es de  $4.3 \times 10^{20}$  J, y que toda la energía consumida en el planeta en un año es de  $4.1 \times 10^{20}$  J [29]. El aprovechamiento de dicha energía se puede realizar mediante dispositivos fotovoltaicos mejor conocidos como “celdas solares” (figura 3).



**Figura 3.** Estructura de una celda solar. Figura tomada del sitio web <http://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/solar-cell-structure>

En la actualidad el aprovechamiento de la energía solar es un tema de amplio estudio en muchos centros de investigación, lo cual ha logrado la disminución del precio de las celdas solares, no sólo debido a las mejoras en la eficiencia y tecnología, sino a que existe un exceso de oferta (véase figura 4).

### Best Research-Cell Efficiencies

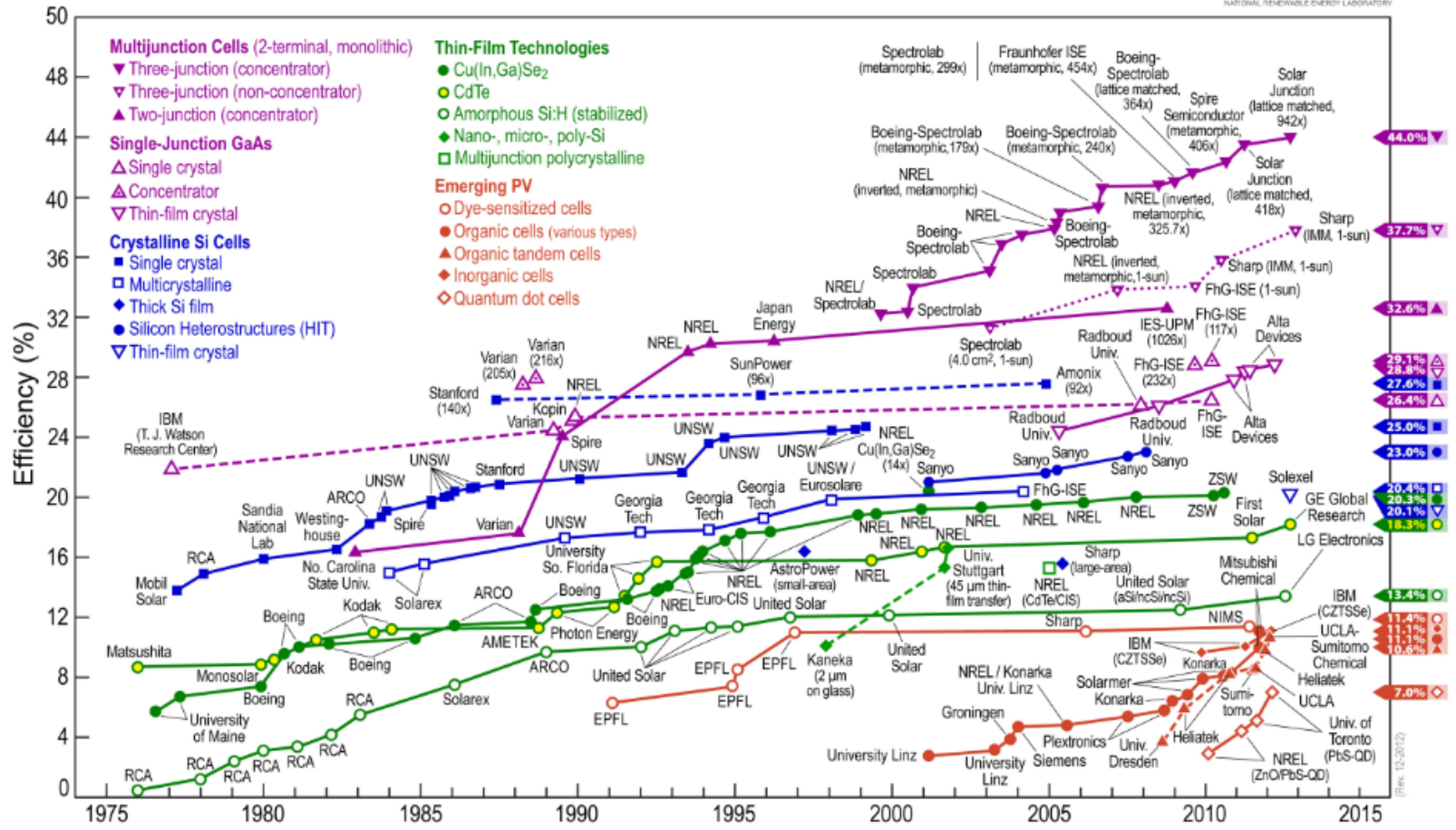
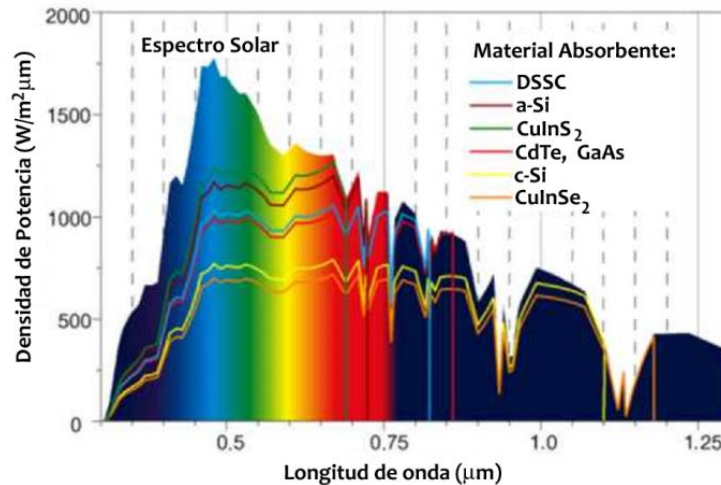


Figura 4. Evolución de la eficacia energética de las celdas solares (NREL). Figura tomada del sitio web <http://www.solarplaza.com/articulo/1975-2013-all-solar-efficiency-records-in-one-char>

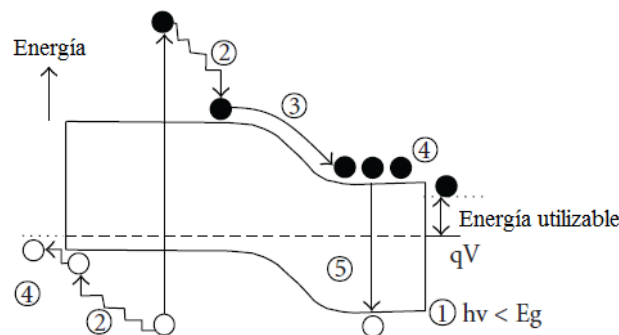
Uno de los problemas que enfrentan estos dispositivos, es que existe una parte significativa del espectro solar que no es aprovechada adecuadamente, principalmente en la zona del ultravioleta (figura 5). Dicha pérdida oscila entre el 15% y el 25% de la energía aportada por el espectro solar [30].



**Figura 5.** Espectro solar y respuesta espectral de diferentes materiales. Figura tomada del sitio web <http://www.sunenergysite.eu/en/technologies.php>

### 3.2 Definición de convertidores de frecuencia

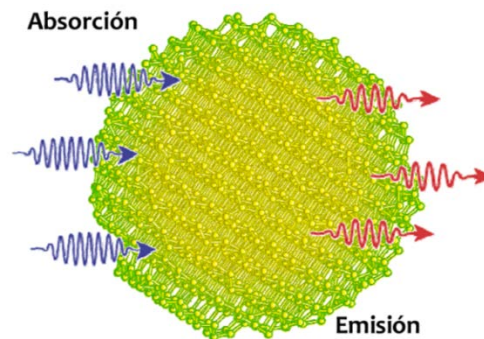
La mayoría de los problemas que limitan el funcionamiento de las celdas solares, dependen de los mecanismos de absorción de fotones solares, la calidad de las interfaces de los dispositivos y los mecanismos de recombinación de los portadores fotogenerados (figura 6) [30].



**Figura 6.** Mecanismos de pérdida de energía en una celda solar: (1) No absorción de fotones solares, (2) Termalización<sup>2</sup>, (3) Interfaz de la unión, (4) Interfaz en la zona de contactos, (5) Recombinación de los portadores de carga [31].

<sup>2</sup> Éste término se refiere a la pérdida de energía de los portadores fotogenerados cuando se relajan a través de fonones hasta el extremo de las bandas de conducción o de valencia [30].

Anteriormente se ha mencionado que de los diferentes mecanismos que afectan la eficiencia de las celdas solares, la no absorción de fotones solares es el factor que presenta una mayor contribución a estas pérdidas de energía. Una forma de abordar este problema es con la incorporación de nanocúmulos de silicio (nc-Si) en una matriz amorfa, con la finalidad de que este material absorba la luz ultravioleta y la transforme en otra con una longitud de onda cuya absorción sea mayor. Gracias a esta característica, estos materiales reciben el nombre de “modificadores del espectro solar” o “convertidores de frecuencia” (figura 7).



**Figura 7.** Esquema de un nc-Si convertidor de la luz UV en roja mediante fotoluminiscencia. [29]

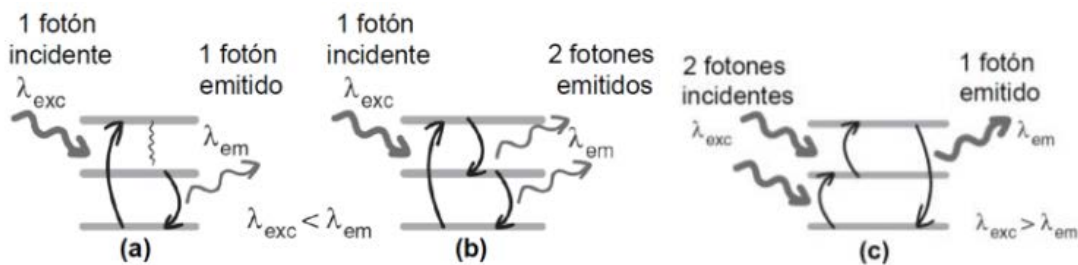
Los convertidores de frecuencia tienen la finalidad de aumentar la eficiencia de las celdas solares, ya que al convertir al espectro visible la parte del espectro ultravioleta, ayuda a disminuir las pérdidas por termalización y por colección ineficiente de carga [30]. Esta modificación se logra con la incorporación de una capa superior en el dispositivo que absorba la luz UV y la emita corrida al rojo, es decir, que se logre la conversión de luz con longitud de onda de 350 nm - 450 nm a luz de 500 nm - 1000 nm. Como la capa antes mencionada es una capa pasiva, se optimizaría sin necesidad de modificar el material activo de la celda solar. Ésto significa que se puede aplicar directamente a los procesos de fabricación ya preestablecidos.

En la figura 8 se pueden observar los diferentes tipos de convertidores de frecuencia [32]:

- i. **Fotoluminiscente:** Consiste en el cambio de fotones en las regiones de longitud de onda más aceptada por la celda solar. El mecanismo se lleva a

cabo de la siguiente manera: el material absorbe un fotón con cierta energía, posteriormente se lleva a cabo un proceso de recombinación radiativa, donde se emite un fotón con energía menor al fotón incidente (provocado por las pérdidas energéticas a través de la formación de fonones en el material).

- ii. **Down-conversion:** Consiste en el proceso de formación de dos fotones de baja energía a partir de un fotón de alta energía, donde la suma de las energías de los fotones generados es igual o muy cercana a la energía del fotón incidente.
- iii. **Up-conversion:** Consiste en el proceso de combinación de dos fotones solares de baja energía (en la parte infrarroja del espectro), para generar un fotón de mayor energía. Este proceso, se explica mediante procesos que ocurren en la óptica no lineal.



**Figura 8.** Mecanismos de conversión de frecuencia: (a) fotoluminiscencia, (b) down-conversion y (c) up-conversion. [31]

### 3.3 Películas delgadas de nitruro de silicio no estequiométrico (SiN<sub>x</sub>)

El nitruro de silicio (SiN<sub>x</sub>) es un dieléctrico importante que ha cobrado interés en las últimas décadas, ya que ha sido aplicado como capa superficial de pasivación para la mayoría de las celdas solares [33], transistores de película delgada [34], recubrimientos anti-reflejantes [35] y ha mostrado tener propiedades prometedoras para considerarlo como un material emisor de luz [36]. La gran variedad de aplicaciones del SiN<sub>x</sub> se debe principalmente a su índice de refracción (el cual afecta directamente su propiedad como capa anti-reflejante), su ancho de banda



prohibida, propiedades estructurales y composición molecular, los cuales pueden ser ajustados mediante la variación de las condiciones de depósito.

Para que un material cumpla con la función de ser una capa anti-reflejante en las celdas solares, debe cumplir con las siguientes condiciones [30]:

- i. Alta transmitancia, en particular en la zona del espectro en donde la eficiencia del dispositivo es mayor.
- ii. Producir baja dispersión de la luz incidente.
- iii. Proporcionar las condiciones óptimas para la estabilidad química y mecánica de la especie luminiscente.
- iv. Resistente a las características de los procesos de fabricación de las celdas solares, en especial con respecto a las temperaturas.
- v. Presentar una gran fotoestabilidad que garantice su vida útil.

Como se mencionó anteriormente, las matrices que cumplen con estas condiciones son las de óxido de silicio ( $\text{SiO}_x$ ), carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ) y nitruro de silicio ( $\text{SiN}_x$ ). Entre éstos, el  $\text{SiO}_x$  es la matriz más utilizada. Sin embargo, las preocupaciones sobre su limitado rango de fotoluminiscencia (algunas investigaciones reportan que dicho intervalo se encuentra entre 650 y 720 nm [36, 37]) y la dificultad de transporte de los portadores debido a su ancho de banda prohibida, han llevado a la investigación del  $\text{SiN}_x$  como una matriz más adecuada, por lo que el depósito de dichas películas se ha llevado a cabo de manera exitosa. Estas películas cumplen con las siguientes características:

- i. Se trata de procesos con una baja carga térmica asociada.
- ii. Es una capa anti-reflejante en la región visible del espectro. Al variar los diferentes parámetros de depósito se pueden conseguir índices de refracción en el intervalo de 1.8–2.5 y distintos espesores.
- iii. Satura los enlaces sueltos logrando pasivar<sup>3</sup> la superficie del silicio.

---

<sup>3</sup> Término que se refiere a la estabilización química de la superficie, lo cual conlleva a la disminución de la cantidad de defectos superficiales que influyen de manera negativa en las propiedades electrónicas del material.

- iv. Actúa como barrera protectora que previene la difusión de iones alcalinos y otras impurezas hacia el interior de la estructura del silicio, afectando la eficiencia de la celda.
- v. Determina la apariencia externa y el color de una celda solar.

Para que las películas de SiNx puedan ser consideradas como una capa anti-reflejante, la reflectancia mínima debe ocurrir entre 600-650 nm [39], por lo que el entendimiento de las propiedades ópticas de dichas películas es vital para ser consideradas como recubrimientos anti-reflejantes.

### **3.4 Nanoestructuras de silicio embebidas en películas delgadas de SiNx**

En los últimos años la investigación acerca del uso de nanoestructuras de materiales semiconductores para la fabricación de celdas solares ha obtenido gran interés, debido a que ofrecen una alta probabilidad de producir celdas solares de altas eficiencias de conversión y de bajos costos asociados a su producción, comparado con las celdas convencionales a base de silicio [29].

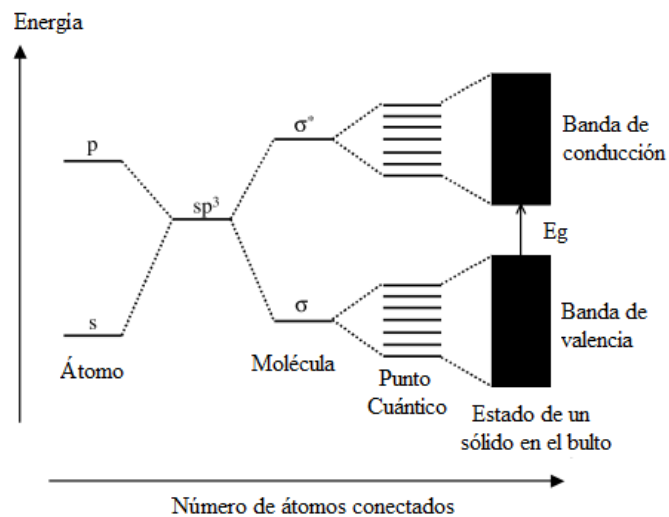
Se cree que la incorporación de nc-Si puede aumentar significativamente la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos [40]. El estudio de la incorporación de dichas nanoestructuras en diferentes matrices, ha demostrado que los nc-Si inmersos en SiNx tienen un ancho de banda más grande en comparación con aquellos del mismo tamaño incrustados en SiOx (ya que los dobles enlaces Si-O introducen niveles de defectos en la banda prohibida) [41].

Para llevar a cabo la incrustación de nc-Si en la película de SiNx, hay que tomar en cuenta las siguientes consideraciones [42]:

- i. La incorporación de nc-Si afectará el índice de refracción de la película, y por tanto, sus propiedades anti-reflejantes.
- ii. La oxidación de los nanocristales influye fuertemente en los mecanismos de fotoluminiscencia y por lo tanto en su eficiencia.

Hay que tomar en cuenta que los nc-Si pueden presentar estructura amorfa o cristalina [42–45]. En el caso de que éstos presenten estructura cristalina, reciben el nombre de nanocristales. Aquí, las suposiciones de simetría de traslación y

tamaño infinito del cristal dejan de ser válidas, y por lo tanto, estos sistemas no pueden ser descritos con los mismos modelos que un sólido en el bulto. La estructura electrónica de un nanocrystal debe ser algo intermedio entre los niveles discretos de un sistema atómico y la estructura de bandas de un sólido en el bulto (figura 9).



**Figura 9.** Niveles de energía en función del número de átomos enlazados. Los niveles discretos de energía de los orbitales atómicos se combinan en bandas de energía mediante la unión de muchos átomos (aquí se muestra el caso de un material semiconductor) [47].

### 3.5 Modelo de fotoluminiscencia en nanocúmulos de silicio

En esta sección se presenta un panorama general de los semiconductores de gap directo e indirecto así como los principales modelos de recombinación que se pueden presentar en este tipo de materiales. De la misma manera, se plantea la explicación de la teoría del confinamiento cuántico y de los diferentes parámetros que pueden afectar la fotoluminiscencia.

#### 3.5.1 Semiconductores de gap directo e indirecto

Como se mencionó anteriormente, el silicio es un elemento con enlace típicamente covalente y uno de los semiconductores ampliamente utilizados. A temperaturas cercanas al cero absoluto todos los electrones de valencia participan en la formación del enlace covalente, por lo que la banda de valencia se encuentra completamente llena y la banda de conducción completamente vacía. En estas

condiciones no puede haber conducción. Sin embargo, la energía de enlace de los electrones es relativamente pequeña, por lo que a una temperatura de 300 K, una fracción apreciable de electrones puede romper el enlace y así pasar a la banda de conducción donde existe un gran número de estados vacantes. En estas condiciones, debido a la presencia de estos electrones en la banda de conducción se generan estados vacantes (huecos) en la banda de valencia por lo que al aplicar un campo eléctrico los electrones puede participar en el proceso de conducción. Ésto puede lograrse a través de dos mecanismos. El primer mecanismo es por la excitación de electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción. Dicha excitación se lleva a cabo siempre a temperatura diferente de cero ( $T \neq 0$  K) por el movimiento térmico de los portadores de carga, o puede realizarse mediante la irradiación con fotones que suministren la suficiente energía para superar la barrera o brecha prohibida (band gap). En cualquiera de estos procesos se crean portadores de carga: electrones (negativos, simbolizados por la letra n) y huecos (positivos, simbolizados por la letra p). El segundo mecanismo es por la adición de impurezas dentro del material (formación de materiales tipo n y tipo p).

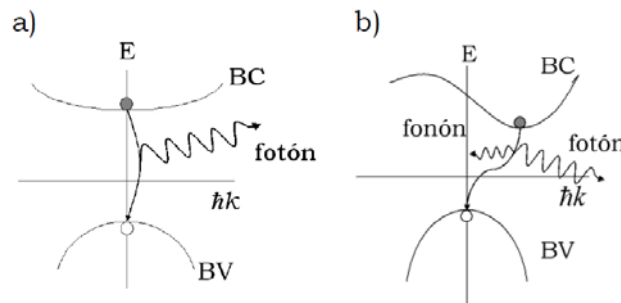
Para poder encontrar las funciones que describan a la banda de conducción y la banda de valencia, se recurre a la mecánica cuántica y así resolver la ecuación de Schrödinger para estos casos. Al realizar dicho cálculo, se encuentra que las bandas (tantos de conducción como de valencia) dependen solamente de la posición del electrón [48], el cual debe encontrarse en alguno de los estados permitidos del sistema. La variable que define a estos estados, multiplicada por otros parámetros que resultan de la resolución de la Ecuación de Schrödinger, recibe el nombre de k (asociada al momento cristalino), y el intervalo donde los valores de la función de energía sólo se presentan una vez se conoce como espacio  $k^4$ .

Las funciones que definen las bandas de valencia y de conducción pueden ser de tal forma que el valor que toma la función k en el máximo de la banda de valencia

---

<sup>4</sup> Por lo general, la función k es periódica, por lo que se acostumbra acotar su dominio [85].

corresponda al mismo valor que el mínimo de la banda de conducción, cuando se observa este comportamiento se dice que el material es de “gap directo”, en el caso contrario, cuando no coinciden estos valores se dice que el material es de “gap indirecto” (figura 10).



**Figura 10.** Estructura de bandas de semiconductores a) gap directo, b) gap indirecto.

### 3.5.2 Modelos de recombinación

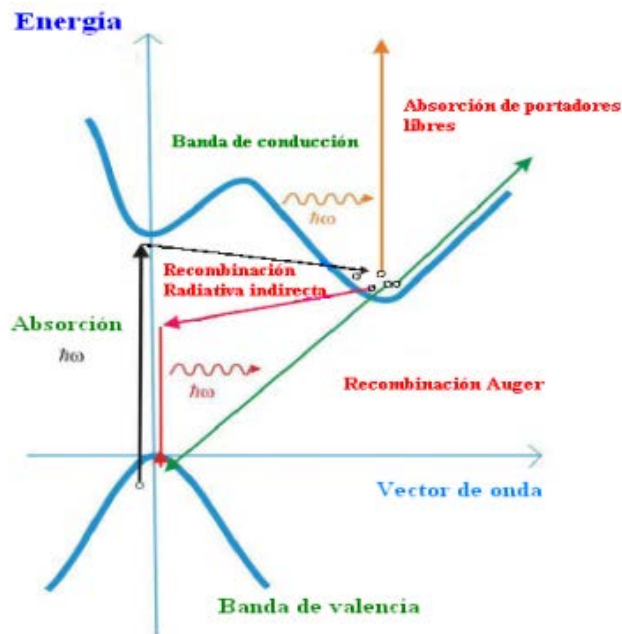
Cualquier electrón que exista en la banda de conducción, se encuentra en un estado metaestable<sup>5</sup>. Sin embargo, éste electrón tiende a estabilizarse a un estado de mínima energía, por lo que al final regresará a la banda de valencia.

En un semiconductor de banda directa, como se mencionó en el punto anterior, el máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de la banda de conducción, por lo que se puede promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción sin afectar su momento, cuando el electrón excitado regresa a la banda de valencia libera energía emitiendo un fotón (la energía de éste será equivalente a la transición ocurrida). Este proceso recibe el nombre de **recombinación radiativa**. En el caso de semiconductores de gap indirecto, los valores en el espacio  $k$  no coinciden, por lo que los electrones no pueden ser promovidos a la banda de conducción sin un cambio en su momento, por lo que un fonón (ocasionado por la vibración de la red) tiene que intervenir durante el proceso de recombinación para conservar el cambio del momento del excitón (par electrón-hueco), el calor producido se disipa dentro del material. Los procesos de

<sup>5</sup> Se dice que un estado de equilibrio es metaestable si algunas perturbaciones no permanentes provenientes del entorno logran modificar el estado del sistema una vez desaparecidas [90].

recombinación donde no hay emisión de fotones reciben el nombre de **recombinación no radiativa** [27].

Puesto que la recombinación radiativa en silicio involucra la participación de un fotón y un fonón, el tipo de recombinaciones que más predominan en este material son las de tipo no radiativo debido a su naturaleza de gap indirecto. Sin embargo, existen otro tipo de recombinaciones, como la de **tipo Auger**, en donde se encuentran involucradas tres partículas, en este proceso un electrón y un hueco se recombinan, pero en lugar de emitir la energía en forma de calor o como fotón, se cede a otro electrón que se localiza en la banda de conducción. Éste último electrón disipará la energía generalmente de forma no radiativa.



**Figura 11.** Tipos de recombinación que se pueden presentar en el silicio cristalino [49].

### 3.5.3 Teoría de confinamiento cuántico en nanocúmulos de silicio (QCE<sup>6</sup>)

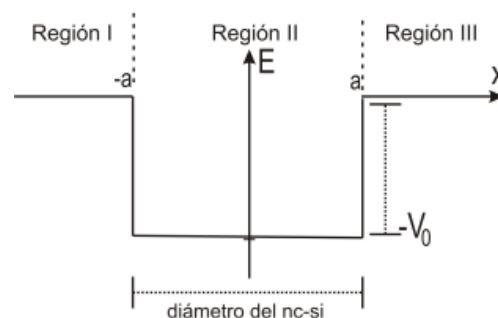
El confinamiento cuántico es generalmente observado para nanopartículas cristalinas (aunque también en amorfas) con diámetros por debajo de 50 nm y, en la mayoría de los casos, por debajo de 10 nm [50]. Dicho efecto presenta gran interés de ser estudiado por la comunidad científica debido a que los nc-Si pueden

<sup>6</sup> QCE (Quantum Confinement Effect) = Teoría de confinamiento cuántico.

convertirse en mejores absorbentes/emisores que satisfagan requisitos específicos en diferentes aplicaciones.

Básicamente dicho fenómeno consiste en la interacción que existe entre un portador de carga (sea éste electrón o hueco) y las fronteras del nanocúmulo. Por lo que si se tienen dos materiales semiconductores con diferentes anchos de banda prohibida (gap), se puede hacer la consideración de que el material que posee menor gap estará confinado por el material que posea mayor gap. En este trabajo, se considera que un nc-Si<sup>7</sup> (que posee un gap de ~1.1 eV) con tamaño menor de 10 nm (como se mencionó en el párrafo anterior) estará confinado en una matriz amorfa de nitruro de silicio (el cual posee un gap de 5 eV).

Para entender las diferentes propiedades que pueden presentar los nc-Si, se ha propuesto el modelo de “partícula en una caja” de la mecánica cuántica (figura 12), cuando los electrones de la capa de valencia del nc-Si son excitados, el comportamiento que presentan es semejante al de este modelo.



**Figura 12.** Modelo del pozo de potencial con el cual se realiza el modelado de la teoría del confinamiento cuántico. El ancho del pozo ( $2a$ ) representa el tamaño del nc-Si, y la altura ( $V_0$ ) es la diferencia de energías entre el gap del nc-Si y el gap de la matriz.

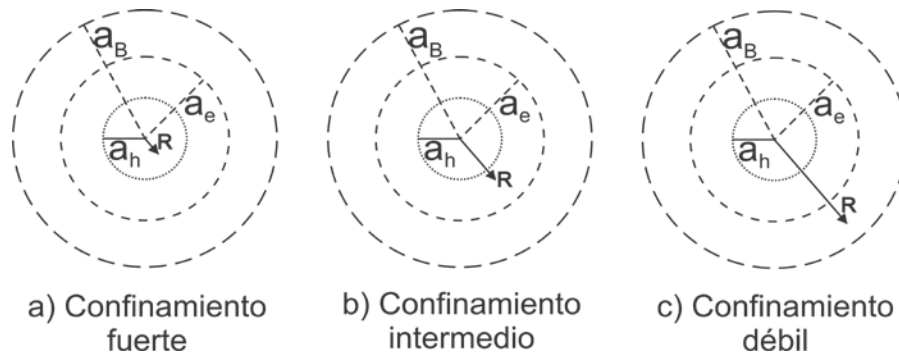
La aproximación EMA (*Effective Mass Approximation*, por sus siglas en inglés) [51] es una de las metodologías más reportada en la literatura para llevar a cabo el modelado de este sistema, ya que permite incluir de manera más sencilla la interacción coulombiana<sup>8</sup> entre el electrón y el hueco para obtener así, una

<sup>7</sup> Al realizar el modelado mediante el modelo de “partícula en una caja”, se hace la suposición de que los nc-Si presentan forma esférica.

<sup>8</sup> Dependiendo de qué tan confinado sea el sistema, este término puede o no cobrar relevancia.

aproximación más exacta al calcular los valores de energía que se generan como resultado del confinamiento cuántico.

En la literatura se reporta una clasificación general que puede presentar el confinamiento cuántico: fuerte, intermedio o débil (figura 13).



**Figura 13.** Tipos de confinamiento cuántico en función de la relación que existe entre el tamaño de los nc-Si ( $R$ ) y los radios del electrón ( $a_e$ ), del hueco ( $a_h$ ) y de Bohr de silicio ( $a_B$ ).

Para que este efecto se presente, se ha mencionado que el silicio debe tener dimensiones nanométricas y que el nc-Si presente un radio menor que 5.3 nm<sup>9</sup>. En el caso de que el nc-Si muestre un radio menor a 2.11 nm<sup>10</sup>, tanto el electrón como el hueco serán susceptibles de tener confinamiento cuántico, bajo estas condiciones el confinamiento presente es del tipo fuerte (figura 13a). Cuando el nc-Si tiene un radio menor a 3.19 nm<sup>11</sup> (valor asignado al radio de Bohr del electrón) pero mayor a 2.11 nm, el confinamiento presente es del tipo intermedio (figura 13b). Por último, cuando el nc-Si muestra un radio entre 3.1 y 5.30 nm (radio de Bohr del excitón del silicio) el confinamiento presente es del tipo débil (figura 13c).

Al resolver la ecuación de Schrödinger, mediante la aproximación de EMA, se obtiene como resultado la siguiente expresión:

$$E_g = E_{bulto} + \frac{C}{R^2} \quad \text{Ec. 1}$$

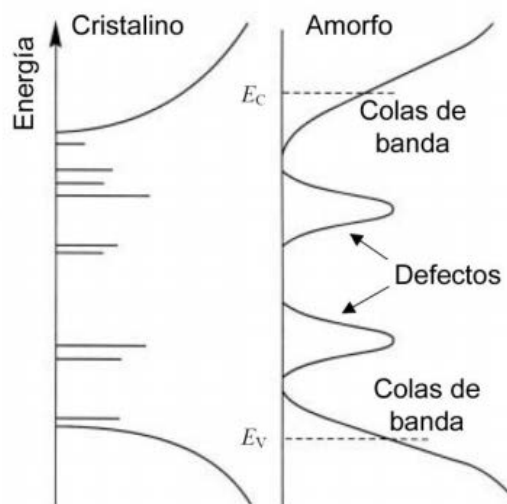
<sup>9, 9, 10</sup> Valores asignados de acuerdo a la referencia [51]



Donde  $E_{\text{bulto}}$  es el valor correspondiente a la energía del gap del material en dimensiones macroscópicas,  $C$  es una constante que depende de la estructura del material (ya sea ésta cristalina o amorfa) y  $R$  es el radio del nanocúmulo. No obstante, diferentes investigaciones teóricas han reportado que la constante  $C$  está íntimamente relacionada con la intensidad de confinamiento cuántico, por lo que entre mayor sea el valor de  $C$ , el confinamiento cuántico será mayor [42]. De acuerdo a lo último mencionado, se puede afirmar que mientras más pequeño sea el nc-Si, más grande será la energía del gap, y en consecuencia, los procesos de absorción y emisión se desplazarán más hacia la zona visible del espectro electromagnético (puesto que el gap del silicio en bulto está en el infrarrojo).

### 3.5.4 Modelo de colas de banda en nitruro de silicio

Como se mencionó en el punto anterior, la fotoluminiscencia de nc-Si se ha atribuido principalmente al efecto de confinamiento cuántico, debido a que la matriz de nitruro de silicio proporciona una barrera de potencial para los electrones y huecos. Sin embargo, en la literatura se discute si la fotoluminiscencia se debe sólo al confinamiento cuántico, ya que existen otros factores que pueden contribuir a dicho fenómeno, entre éstos encontramos el efecto de las “colas de banda”. Diferentes estudios reportan la aparición de estas colas debido al desorden estructural que presenta el nitruro de silicio por ser un material amorfo.



**Figura 14.** Comparación de la estructura de bandas de un semiconductor cristalino y uno amorfo [42].

En la figura 14, se observa el esquema de estructura de bandas para los dos tipos de semiconductores (amorfo y cristalino). Las líneas punteadas de la figura 14, representan los límites de movilidad<sup>12</sup>. Los estados en las colas de banda se definen como estados localizados, en cambio, los estados por encima del límite de movilidad se definen como estados extendidos. Y los estados de defecto introducen bandas (en lugar de líneas) en medio del gap del material.

Las diferentes interpretaciones que se han reportado en la literatura [51, 52] para explicar la luminiscencia en SiNx indican que a medida que incrementa el contenido de nitrógeno en el material, incrementa el gap del material ya que se tiende al nitruro de silicio estequiométrico (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Ésto provoca que el máximo del pico de fotoluminiscencia se desplace hacia las longitudes de onda del color azul. Mientras más silicio presente el material, se tiene como consecuencia el “ensanchamiento” de la cola de banda, lo cual permite que las transiciones entre las colas de banda puedan ser de menor energía. Ésto se traduce en un corrimiento al rojo de la fotoluminiscencia y que el ancho del espectro sea mayor.

### **3.5.5 Pasivación de la superficie**

El estado superficial de los nc-Si embebidos en la matriz de SiNx también puede afectar la fotoluminiscencia. Ésto quiere decir que la pasivación de los nc-Si puede generar niveles de defectos tanto en el gap de los propios nc-Si como en el gap de la matriz de SiNx. Dichos defectos pueden participar de manera importante en el proceso de fotoluminiscencia. Este tipo de procesos, está más asociado a los nc-Si cristalinos que a los amorfos [54]. Sin embargo al parecer el efecto no es tan importante cuando se tiene SiOx.

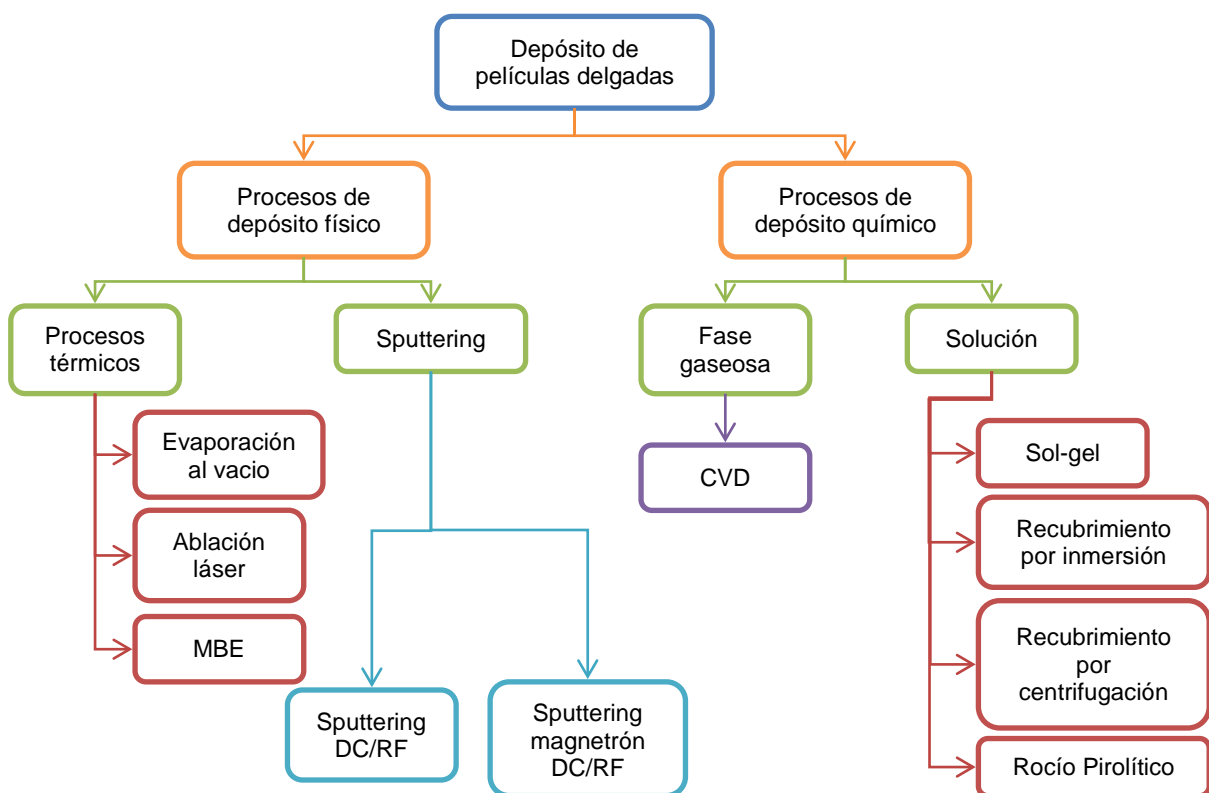
### **3.6 Técnicas de crecimiento de películas delgadas**

En el capítulo 2 se mencionaron algunas de las técnicas que se emplean para la síntesis de películas delgadas. En la figura 15 se muestra una generalización de algunos procesos de depósito.

---

<sup>12</sup> Se definen así a los límites de la banda de conducción y la banda de valencia.

Hay que considerar que el proceso de depósito puede involucrar fenómenos térmicos, dinámica de fluidos, física del plasma, química en fase gaseosa, química de superficie, física del estado sólido y ciencia de materiales. Se debe tratar con los materiales de base (blanco de pulverización, precursores químicos, composiciones de electrolitos), así como con el material del sustrato y las condiciones en las que se encuentra (en alto vacío, bajo vacío, presión atmosférica o líquido). También se deben comprender los procesos que se llevan a cabo a nivel superficial (procesos de adsorción, reacción, desorción y efectos inducidos por el bombardeo de iones).

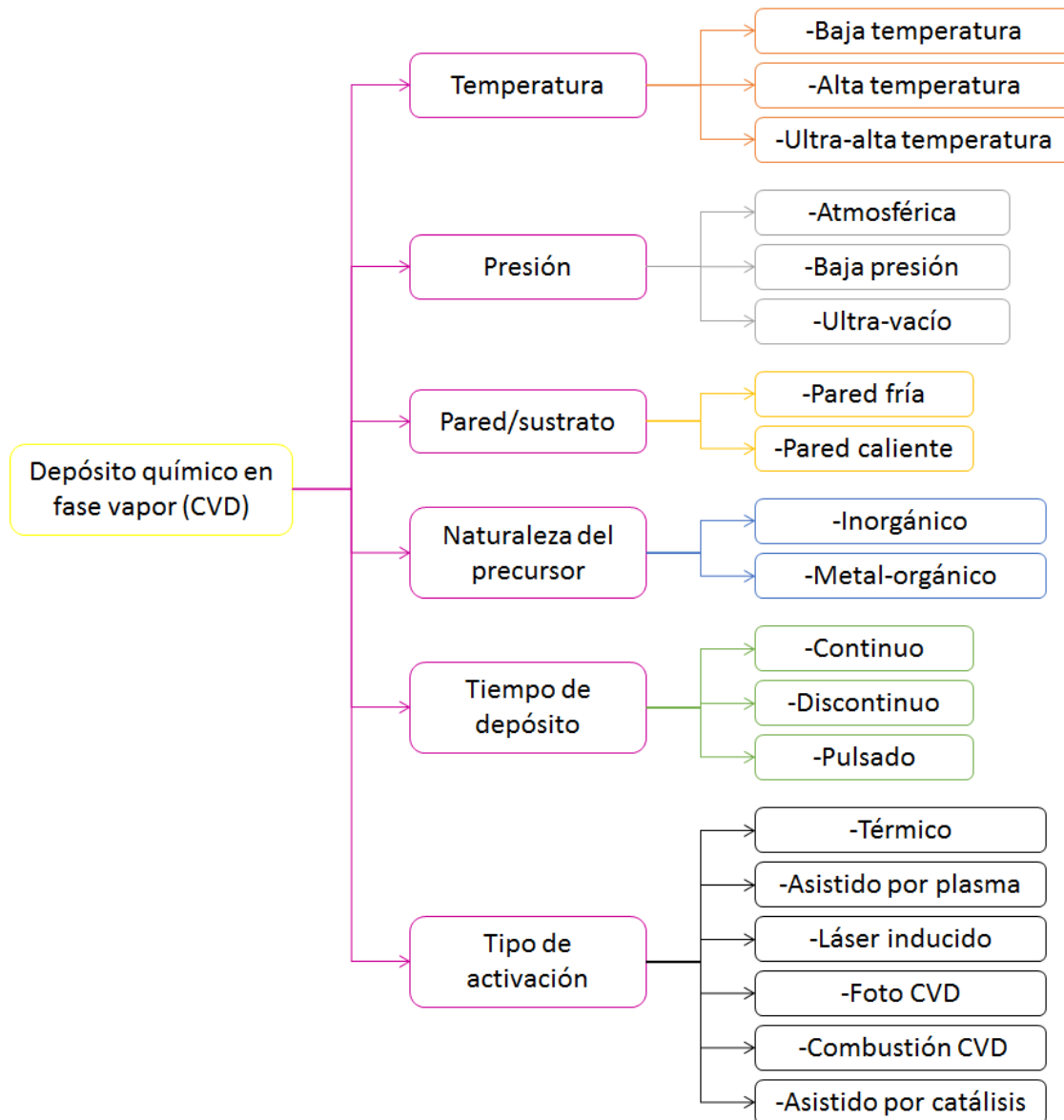


**Figura 15.** Clasificación de técnicas de depósito<sup>13</sup>.

La técnica de depósito empleada en este trabajo, es del tipo CVD. Ésta técnica se divide en siete tipos principales de fabricación, como se muestran en la figura 16. Los parámetros usados para caracterizar los procesos CVD incluyen: temperatura, presión, temperatura de la pared/sustrato, naturaleza del precursor, tiempo de

<sup>13</sup> MBE (Molecular Beam Epitaxy)= Crecimiento epitaxial por haces moleculares, Sputtering= Pulverización catódica, DC/RF= corriente directa/corriente por radiofrecuencia, CVD (Chemical Vapor Deposition)= depósito químico en fase vapor.

depósito y la activación [55]. Para la manufactura de productos con orientación estructural, las técnicas CVD de alta temperatura (cerca de 1000°C) son predominantemente utilizadas. Las técnicas de baja temperatura (cerca de 300°C) se utilizan en procesos donde el sustrato no soporta las altas temperaturas. Las técnicas que se realizan con ultra-alta temperatura, se desarrollan para el crecimiento epitaxial de un solo cristal de un semiconductor.



**Figura 16.** Clasificación de las diferentes técnicas CVD<sup>14</sup>.

<sup>14</sup> Baja presión (<1 Torr), alto vacío (10<sup>-3</sup> Torr),

En un CVD de pared fría, sólo los sustratos se calientan ya sea por inducción o por resistencia, por lo que el depósito se realiza sobre el sustrato calentado, y depósito insignificante sobre las paredes del reactor. En los sistemas de pared caliente, el calentamiento se realiza a través de un horno externo. En general dichos sistemas tienen la ventaja de ser capaces de procesar un gran número de sustratos y se aplican principalmente a escala industrial.

### **3.7 Depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD)**

El proceso PECVD ha sido ampliamente utilizado en la industria de la microelectrónica, sin embargo ha cobrado gran interés en otros sectores como óptica, fotónica, telecomunicaciones, aeronáutica, biomédico y farmacéutico, manufactura, textiles, generación de energía, sensores, entre otros [56]. En ciertas áreas (por ejemplo en la óptica) originalmente su aceptación industrial fue un poco lenta, principalmente, debido a la complejidad de las reacciones químicas del plasma, las interacciones de la superficie con el plasma, y los procesos de control. Sin embargo, gracias a los avances científicos y el desarrollo de nuevas herramientas de instrumentación, los recientes avances en el proceso de plasma han logrado aumentar el interés por ésta técnica.

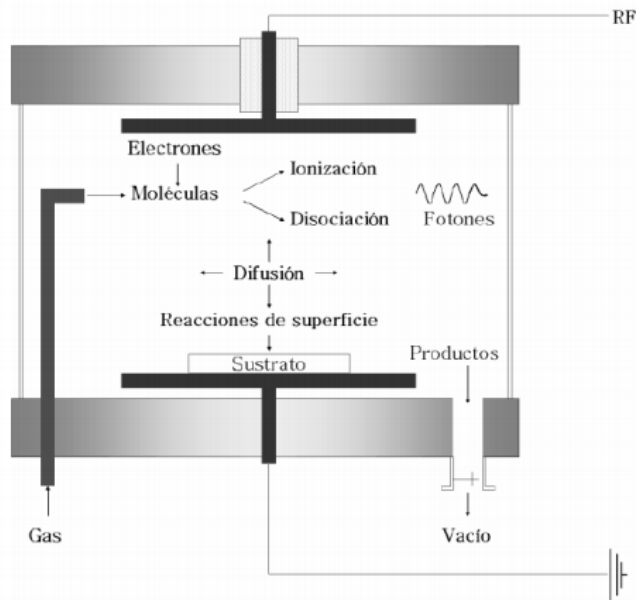
Las principales razones que han impulsado el estudio de la técnica de PECVD son:

- i. Amplia gama del control de las reacciones químicas del plasma y las interacciones de superficie con el mismo, logrando permitir la optimización de la composición y microestructura de la película.
- ii. Es empleada para la producción de películas de diferentes composiciones y microestructuras, que se pueden emplear para la fabricación de una gran variedad de dispositivos ópticos, así como recubrimientos protectores duros, materiales biomédicos, etc.
- iii. Provee altas tasas de depósito (1-10 nm/s, o más) comparado con otras técnicas, como las de PVD. Gracias a ésta característica la técnica de PECVD es una de las bases para una tecnología viable de fabricación a bajo costo.

- iv. Permite el empleo de diferentes tipos de sustrato, el recubrimiento se realiza de manera uniforme (plana, hemisferios, formas cilíndricas, interiores de tubos, etc.).
- v. El proceso de depósito se puede llevar a cabo a bajas temperaturas (menores a 350°C).
- vi. Uso de descargas luminiscentes para generar el plasma.

### 3.7.1 Sistema PECVD de trabajo

El depósito se lleva a cabo en una cámara de acero inoxidable llamada “cámara de depósito”. En dicha cámara se encuentran unas conexiones por donde se introducen los gases precursores, y otra por donde salen los gases de desecho. En el interior de la cámara se encuentran dos electrodos en los cuales se aplica una diferencia de potencial a través de una señal de radiofrecuencia (RF).



**Figura 17.** Esquema de un reactor PECVD de acoplamiento capacitivo.

El electrodo inferior se utiliza para colocar los sustratos en los que se va a realizar el depósito. Dicho electrodo se encuentra conectado a un calefactor con el cual se lleva a cabo el calentamiento de los sustratos. El calefactor a su vez está conectado a un regulador que controla la temperatura. La lectura de dicha temperatura se realiza con la ayuda de un termopar conectado al electrodo.

Para romper el vacío generado dentro de la cámara, ésta cuenta con una válvula de venteo en la parte superior. El proceso para romper el vacío se lleva a cabo cuando se realiza la limpieza de la cámara (evitando así un proceso de contaminación cuando se realice el depósito) y para sacar las muestras una vez depositadas. Los dispositivos empleados para controlar las condiciones de depósito son: reguladores de flujo másico para cada uno de los gases precursores, medidor de presión y un regulador de potencia de la señal RF.

### 3.7.2 Gases precursores

En la literatura se han reportado diferentes mezclas así como las técnicas para obtener películas delgadas de nitruro de silicio. Entre algunas de las mezclas de gases que se han utilizado en la técnica de PECVD se encuentran:  $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2$  [24],  $\text{SiH}_4/\text{N}_2/\text{NH}_3$  [5],  $\text{SiH}_4/\text{N}_2/\text{Ar}$  [19],  $\text{SiH}_4/\text{N}_2$  [57],  $\text{SiH}_4/\text{NH}_3$  [58],  $\text{SiH}_4/\text{N}_2/\text{H}_2$  [59]<sup>15</sup>. Es importante conocer la relación de los gases precursores de silicio y nitrógeno, principalmente, ya que ésta afectará de manera directa el crecimiento de los nanocúmulos de silicio mediante una serie de reacciones que se describirán más adelante.

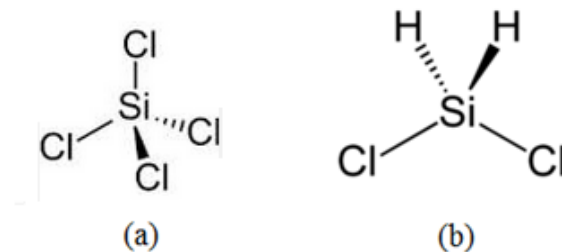
Como se puede observar el precursor gaseoso más usado para el silicio es el  $\text{SiH}_4$ . Las razones por las que éste gas es el más utilizado es que se descompone a bajas energías y genera radicales altamente activos lo que favorece una mayor tasa de depósito. Sin embargo, es una sustancia peligrosa y altamente tóxica que se inflama<sup>16</sup> espontáneamente con el aire. Otra de las desventajas es que el alto contenido de hidrógeno que contiene, se incorpora hasta en un 20% produciendo mayor cantidad de enlaces Si-H, N-H. Debido a éstos enlaces dichas películas reciben el nombre de nitruro de silicio hidrogenado ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ). Otro problema que presentan es que las películas depositadas quedan altamente porosas por lo que pueden oxidarse con mayor facilidad al encontrarse en contacto con el medio ambiente, ya que se promueve la aparición de enlaces del tipo Si-OH [60].

---

<sup>15</sup>  $\text{SiH}_4$ = Silano,  $\text{H}_2$ = Hidrógeno,  $\text{NH}_3$ = Amoniaco,  $\text{N}_2$ = Nitrógeno, Ar= Argón.

<sup>16</sup> Característica de algunas sustancias que con facilidad se autoencienden.

Debido a estas razones, se comenzaron a estudiar otras opciones de gases precursores para el silicio. De dichas investigaciones se descubrió que los compuestos clorados como el tetracloruro de silicio  $\text{SiCl}_4$  (figura 18a) y el diclorosilano  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  (figura 18b) podrían ser una opción para sustituir al  $\text{SiH}_4$ . Éstos gases son menos tóxicos comparados con el silano, el  $\text{SiCl}_4$  no es inflamable al contacto con el aire mientras que el  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  arde sólo bajo condiciones de temperatura y presión elevada, o en presencia de agua.



**Figura 18.** Estructuras de Lewis, a) tetracloruro de silicio, b) diclorosilano.

De éstas dos opciones el  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ha sido el más empleado en la producción de películas delgadas de  $\text{SiN}_x$  [60, 61], debido a que su uso bajo condiciones de alta presión (1 - 2 Torr aproximadamente), y bajas temperaturas (100 - 300 °C) favorece una mejor cristalinidad del silicio y el bajo contenido de hidrógeno. La combinación de bajos flujos de  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  y altos flujos de  $\text{H}_2$  favorece el crecimiento de partículas de tamaño nanométrico [60] (recordando que bajo éstas condiciones se favorece el efecto de confinamiento cuántico).

### 3.7.3 Plasma

A través de la aplicación de la señal de RF, se crea un plasma entre los dos electrodos. Por medio de un regulador de frecuencia, se puede controlar la densidad del plasma, así como la velocidad de las especies precursoras químicamente activas (fragmentos moleculares, radicales libres) y las especies energéticas (electrones, iones y fotones) que se crean. Las características internas del plasma resultante quedan en función de los siguientes parámetros: densidad de electrones en el plasma ( $n_e$ ), la función de distribución de energía del electrón



( $f_e(E)^{17}$ ), potenciales eléctricos, y los flujos de diferentes especies hacia la superficie expuesta al plasma. En la tabla 1 se puede observar los diferentes tipos de reacciones que se llevan a cabo en el plasma.

Reacción	Ecuación general	Ejemplo
<b>Reacciones con electrones</b>		
Ionización	$e + A \rightarrow A^+ + 2e$	$e + H \rightarrow H^+ + 2e$
Excitación	$e + A \rightarrow A^* + e$	$e + O_2 \rightarrow O_2^* + e$
Disociación	$e + AB \rightarrow e + A + B$	$e + N_2 \rightarrow e + N + N$
Ionización disociativa	$e + AB \rightarrow 2e + A^+ + B$	$e + SiCl_4 \rightarrow 2e + SiCl^{3+} + Cl$
Acoplamiento disociativo	$e + AB \rightarrow A^- + B$	$e + SiCl_4 \rightarrow Cl^- + SiCl_3$
Recombinación de tres especies	$e + A^+ + B \rightarrow A + B$	$e + H^+ + CH_4 \rightarrow H + CH_4$
Recombinación radiativa	$e + A^+ \rightarrow A + h\nu$	$e + Ar^+ \rightarrow Ar + h\nu$
<b>Reacciones entre especies pesadas</b>		
Intercambio de carga	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	$N_2^+(r) + N_2(l) \rightarrow N_2(r) + N_2^+(l)$
Ionización de Pening	$A^* + B \rightarrow A + B^+ + e$	$He^* + O_2 \rightarrow He + O_2^+ + e$
Ionización por intercambio	$A^+ + BC \rightarrow AB^+ + C$	$N^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + O$
Combinación	$A + B \rightarrow AB$ $AB + CD \rightarrow AC + BD$	$2SiH_3 \rightarrow Si_2H_6$ $SiH_2 + O_2 \rightarrow SiO + H_2O$
<b>Interacción heterogéneas (con la superficie)</b>		
Adsorción	$R_g + S \rightarrow R_s$	$CH_2 + S \rightarrow (CH_2)S$
Desexcitación metaesble	$A^* + S \rightarrow A + S$	$N_2^* + S \rightarrow N_2 + S$
Sputtering	$A^+ + B_s \rightarrow A + B$	$Ar^+ + H_s \rightarrow Ar + H$
Emisión de electrón secundario	$A^+ + S \rightarrow S + e$	$O^+ + S \rightarrow S + e$

**Tabla 1.** Reacciones que se pueden llevar a cabo en un plasma activo (donde (r)= rápido, (l)= lento) [56].

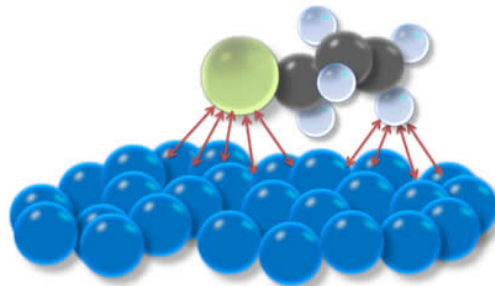
<sup>17</sup> También conocido como EEDF (*Electron Energy Distribution Function*)

Para muchos de éstos procesos las velocidades de reacción no son del todo conocidas, por lo que el modelado detallado del proceso se complica (véase referencia [63]). El EEDF es un parámetro esencial para el procesamiento del plasma. Éste representa el número de electrones que están disponibles para la ionización y otras reacciones en el plasma, por ejemplo, la disociación por impacto electrónico, que produce radicales libres. Los radicales creados interactúan en mayor proporción en la fase gaseosa y en la superficie, lo que lleva a la formación de la película.

En una superficie en contacto con el plasma, existe una “lámina del plasma” (definiéndola como una envoltura de plasma sobre la superficie del sustrato) que es eléctricamente no neutra en contraste con el plasma. Por lo tanto, una superficie eléctricamente aislada posee un potencial flotante ( $V_f$ ) con respecto al potencial del plasma ( $V_p$ ). Cuando  $V_f < V_p$ , los iones positivos son acelerados del plasma a la superficie, mientras que algunos electrones son repelidos [56].

Las características de la lámina del plasma determinarán el bombardeo iónico sobre la superficie del sustrato donde crece la película. Las especies neutras generadas en el plasma se difunden en todas direcciones hasta llegar al sustrato en donde se pueden adsorber o incorporarse. Las maneras en las que estos procesos pueden llevarse a cabo son las siguientes [54]:

- i. **Fisisorción:** La especie incidente interacciona con el sustrato mediante fuerzas de Van der Waals (fuerzas electrostáticas).
- ii. **Quimisorción:** Se generan enlaces químicos entre la especie incidente y la superficie.

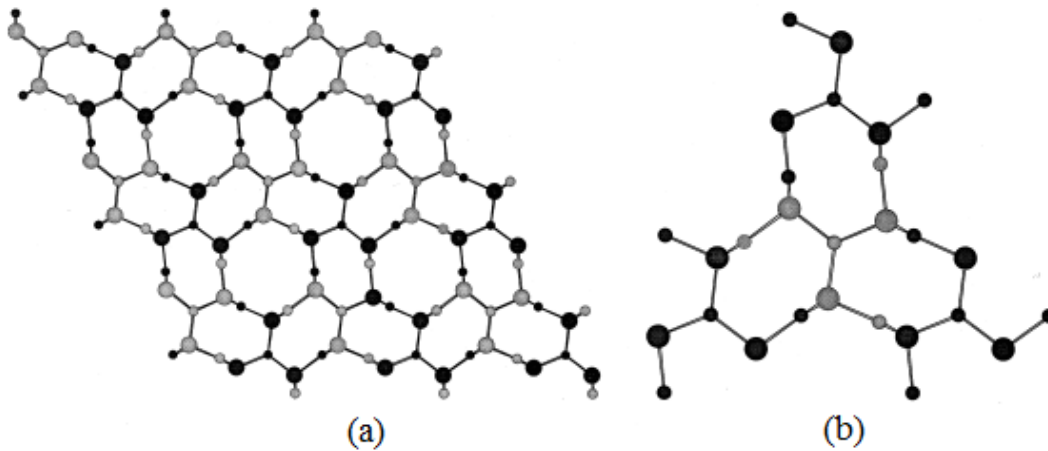


**Figura 19.** *Procesos de adsorción.*

### 3.8 Películas delgadas de nitruro de silicio, descripción química

Para dar una explicación más formal en el aspecto químico de la formación de películas delgadas de nitruro de silicio, es necesario recurrir a un estudio teórico de las reacciones que pueden llevarse a cabo entre el  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  y el  $\text{NH}_3$  (que son los gases precursores que se utilizaron para realizar el depósito de éstas películas).

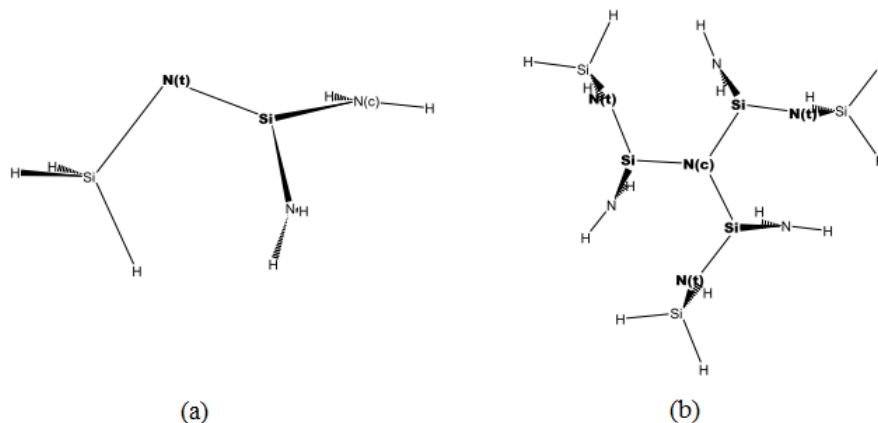
Dependiendo de las condiciones de depósito la formación de nitruro de silicio estequiométrico ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) sobre la superficie del sustrato puede ser amorfa o películas cristalinas con diferentes grados de cristalinidad. En la figura 20, se muestra la superficie con la que se realizó el modelado de las reacciones.



**Figura 19.** a) Vista esquemática de las capas de la estructura del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , b) isla de siete átomos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  unidas a tres islas vecinas de la figura (a). (En la figura los átomos más grandes corresponden al silicio y los pequeños corresponden a los átomos de nitrógeno) [64].

El modelo de estudio considera que cada isla presenta la misma estequiometría que la película y contiene un átomo central de nitrógeno (Nc) enlazado a tres átomos de silicio. Cada átomo de Si o N(t) tiene enlaces que conectan con las capas superiores, subyacentes y con átomos sobre la misma capa (figura 21).

Cada par de Si-N(t) sobre la cara de una superficie descubierta del Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> presenta dos enlaces libres que se combinan para formar un enlace π o un dímero superficial.



**Figura 20.** Cúmulos con los que se realizó el cálculo, a) 1-DAS, b) 3-DAS<sup>18</sup> [64].

### 3.8.1 Reacciones en la fase gaseosa

Bagatur'yants et al. [65] realizan un modelo de reacciones con base en una clasificación de niveles donde consideran que las reacciones que involucran sólo los componentes iniciales son asignadas a un primer nivel, las reacciones que involucran un producto del primer nivel con reacciones del mismo nivel son asignadas a un segundo nivel. Las reacciones que involucran otros productos de las reacciones del primer nivel o las reacciones del segundo nivel son asignadas al tercer nivel, y así sucesivamente.

Cuando el tiempo de residencia decrece o la temperatura disminuye, la profundidad de interacción disminuye provocando que las reacciones de los niveles subsecuentes consideradas en el mecanismo disminuyan. Por lo que la primera aproximación que realizan los autores es considerar solo las reacciones del 1° y 2° nivel. En la tabla 2 se muestran los valores de energías de activación de dichas reacciones.

<sup>18</sup> DAS (Diatomic Active Sites)= Sitios activos diatómicos. Bagatur'yants *et al.* consideran estos modelos para llevar a cabo el cálculo de las energías de reacción y activación [64]

De acuerdo a las energías de activación que se muestran en la tabla 2 se pueden observar cuales son las reacciones que pueden llevarse con mayor probabilidad en la fase gaseosa y el grado de estabilidad que presentarán dichas especies. Cabe destacar que la reacción de descomposición del  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  con la eliminación de una molécula de  $\text{Cl}_2$  y otras posibles reacciones de disociación, son conocidas por ser altamente endotérmicas por lo que no fueron consideradas. Sin embargo, en el proceso asistido por plasma sí podrían generarse estas reacciones.

Número	Reacción	$\Delta\bar{E}^\ddagger$	$\Delta\bar{E}^\ddagger$
<b>Primer nivel</b>			
(I.1a)	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{SiH}_2(\text{NH}_2)\text{Cl} + \text{HCl}$	7.6	5.2
(I.1b)	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{SiH}(\text{NH}_2)\text{Cl}_2 + \text{H}_2$	34.3	52.3
(I.2a)	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{SiHCl} + \text{HCl}$	66.0	8.2
(I.2b)	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{SiCl}_2 + \text{H}_2$	70.4	40.0
<b>Segundo nivel</b>			
(II.1)	$\text{SiH}_2(\text{NH}_2)\text{Cl} + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{SiH}_2(\text{NH}_2)_2 + \text{HCl}$	15.3	6.3
(II.2)	$\text{SiH}_2(\text{NH}_2)\text{Cl} + \text{SiH}_2\text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{SiH}_2\text{ClNHSiH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$	18.0	15.2
(II.3a)	$\text{SiH}_2(\text{NH}_2)\text{Cl} \leftrightarrow \text{Si}(\text{NH}_2)\text{H} + \text{HCl}$	61.2	8.1
(II.3b)	$\text{SiH}_2(\text{NH}_2)\text{Cl} \leftrightarrow \text{Si}(\text{NH}_2)\text{Cl} + \text{H}_2$	68.6	43.1
(II.4)	$\text{SiH}_2(\text{NH}_2)\text{Cl} \leftrightarrow \text{SiHCl} + \text{NH}_3$	67.7	14.0
(II.5)	$\text{SiH}(\text{NH}_2)\text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{SiCl}_2 + \text{NH}_3$	67.1	20.1
(II.6)	$\text{SiH}(\text{NH}_2)\text{Cl}_2 + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{SiH}(\text{NH}_2)_2\text{Cl} + \text{HCl}$	22.0	17.3
(II.7)	$\text{SiH}(\text{NH}_2)\text{Cl}_2 + \text{SiH}_2\text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{SiHCl}_2\text{NHSiH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$	22.8	20.1
(II.8)	$\text{SiH}(\text{NH}_2)\text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{Si}(\text{NH}_2)\text{Cl} + \text{HCl}$	63.0	17.7

**Tabla 2.** Energías de activación de las reacciones en fase gaseosa, hacia la formación del compuesto ( $\Delta\bar{E}^\ddagger$ ) y de reversa ( $\Delta\bar{E}^\ddagger$ ) (Kcal/mol) [65].

Otras de las reacciones que pueden llevarse a cabo y no fueron consideradas en la tabla 2, es la reacción entre el  $\text{NH}_3$  y el  $\text{HCl}$ , que genera como producto un complejo molecular enlazado por hidrógeno  $\text{H}_3\text{N} \dots \text{HCl}$ , con una energía de 6.8 Kcal/mol y se genera preferentemente en las zonas frías del reactor. La forma en la que suele presentarse éste complejo es el complejo iónico  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

La estructura de esta especie es termodinámicamente inestable, mientras que los microcristales de cloruro de amonio pueden resultar a partir del crecimiento molecular de los cúmulos de  $\text{H}_3\text{N} \dots \text{HCl}$  por una transición de fase.

### 3.8.2 Reacciones que se llevan a cabo en la superficie

El mismo grupo de investigación de Bagatur'yants et al. [64] indica otra serie de reacciones químicas que se pueden llevar a cabo en la superficie entre las

especies que se muestran en la tabla 2. Dichas reacciones se muestran en las tablas 3 y 4.

Número	Reacción en la superficie	$E_c$	$E_a$	$E_r$	$E_{g-ph}^a$
SI.1	$H_2 + [Si=N] = H[Si-N]H$	-0.2	19.2	-61.0	-47.1
SI.2 <sup>b</sup>	$HCl + [Si=N] = Cl[Si-N]H$	-13.4	-10.2	-90.0	-68.8
SI.3	$NH_3 + [Si=N] = H_2N[Si-N]H$	-34.9	-27.1	-77.5	-61.0
SI.4a	$SiH_2Cl_2 + [Si=N] = Cl[Si-N]SiH_2Cl$	-8.1	-4.2	-86.7	-67.2
SI.4b	$SiH_2Cl_2 + [Si=N] = H[Si-N]SiHCl_2$	-8.1	-4.1	-84.7	-66.2

**Tabla 3.** Energía de los complejos intermediarios  $E_c$ , energía de activación  $E_a$ , energía de reacción  $E_r$ , energía de reacción para la fase gaseosa análoga de las reacciones de superficie  $E_{g-ph}$  por reacciones de adición de moléculas de la fase gaseosa a la superficie descubierta (Kcal/mol) [64].

Número	Reacción en la superficie	$E_a$	$E_r$
<i>Reacciones con los átomos de la superficie</i>			
SII.1	$H[N-Si]-Cl + NH_3 = H[N-Si]-NH_2 + HCl$	25.1	10.3
SII.2	$H[N-Si]-H + NH_3 = H[N-Si]-NH_2 + H_2$	49.4	-7.5
SII.3	$H[Si-N]H + SiH_2Cl_2 = H[Si-N]SiH_2Cl + HCl$	11.6	0.0
SII.4	$H[Si-N]-H + SiHCl = H[Si-N]-SiH_2Cl$	9.4	-64.9
SII.5	$II[Si-N]-II + SiI(NII_2) = II[Si-N]-SiI_2NII_2$	19.3	-54.1
SII.6	$H[N-Si]-H + SiHCl = H[N-Si]-SiH_2Cl$	0.9	-43.9
SII.7	$H[N-Si]-H + SiH(NH_2) = H[N-Si]-SiH_2NH_2$	11.9	-29.0
<i>Reacciones de los grupos superficiales quimiabsorbidos</i>			
SIII.1	$Cl[Si-N]-SiH_2Cl + NH_3 = Cl[Si-N]-SiH_2-NH_2 + HCl$	13.2	8.5
SIII.2	$H[Si-N]-SiHCl_2 + NH_3 = H[Si-N]-SiHCl-NH_2 + HCl$	21.5	6.4
SIII.3	$H[N-Si]NH_2 + SiH_2Cl_2 = H[Si-N]NH-SiH_2Cl + HCl$	7.6	0.3
SIII.4	$Cl[Si-N]-SiH_2Cl = Cl[Si-N]-(HSi:) + HCl$	72.2	63.1
SIII.5	$Cl[Si-N]-SiH_2Cl = Cl[Si-N]-(ClSi:) + H_2$	76.9	30.6
SIII.6	$H[Si-N]-SiHCl_2 = H-[Si-N]-(ClSi:) + HCl$	72.1	55.7
<i>Reacciones de puente cerrado</i>			
SIV.1	$\{Si\}NH_2 + \{N\}SiH_2Cl = \{Si\}NH-SiH_2\{N\} + HCl$	18.4	5.1
SIV.2	$\{Si\}-NH_2 + \{N\}-SiH_2Cl = \{Si\}-NH-SiHCl-\{N\} + H_2$	44.7	-22.6
SIV.3	$\{Si\}-NH_2 + \{N\}-SiH_2(NH_2) = \{Si\}-NH-SiH-(NH_2)-\{N\} + H_2$	41.5	-18.5
<i>Reacciones con átomos puente de Silicio</i>			
SV.1	$H[N-Si](H)(H) + NH_3 = H[N-Si](H)(NH_2) + H_2$	38.2	-17.4
SV.2	$H[N-Si](H)(H) = H[N-Si:] + H_2$	76.9	28.9
SV.3	$H[N-Si:] = [N=Si]H$	77.0	13.5
SV.4	$H[N-Si](H)(Cl) = H[N-Si:] + HCl$	70.8	56.6
SV.5	$H[N-Si](H)(NH_2) = H[N-Si:] + NH_3$	78.6	46.3

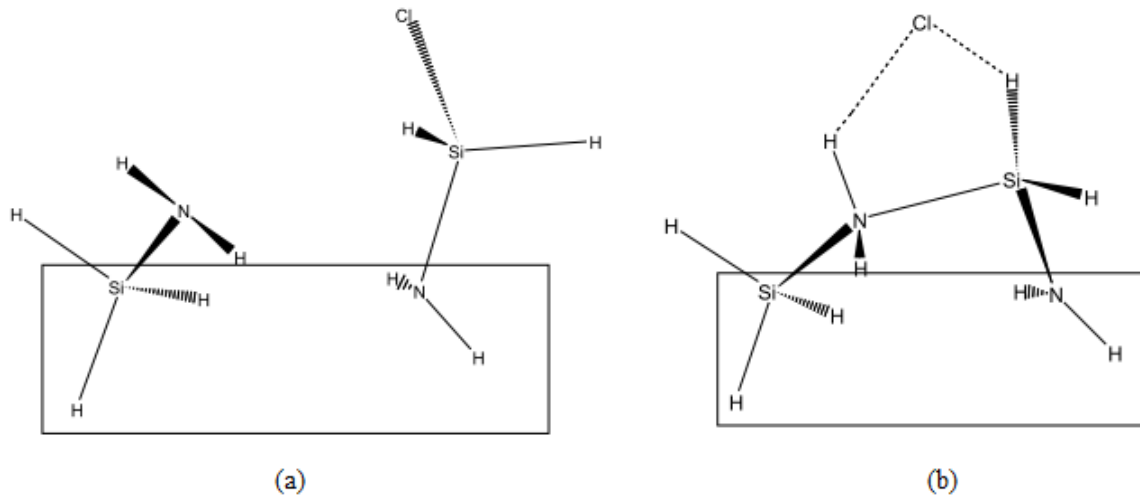
**Tabla 4.** Energías de activación y reacción para varias reacciones llevadas a cabo en la superficie (Kcal/mol) [64].

Algunos aspectos que pueden destacarse de sus observaciones son los siguientes:

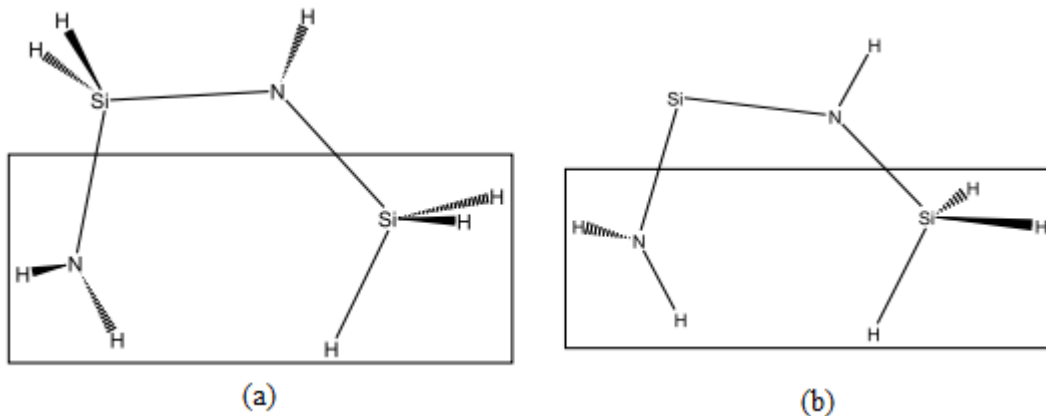
- i. La quimisorción del hidrógeno es la reacción menos exotérmica (rxn. SI.1). La molécula de hidrógeno no forma complejos estables, por lo que al reaccionar con el enlace superficial Si=N, genera un estado de transición

que tiene energía muy cercana al estado inicial, por lo que se separa inmediatamente en  $H_2$  y 1-DAS.

- ii. En mezclas 1:10 de  $SiH_2Cl_2:NH_3$ , la concentración de los grupos  $-SiH_2Cl$  y  $-NH_2$  es la misma. Para mezclas 1:1, la quimisorción de los grupos  $-SiH_2Cl$  predomina en todo el rango de temperaturas. Ésto explica por qué se usan grandes flujos de  $NH_3$  en los procesos CVD, cuando se desea obtener películas estequiométricas.
- iii. Cada átomo de Si o N incorporado a la superficie de la película, sufre una serie de reacciones que incrementa el número de enlaces que lo conectan con el bulto.
- iv. Dos tipos diferentes de reacciones químicas pueden dar como resultado la formación de un nuevo enlace Si-N:
  - a. Reacciones entre centros saturados de Si y N con la eliminación de HCl o  $H_2$ ,
  - b. Reacciones de adición que involucran un centro de tipo silileno como  $-SiHCl$  o  $-SiH_2Cl$ .
- v. Para la superficie terminada con átomos de H y Cl, predomina la eliminación de HCl por encima de  $H_2$ . En el caso de las reacciones de sustitución con el desplazamiento de HCl (rxn. SII.1) se tiene una menor energía de activación que la reacción similar con la eliminación de  $H_2$  (rxn. SII.2).
- vi. La inserción de grupos sililenos dentro del enlace N-H es caracterizado por una barrera de activación alta en comparación con su inserción dentro del enlace Si-H, pero la reacción es más exotérmica en el primer caso.
- vii. La inserción de sililenos dentro del enlace Si-H produce defectos no estequiométricos que involucran enlaces Si-Si por la presencia de sililenos en fase gaseosa (especialmente  $-SiHCl$ ), lo que resulta en una película no estequiométrica rica en silicio.



**Figura 21.** Modelo para la interacción de los grupos  $\text{-NH}_2$  y  $\text{-SiH}_2\text{Cl}$  que pueden participar en la reacción de puente cerrado, a) grupos quimisorbidos en la superficie antes de la interacción, b) estado de transición para la formación de Si-N con eliminación de  $\text{HCl}$  [64]



**Figura 22.** Modelo de cúmulos cerrados, a) enlace  $\text{-H[N-Si]H}_2\text{-}$  y b) grupo silileno ( $\text{-H[N-Si:]}$ ) enlazados a dos islas vecinas de siete átomos sobre la superficie. [64]

En el punto iv se mencionó que las reacciones que favorecen la formación de enlaces Si-N liberan  $\text{HCl}$  o  $\text{H}_2$ , dichos subproductos pueden atacar la película. De acuerdo a la mezcla de gases empleado (en nuestro caso  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{Ar}$ ), el hidrógeno (tanto el molecular ( $\text{H}_2$ ) como el atómico ( $\text{H}$ ) formado como subproducto de algunas reacciones) junto con el  $\text{Ar}$  ganan la suficiente energía en la zona del plasma, por lo que al impactarse sobre la superficie del sustrato, pueden romper los enlaces superficiales y dejar enlaces sueltos que provocan que la reactividad de éstos aumente. Dichos enlaces favorecen el crecimiento de la película pero si



no logran ser pasivados al término del depósito pueden reaccionar con las moléculas de agua (H<sub>2</sub>O) u oxígeno (O<sub>2</sub>) al encontrarse en contacto con el medio ambiente (proceso de oxidación).

De las reacciones que se observan en las tablas 3 y 4, se puede ver que muchos de los productos contienen en su estructura átomos de cloro. Éste juega un doble papel ya que al incorporarse en la superficie de la película en las cercanías de enlaces de hidrógeno, provoca cierto grado de inestabilidad química que causa la degradación de la misma (debido a la reactividad que presenta el cloro con los componentes del medio ambiente). Por otro lado, se pueden encontrar enlaces terminales de cloro estables en la superficie, los cuales limitan el tamaño de los nc-Si [66]. Como se mencionó en el párrafo anterior, el hidrógeno atómico juega un papel muy importante para la formación de los nanocúmulos de silicio ya que al romper los enlaces Si-Si o Si-H se favorecen los sitios de nucleación de los nc-Si. En la tabla 5 se observan las energías de enlace de las moléculas que pueden estar presentes en la superficie.

<b>Enlaces</b>	<b>Energía (kJ/mol)</b>
<b>N≡N</b>	946
<b>H-H</b>	436
<b>H-Cl</b>	431
<b>N=N</b>	418
<b>Si-Cl</b>	391
<b>N-H</b>	391
<b>Si-O</b>	368
<b>Si-N</b>	335
<b>Si-H</b>	328
<b>Cl-Cl</b>	242
<b>Si-Si</b>	226
<b>N-N</b>	160

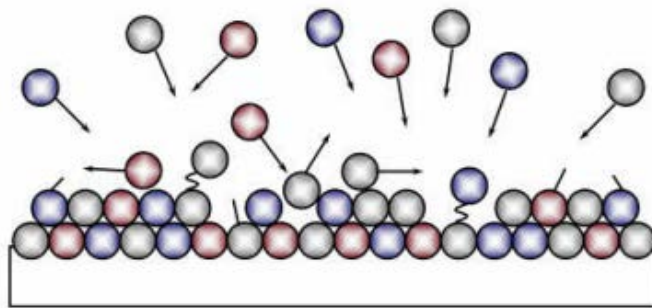
**Tabla 5.** Energías de enlace de algunas moléculas presentes durante el depósito [42].

El plasma al ser un estado condensando fuera del equilibrio proporciona la energía suficiente para que todas las reacciones que se han mencionado se puedan llevar a cabo. La diferencia radicará en que unas reacciones se verán más favorecidas que otras por sus energías de activación, lo cual propiciará la abundancia de las especies que presenten una energía de activación menor. Sin embargo, se ha

mencionado que la variación de las especies que se generen en el plasma puede ser controlada a través de los diferentes parámetros de depósito.

Los parámetros que se variaron simultáneamente (a fines de comparación) fueron el flujo de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y la presión. En primera instancia, el cambio de presión proporciona la idea de obtener películas más compactas, es decir, la presión es el factor que nos permite controlar la velocidad de difusión de las especies generadas en fase gaseosa hacia el sustrato. Al aumentar la presión de trabajo la velocidad de éstas especies es mayor por lo que tenderán a acomodarse aleatoriamente. En cambio, al disminuir la presión se espera obtener películas más densas, ya que al ser menor la velocidad de las especies, éstas se acomodan de tal manera que se encuentran en un estado de menor energía (figura 24).

Por otra parte, la variación de uno de los gases precursores durante el depósito afecta la abundancia relativa de las especies generadas en fase gaseosa. En este caso el flujo que se varió en los depósitos fue el amoníaco. Bajo las condiciones de trabajo en donde el flujo de amoníaco es menor, éste se encontrará como el reactivo limitante comparado con el diclorosilano, y en los casos donde el flujo de amoníaco es mayor el reactivo limitante será el diclorosilano. En el caso de que el amoníaco sea el reactivo limitante, se espera que la formación de enlaces N-H sea menor y se favorezca la formación de los enlaces Si-H. Cuando el reactivo limitante es el diclorosilano se espera que dicho comportamiento sea a la inversa, es decir, que la formación de enlaces N-H predomine ante la formación de enlaces Si-H.



**Figura 23.** Representación esquemática de la difusión de las especies generadas en fase gaseosa hacia el sustrato.

Por lo tanto, teniendo en cuenta estos parámetros se espera que la formación de nc-Si de mayor tamaño predomine en las películas que se crecen bajo las condiciones de depósito donde el reactivo limitante sea el amoníaco. En cambio, en las condiciones donde el reactivo limitante es el diclorosilano se espera que el crecimiento de los nanocúmulos sea menor en la película.

---

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

### 4.1 Proceso de depósito

Las propiedades de las películas se ven directamente afectadas por los parámetros de crecimiento como son: las tasas de flujo de los gases precursores, la temperatura del sustrato, la potencia de RF, la presión de la cámara y el tiempo de depósito. Las tasas de flujo de los gases precursores determinan la abundancia relativa de las especies que se forman dentro de la cámara de depósito y, por tanto, la composición de la película. La temperatura determina la movilidad de las especies generadas en el plasma sobre la superficie de crecimiento y su respectiva adsorción en la misma. La potencia de RF determina la tasa de ionización y el tipo de especies generadas. Finalmente, la presión determina la velocidad y homogeneidad de difusión de las especies en fase gaseosa hacia el sustrato.

En este trabajo se depositaron películas delgadas de nitruro de silicio ( $\text{SiN}_x$ ) no estequiométrico usando un sistema convencional de PECVD con radiofrecuencia (RF) de 13.6 MHz. El depósito se realizó sobre sustratos de obleas de silicio cristalino (100) tipo "n" de alta resistividad, cuarzo y un fragmento de sal de cloruro de sodio (NaCl). Previo al depósito, los sustratos se sometieron a un proceso de limpieza (excepto la sal) el cual se describe a continuación:

- Se realizó una inspección visual de los sustratos, en el caso de que éstos presentaran partículas de polvo, se colocaron en una solución jabonosa y después se enjuagaron con abundante agua de la llave.
- **Fase de desengrase.** Se colocaron los sustratos en una solución de tricloroetileno. Se sometieron a un baño ultrasónico aproximadamente 3 minutos y se soplaron con nitrógeno gaseoso de alta pureza.
- **Fase de disolución de sales.** Se realizó la misma metodología que la fase de desengrase, sólo que en lugar de utilizar tricloroetileno se utilizó acetona.

- **Fase de decapado ligero de la superficie (eliminación de óxido nativo).** Éste proceso se realizó sólo con los sustratos de silicio. Para ello, se colocó el sustrato en un recipiente de plástico con una solución llamada P (cuya composición es: 100 H<sub>2</sub>O:10 HNO<sub>3</sub>:1 HF) aproximadamente un minuto. Se enjuagó con abundante agua desionizada y se sopló con nitrógeno de alta pureza.
- **Fase de eliminación de moléculas de agua.** Se colocó el sustrato en una solución de alcohol isopropílico por unos instantes y después se sopló con nitrógeno de alta pureza.

La limpieza de la cámara se llevó a cabo con la ayuda de un paño mojado con agua desionizada (para eliminar las sales que se forman como resultado del depósito anterior) y posteriormente con alcohol isopropílico para remover las partículas de agua que quedaron debido al empleo de agua desionizada.

El crecimiento se realizó en función de dos parámetros: el flujo de amoníaco y la presión de la cámara. Las condiciones de depósito que fueron empleadas se encuentran en la tabla 6.

Flujo NH <sub>3</sub> [sccm <sup>19</sup> ]	Flujo SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [sccm]	Flujo Ar [sccm]	Flujo H <sub>2</sub> [sccm]	Potencia [W]	Temperatura [°C]	Tiempo [min]
5	7.5	50	80	30	200	30
7.5	7.5	50	80	30	200	30
10	7.5	50	80	30	200	30
12.5	7.5	50	80	30	200	30
15	7.5	50	80	30	200	30
17.5	7.5	50	80	30	200	30

**Tabla 6.** Condiciones experimentales empleadas para las presiones de trabajo de 250 y 500 mTorr.

Una vez realizada la limpieza y determinados los parámetros de crecimiento, se procedió con la síntesis de la película. Para ello, se introducen los sustratos dentro

<sup>19</sup> sccm (Centímetro cúbico estándar por minuto, por sus siglas en inglés *standard cubic centimeters per minute*)

de la cámara de depósito procurando colocarlos en la misma posición en todos los experimentos, con la finalidad de tener las mismas condiciones de depósito en la zona de descarga del plasma. Posteriormente, se selló la cámara de vacío y la distancia del electrodo al plato de depósito se ajustó a 1.5 cm. Después de asegurarse que la cámara estuviera bien sellada, se realizó un vacío primario (con la ayuda de la bomba mecánica) hasta  $\sim 10^{-2}$  Torr. Al llegar a este valor se encendió la bomba turbomolecular para alcanzar el alto vacío de  $\sim 10^{-5}$  Torr.

Como medida de seguridad, es necesario verificar que las líneas de los gases se encuentran vacías para evitar la contaminación o presencia de moléculas no deseadas durante el crecimiento de la película. En este paso podemos calentar el sustrato. Cuando se llegó a la temperatura deseada y con las líneas verificadas, se procedió con la inyección de los gases precursores dentro de la cámara mediante los controladores de flujo másico (con los parámetros de trabajo ya establecidos). Una vez introducidos los gases, se estableció la presión de trabajo. Al alcanzar el valor esperado, se encendió la fuente de radiofrecuencia para generar el plasma. A partir de ese momento, se esperó el tiempo necesario para el crecimiento de la película.

Al término del depósito, se procedió a apagar la radiofrecuencia, disminuir la temperatura del sustrato y se apagaron los controladores de  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{NH}_3$ , dejando la cámara sólo con Ar e  $\text{H}_2$  para que ayuden a diluir los subproductos durante la evacuación. Posteriormente se cerraron estos gases y se purgaron las líneas (por medidas de seguridad). Se dejó enfriar la cámara antes de abrirla para retirar las películas depositadas.

## **4.2 Características de los equipos utilizados**

A continuación, se describen las características de los equipos empleados para realizar el depósito y las caracterizaciones correspondientes de las películas delgadas obtenidas, así como los materiales que se utilizaron durante el experimento.

## **Equipo PECVD**

En la figura 25 se muestra el equipo de PECVD con el que se realizó este trabajo.



**Figura 24.** *Equipo PECVD de trabajo.*

La cámara es de acero inoxidable 304, los platos paralelos están formados por acero inoxidable 316 (ya que reciben el ataque directo del plasma). Uno de los electrodos está aislado eléctricamente y por medio de éste se suministra la RF mediante una fuente de radiofrecuencia marca *Kurt Lesker*, el otro electrodo está conectado a tierra. El cable que transmite la RF al sistema, tiene una malla de acero que sirve como aislante electromagnético, dicho recubrimiento está cubierto a su vez de fibra de vidrio con porcelana, que lo hace inerte a las reacciones químicas que se puedan llevar a cabo en la malla. El flujo de los gases fue regulado mediante controladores de flujo másico marca *MKS*; con una precisión de  $\pm 1$  a 2 %.

El vacío primario ( $\sim 10^{-3}$  Torr) se realizó con una bomba mecánica con potencia de  $\frac{1}{4}$  de *hp* y el alto vacío ( $\sim 10^{-5}$  Torr) se obtuvo con la ayuda de una bomba turbomolecular marca *Pfeiffer modelo TIC 250*. Para medir la presión del vacío primario, se utilizó un barómetro electrónico marca *Pirani modelo 947 Convection*. Para medir la presión del alto vacío, se utilizó un medidor de cátodo frío marca *MKS modelo 943*. Para controlar la presión dentro de la cámara se utilizó un controlador marca *MKS modelo 651C*. Para calentar el sustrato se usó una

resistencia eléctrica montada sobre la base del electrodo inferior, controlada por un regulador de temperatura convencional.

### ***Microscopía electrónica de transmisión***

Para la caracterización estructural se utilizó un equipo de Microscopía Electrónica de Transmisión (*Transmission electron microscopy*, TEM por sus siglas en inglés), Jeol JEM 2010 del Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) del IPN.

Se utilizó un voltaje de aceleración de electrones de 200 kV y una corriente 110  $\mu$ A (micro-Amperes). Los patrones de difracción se obtuvieron en áreas selectas a 50000 aumentos con  $L = 20$  cm/250 y longitud de onda de 0.027 nm. Para realizar esta caracterización se propuso elegir una muestra con una buena emisión de fotoluminiscencia. Por lo que el depósito de la película se realizó sobre un fragmento de sal (NaCl) con la finalidad de evitar la destrucción mecánica y posteriormente iónica de la película al tomar la muestra por los métodos de preparación convencionales en TEM. La preparación de la muestra para caracterizarla, se llevó a cabo de la siguiente manera:

- El fragmento de sal se coloca en un recipiente con agua destilada (o en su defecto etanol<sup>20</sup>).
- Al disolverse la sal, la película queda flotando en el agua y se coloca sobre una rejilla *Lacey F/C, 400 mesh Cu* para realizar la medición. Estas rejillas son proporcionadas por la empresa *Ted Pella, Inc.*
- Se coloca dentro del equipo y se realiza la medición correspondiente.

### ***Espectroscopio infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)***

Se utilizó un equipo marca: *Nicolet-560*. El rango de longitud de onda que mide dicho equipo es de 6500-100  $\text{cm}^{-1}$  con una sensibilidad de 0.125  $\text{cm}^{-1}$  y una resolución espectral de 0.35  $\text{cm}^{-1}$ . El intervalo del espectro electromagnético en el

---

<sup>20</sup> El alcohol etílico o etanol, se utiliza con la finalidad de evitar la presencia de moléculas de agua en la muestra que puedan complicar la medición.



que se realizó la medición de la transmitancia de las películas fue de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Estas mediciones se realizaron al término de cada depósito y se repitieron todos los días durante 6 meses para monitorear los posibles procesos de oxidación de las películas. Se utilizó el software OMNIC 6.1 (proporcionado por Thermo Nicolet Corporation junto con el equipo) para obtener los espectros de transmitancia de las películas.

### ***Retrodispersión de Rutherford (RBS<sup>21</sup>)***

Se utilizó el acelerador de partículas Pelletron del Instituto de Física de la UNAM. La energía del haz incidente de partículas  $\alpha$  fue de 2 MeV. La detección de las partículas retrodispersadas se llevó a cabo con un detector de barrera superficial marca OXFORD a un ángulo  $\theta$  de  $167^\circ$ . La señal proveniente del detector, pasa a través de un preamplificador y por último a un analizador multicanal que separa las energías detectadas provenientes de la retrodispersión de las partículas  $\alpha$ . Para llevar a cabo la medición de los espectros, se calibró primero el analizador multicanal, esto es, se coloca una muestra con composición conocida (muestra patrón). De ésta manera se puede conocer a qué elemento corresponde cada energía del espectro.

Para poder interpretar el espectro y así conocer la concentración atómica en las muestras, se utilizó un programa de simulación teórica con el nombre de SIMNRA el cual ocupa los siguientes datos para realizar la simulación: energía incidente, ángulo de detección, masas atómicas del proyectil y elementos presentes en la muestra, al contar con estos datos la simulación obtenida ajusta los valores de las concentraciones atómicas de los diferentes elementos presentes en la muestra. Los fundamentos y ecuaciones utilizados por dicho programa se presentarán más adelante.

### ***Elipsometría de nulidad***

El índice de refracción y el espesor de las películas fueron medidos con un Elipsómetro Gaertner modelo L117F. Las mediciones se realizaron con un láser de

---

<sup>21</sup> *Rutherford backscattering spectrometry*, RBS por sus siglas en ingles.

He-Ne clase II de 1 mW con un ángulo de incidencia de 70°. Los fundamentos y ecuaciones en los que se basa este programa se presentarán más adelante.

### ***Espectrofotómetro UV-visible***

El equipo es de doble haz marca *JASCO 630*. El intervalo del espectro electromagnético en el que se realizó la medición de la transmitancia de las películas fue de 200 a 900 nm. Estas mediciones se realizaron al término de cada depósito (el mismo día).

### ***Fotoluminiscencia***

Los estudios de fotoluminiscencia se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un espectrómetro *Acton Research, SpectraPro 2500i*. Un láser de helio-cadmio (He-Cd), marca *Kimmon* (325 nm ó ~3.82 eV y 18.6 mW de potencia) fue utilizado como fuente de excitación. El intervalo del espectro electromagnético en el que se realizó la medición de la emisión de las películas fue de 350 a 775 nm. Estas mediciones se realizaron al término de las dos series de trabajo, con la finalidad de que los resultados presenten una comparación confiable bajo las mismas condiciones experimentales.

El software con el cual se obtuvieron directamente los espectros fue el *SpectraSense*. Se realizaron deconvoluciones a cada espectro con la finalidad de obtener una interpretación más sencilla de los resultados. Para esto se utilizó el software *Fityk 0.9.8*.

### **Caracterización de películas delgadas de nitruro de silicio no estequiométrico**

A continuación, se presentan las diferentes técnicas que fueron empleadas para caracterizar las propiedades estructurales, químicas y ópticas de las películas depositadas. La técnica de microscopía electrónica de transmisión se empleó para conocer la composición estructural de las películas. Las técnicas de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y retrodispersión de Rutherford (RBS) fueron empleadas para conocer la composición química de las

películas. Las técnicas de espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-visible) y espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) se emplearon para conocer las propiedades ópticas. El espesor de las películas fue conocido por la conjugación de la técnica de espectrofotometría UV-visible y elipsometría de nulidad.

### **4.3 Caracterización microestructural**

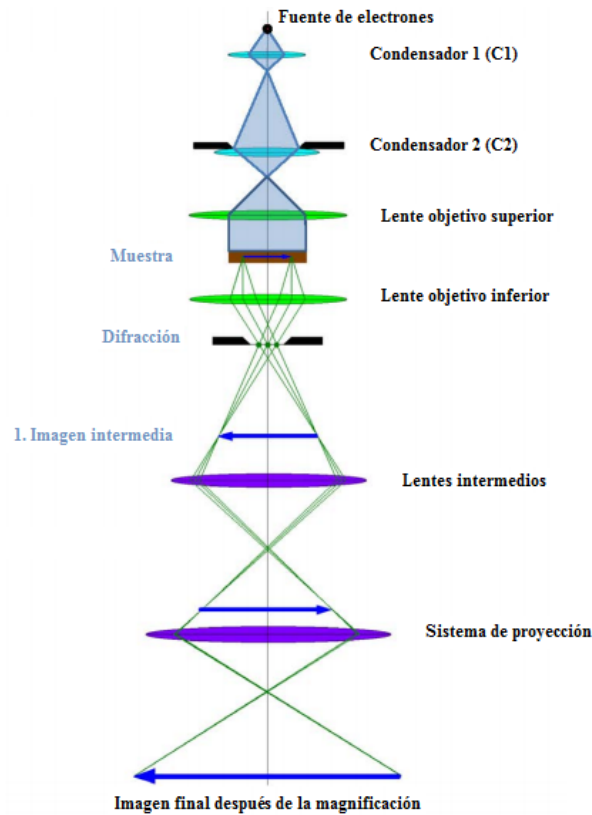
#### **4.3.1 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)**

La microscopia electrónica de transmisión (TEM) usa un microscopio de electrones para la formación de imágenes de diferentes objetos. A diferencia de otras microscopias, en dicha técnica los electrones pasan a través de la muestra e interactúan con sus átomos. Debido a esta interacción los electrones son dispersados. La dispersión de los electrones puede ser un proceso elástico o inelástico, lo que hace que se clasifiquen en dispersados elásticamente o inelásticamente. Para la información estructural se analizan los electrones dispersados elásticamente con ángulos de dispersión pequeños.

El principio de operación es el siguiente: la muestra es iluminada con un haz de electrones, la imagen obtenida se magnifica por medio de unas lentes de proyección (lentes electromagnéticas) y es presentada en una pantalla (figura 26). La fuente de electrones es un material en forma de filamento que emite electrones, existen dos fuentes de emisión: termoiónica y de emisión de campo.

El sistema de iluminación se sitúa en la parte superior del microscopio y consiste de una fuente de electrones y lentes condensadoras (C1 y C2). El sistema de iluminación toma los electrones de la fuente y los transfiere a la muestra en forma de un haz paralelo o convergente. Las lentes condensadoras tienen la función de enfocar el haz de electrones sobre la muestra, y controlar la zona iluminada para así evitar dañarla. Estas lentes se mantienen fijas dentro del equipo, por lo que la modificación de sus características se realiza a través de la corriente aplicada hacia las bobinas. Al cambiar la distancia focal de las lentes se puede crear el haz paralelo o convergente [67]. Cuando se crea el haz, éste llega a las lentes objetivo, con las cuales se enfoca el haz en la muestra. Después de la interacción con la muestra y de atravesarla, todos los haces se centran en el plano de la

imagen. En este paso, se utiliza la apertura del objetivo para excluir a los electrones de alto ángulo de dispersión. Las lentes objetivo definen la calidad de formación de la imagen y de ese modo la resolución del equipo.



**Figura 25.** Principio de operación del TEM [67].

El sistema de proyección de imagen consta de una lente intermedia y proyección de lentes. Al cambiar la distancia focal de la lente intermedia es posible cambiar entre difracción y modos de imagen. Las lentes de proyección se usan para la magnificación de la imagen. La imagen final es guardada en una cámara CCD.

La resolución en un TEM queda definida por la siguiente ecuación:

$$S = \frac{0.61 * \lambda}{NA} \quad \text{Ec. 2}$$

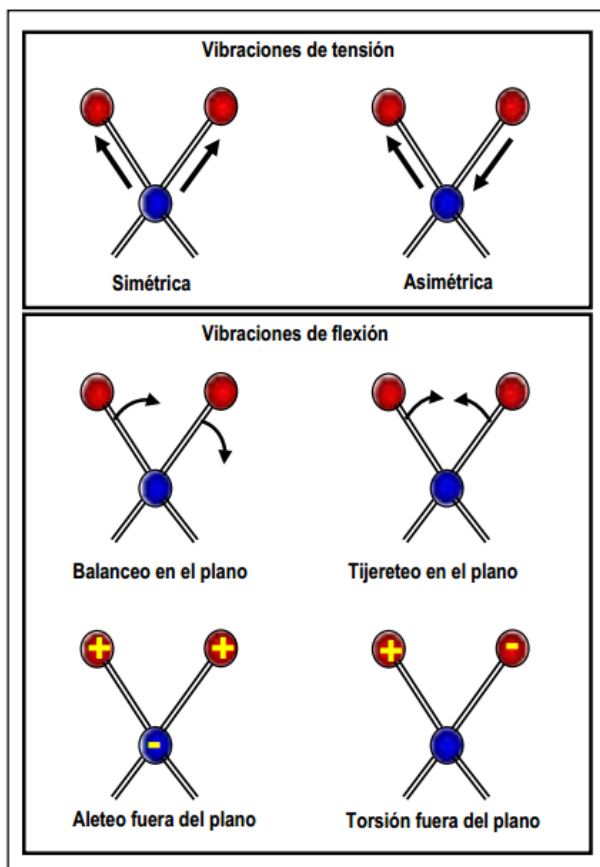
Donde NA es la apertura numérica, que para un microscopio electrónico es del orden de 0.01 por la imperfección de las lentes electromagnéticas, y  $\lambda$  es la longitud de onda de los electrones que emite la fuente.

## 4.4 Caracterización química

### 4.4.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, es una técnica que se utiliza para analizar las características vibracionales de moléculas, grupos funcionales y estructuras cristalinas, utilizando diferentes tipos de muestras y diferentes instrumentaciones [68].

El fundamento de esta técnica está basado en la interacción de la radiación infrarroja con la materia. Cuando la radiación es absorbida por la materia provoca la vibración de los enlaces moleculares que la constituyen. Estas vibraciones corresponden a cambios energéticos producidos por las transiciones de los diferentes estados vibracionales que pueden sufrir las moléculas. Estos modos se pueden observar en la figura 27.



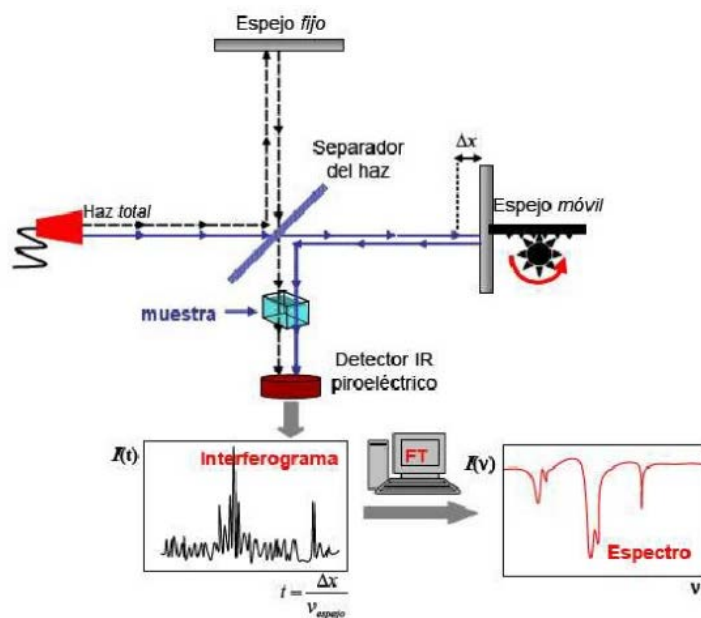
**Figura 26.** Ejemplos más comunes de vibraciones de enlace en una molécula.  
Figura tomada del sitio web <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/IR.htm>

La longitud de onda a la cual se absorbe la energía depende de:

- La identidad de los átomos en la molécula;
- La estructura molecular; y
- El enlace de los átomos.

La principal ventaja de esta técnica es que prácticamente todos los compuestos muestran características de absorción/emisión en la región espectral de IR, por tanto, se pueden analizar tanto cualitativa como cuantitativamente [69]. En el primer caso, las bandas pueden asociarse con grupos químicos específicos, donde los valores de energía en los que aparecen dependerán de las propiedades de las moléculas. En el segundo caso, pueden emplearse las magnitudes de estas bandas para determinar la concentración de dichos grupos.

Un espectrómetro FTIR consta de una fuente de luz, cuyo haz es introducido en un interferómetro de Michelson (figura 28). Éste ha sido preparado de forma que uno de sus espejos se puede desplazar a velocidad constante  $v$  con ayuda de un motor [70].



**Figura 27.** Esquema de un interferómetro de Michelson y la señal (interferograma) obtenida para una fuente de radiación infrarroja monocromática [71].

Su funcionamiento es el siguiente: un haz colimado, proveniente de una fuente que emite en toda la región infrarroja, incide sobre un divisor de haz. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de ellos incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del espejo fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y, finalmente, llega al detector.

Como se mencionó anteriormente ésta técnica se utiliza principalmente para obtener información sobre la estructura de los enlaces presentes en un material. En este trabajo, la técnica de FTIR fue empleada para conocer los enlaces presentes en las películas delgadas de SiNx, principalmente las bandas relacionadas con la formación de enlaces con hidrógeno y para evaluar la oxidación en las películas. En la tabla 7 se muestran las posiciones correspondientes a las bandas analizadas en las películas.

Enlace	Modo	Número de onda [cm <sup>-1</sup> ]	Referencia
<b>Si-Si</b>	Respiración	470	[72]
<b>Si-Cl</b>	Doblamiento	527	[73]
<b>Si-Cl</b>	Estiramiento	584	[74]
<b>Si-N</b>	Respiración	480	[75]
<b>Si-N</b>	Estiramiento	850 y 972	[76], [75]
<b>Si-O</b>	Doblamiento	810	[76], [75]
<b>Si-O</b>	Estiramiento	1040 y 1070	[76], [75]
<b>Si-H</b>	Estiramiento	2100-2200	[76], [75]
<b>N-H</b>	Doblamiento	1175-1200	[76], [75]
<b>N-H</b>	Estiramiento	3300-3350	[76], [75]

**Tabla 7.** Frecuencias y modos de vibración de los enlaces analizados en una película de SiNx.

#### 4.4.2 Espectroscopia de Retrodispersión de Rutherford

La retrodispersión de Rutherford, es una técnica que deriva su nombre de Lord Ernest Rutherford, quien en 1911 fue el primero que presentó el concepto del núcleo atómico. La primera vez que esta técnica fue descrita como un método para el análisis de materiales fue en 1957 por Rubin et al. [77] y a partir de entonces es una de las técnicas analíticas más utilizadas ya que posee una alta sensibilidad para la detección de elementos pesados y es de carácter no destructivo.

Está basada en las colisiones elásticas entre núcleos atómicos ocasionadas por el bombardeo de un blanco con iones ligeros, como helio (partículas  $\alpha$ ), litio o protones acelerados por una terminal de alto voltaje y colimados por electroimanes para hacer el haz de partículas cargadas [78], y se analizan las energías de aquellos núcleos que fueron retrodispersados por las colisiones elásticas con los núcleos de la muestra.

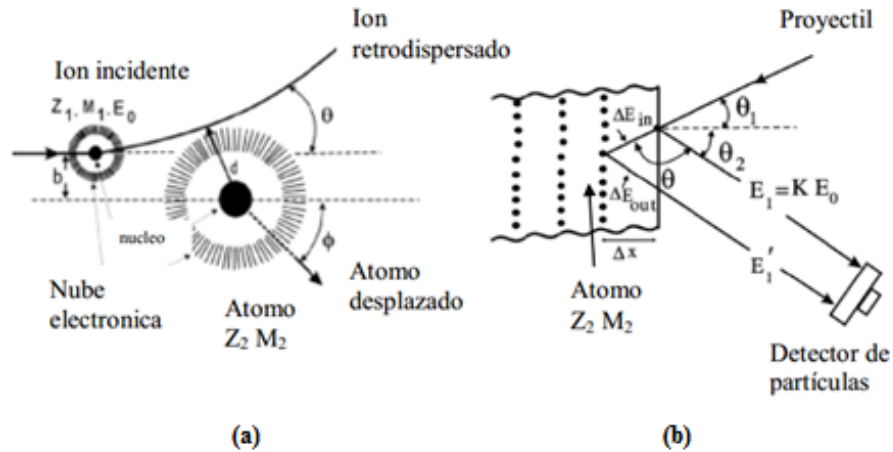
El espectro de energías que se obtiene de la retrodispersión de las partículas nos da una doble información: la naturaleza del átomo blanco y la profundidad a la que colisionó. Los factores básicos que determinan un espectro de energía son los siguientes [79]:

- i. La energía de los iones dispersados en función del tipo de átomo del blanco.
- ii. La pérdida de energía de las partículas que emergen por debajo de la superficie del blanco.
- iii. La intensidad de las partículas retrodispersadas que refleja la concentración de los átomos del blanco.

Desde el punto de vista analítico, la técnica de RBS permite determinar los perfiles de concentración de elementos pesados distribuidos en una matriz de elementos ligeros, ya que ambas señales son fácilmente separables. Sin embargo, en el caso de elementos ligeros, las medidas son más difíciles debido a la baja relación señal-fondo.



En la figura 29 se muestra un esquema de los fenómenos que ocurren en esta técnica [42]. Al llegar el “proyector” con cierta masa, carga y energía cinética (refiriéndose en sí, a los iones o protones acelerados), choca con uno de los átomos presentes en la muestra, transfiriéndole parte de su energía. Como consecuencia de la colisión, éste saldrá dispersado de la muestra con una cierta energía  $E_1$  y un cierto ángulo  $\theta$ .



**Figura 28.** Fenómenos involucrados en la técnica de RBS, a) Las partículas llegan a la superficie e interactúan con los átomos, cediendo parte de su energía a la nube electrónica de dichos átomos, b) geometría para el cálculo de la diferencia en energías entre un ion retrodispersado en la superficie y otro retrodispersado en el interior del material [80].

La expresión para la energía del proyectil queda expresada como:

$$E_1 = K E_0 \quad \text{Ec. 3}$$

donde  $E_0$  es la energía de la partícula incidente y  $K$  es el factor cinemático de dispersión. Éste factor proporciona información sobre la masa del átomo blanco. Para una colisión elástica,  $K$  puede calcularse considerando la masa  $m_1$  y la velocidad de una partícula 1 que choca elásticamente con otra de masa  $m_2$  que se haya en reposo (partícula 2) [80].

$$K = \left( \frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad \text{Ec. 4}$$

Donde  $\theta$  es el ángulo al cual se dispersa la partícula incidente.

Las interacciones que se pueden llevar a cabo durante el proceso de bombardeo pueden darse entre el proyectil y los núcleos de los átomos de la muestra, pero cuando un ion atraviesa una capa de material blanco también interactúa con los electrones de éstos, cediéndoles parte de su energía de una manera aleatoria. Así, tomando en cuenta esta consideración, podemos expresar que después de viajar una distancia  $dx$  dentro del material, el ión pierde una cantidad de energía  $dE$ . Por lo que definiendo una energía de salida de las partículas del proyectil ( $E_1'$ ), tenemos:

$$E_1' = K(E_0 - \Delta E_{in}) - E_{out} = KE_0 - \Delta E_{in,out} \quad \text{Ec. 5}$$

$$E_1' = KE_0 - \left[ \frac{K}{\cos \theta_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{in} + \frac{K}{\cos \theta_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{out} \right] x \quad \text{Ec. 6}$$

donde,  $K$  es el factor cinemático mencionado anteriormente en la Ec. 3,  $E_0$  es la energía de incidencia del proyectil, los ángulos  $\theta_1$  y  $\theta_2$  son las direcciones de entrada y salida del proyectil y  $x$  es la distancia que recorre dicho proyectil [42].

## 4.5 Caracterización óptica

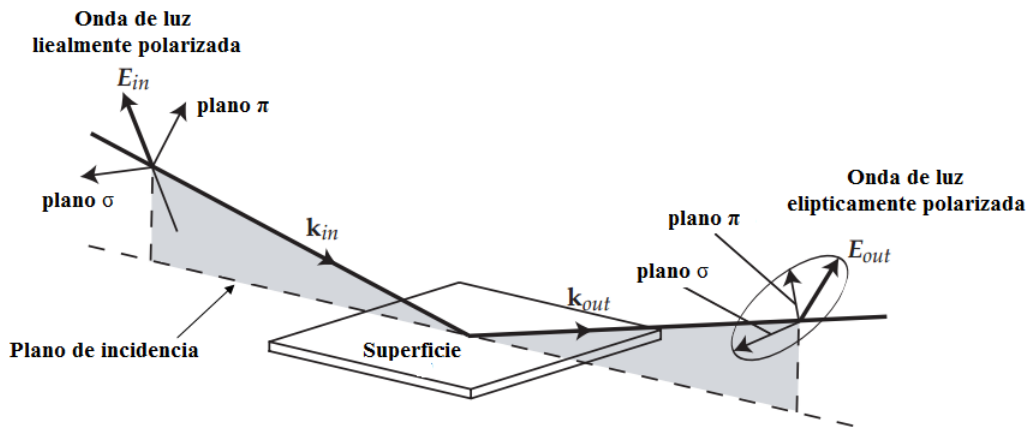
### 4.5.1 Elipsometría de nulidad

Es una técnica muy conocida por su alta precisión y sensibilidad óptica. Generalmente es una técnica de medición no invasiva ni destructiva, que se utiliza para obtener propiedades ópticas del material de una muestra por medio de las ondas de luz reflejadas como: el espesor (en escala de Ångström o superiores) de películas muy finas, el índice de refracción, la rugosidad de la superficie o la uniformidad de una muestra, entre otros parámetros [81].

Una luz monocromática puede, en algún punto del espacio, ser resuelta por tres oscilaciones armónicas a lo largo del sistema de coordenadas  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Si la onda de luz ahora es una onda plana que viaja a lo largo del eje  $z$ , el vector de campo eléctrico  $E$  es siempre ortogonal a  $z$ , y esto puede ser descrito por dos oscilaciones armónicas a lo largo del eje  $x$  y  $y$  [82]. Estas oscilaciones tienen la misma frecuencia, pero generalmente tienen diferente amplitud y fase. Como

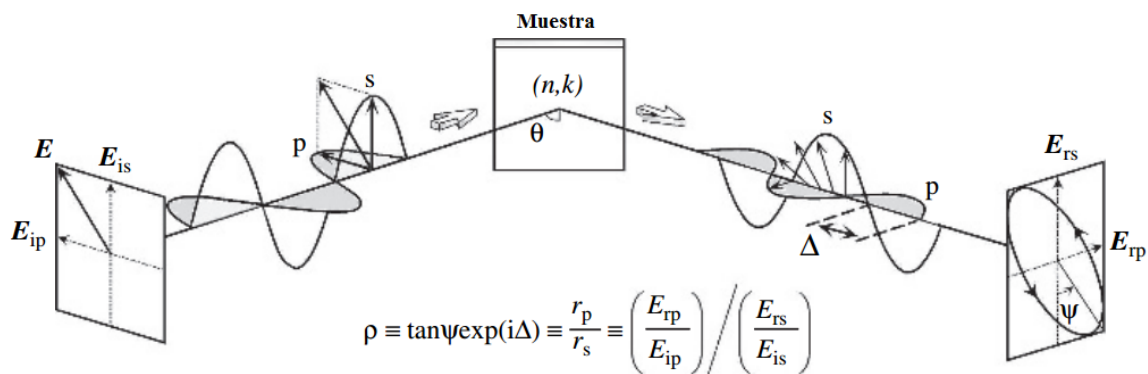
resultado, el vector E se mueve a lo largo de una elipse en un punto fijo en el espacio. Este comportamiento recibe el nombre de polarización.

La técnica de elipsometría utiliza el hecho de que la luz linealmente polarizada con una incidencia oblicua a una superficie, cambia de estado de polarización cuando se refleja en una superficie, convirtiéndose en elípticamente polarizada (figura 30).



**Figura 29.** Principio general de la elipsometría [81].

Las ondas polarizadas p o pi (para la onda paralela) y s o sigma (para la onda perpendicular) son irradiadas sobre una muestra, las constantes ópticas y el espesor de la muestra se miden a partir del cambio en el estado de polarización por la reflexión o la transmisión de la luz. La figura 31 ilustra este principio.



**Figura 30.** Principio de operación de medición [81].

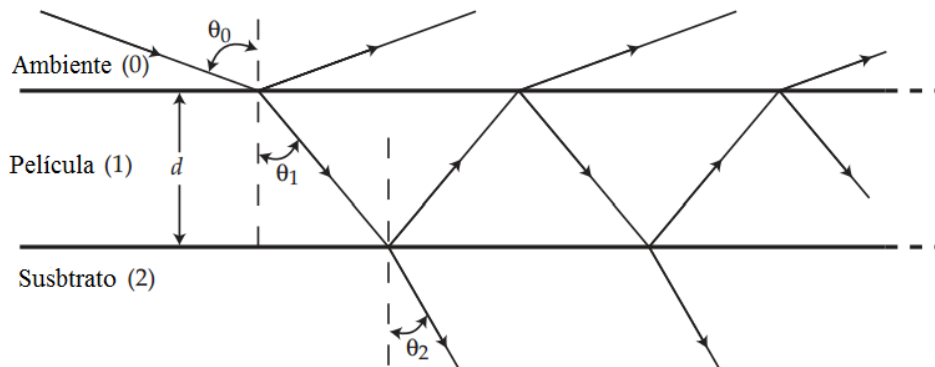
Como muestra la figura 31, la elipsometría mide dos valores ( $\psi$ ,  $\Delta$ ) que expresan la proporción de amplitud y la diferencia de fase entre los haces polarizados p y s, respectivamente. En particular, cuando la estructura de una muestra es simple, la  $\psi$  es caracterizada por el índice de refracción  $n$ , mientras que  $\Delta$  representa la

absorción de la luz descrito por el coeficiente de extinción  $k$ . En este caso, los dos valores  $(n, k)$  pueden ser determinados directamente a partir de los dos parámetros  $(\psi, \Delta)$  obtenidos a partir de una medición mediante la aplicación de las ecuaciones de Fresnel.

Los valores de  $(\psi, \Delta)$  medidos por elipsometría se definen a partir de la relación de los coeficientes de reflexión de amplitud para las polarizaciones p y s:

$$\rho = \tan \psi e^{j\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad \text{Ec. 7}$$

Cuando se realiza la medición elipsométrica en un sistema óptico de tres fases, que consta de la siguiente estructura: ambiente-película-sustrato, es posible determinar el espesor de la película si se conocen los índices de refracción de los tres medios (figura 32). Existe una correlación entre el espesor de la película con los parámetros  $\psi$  y  $\Delta$ . La onda de luz incidente a partir del elipsómetro golpea el límite de la superficie entre el medio ambiente y la película en un ángulo  $\theta_0$ , que también será el ángulo de la onda reflejada debido a la ley de Snell.



**Figura 31.** Esquema del sistema óptico ambiente-película-sustrato. La onda incidente es parcialmente reflejada y parcialmente transmitida [81].

Es necesario realizar un tratamiento matemático para conocer las expresiones de las ondas polarizadas de reflexión y transmisión debido a los límites de la superficie en un sistema óptico de tres fases. Las ecuaciones obtenidas de este análisis se muestran a continuación:

$$P_{\sigma} = \frac{\rho_{01,\sigma} + \rho_{12,\sigma} e^{-j2\beta}}{1 + \rho_{01,\sigma} \rho_{12,\sigma} e^{-j2\beta}} \quad \text{Ec. 8}$$

$$P_{\pi} = \frac{\rho_{01,\pi} + \rho_{12,\pi} e^{-j2\beta}}{1 + \rho_{01,\pi} \rho_{12,\pi} e^{-j2\beta}} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde,  $P_{\sigma}$  y  $P_{\pi}$  son los coeficientes de reflexión en un sistema óptico de tres fases y la expresión para  $\beta$  es la siguiente:

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} \sqrt{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_0^2 \sin^2(\theta_0)} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde,  $\tilde{n}_1$  es el índice de refracción complejo de la película y  $\tilde{n}_0$  es el índice de refracción complejo para el medio ambiente.

Las Ec. 8 y Ec. 9 pueden ser relacionadas con los parámetros  $\psi$  y  $\Delta$  de la Ec. 7, donde los coeficientes de reflexión en un sistema óptico de dos fases ( $\rho_{\pi}$  y  $\rho_{\sigma}$ ) son reemplazados por los coeficientes de reflexión en un sistema óptico de tres fases ( $P_{\pi}$  y  $P_{\sigma}$ ):

$$P = \frac{P_{\pi}}{P_{\sigma}} = \tan(\psi) e^{j\Delta} \quad \text{Ec. 11}$$

Insertando las ecuaciones para  $P_{\pi}$  y  $P_{\sigma}$ , tenemos:

$$P = P_{\pi} * \frac{1}{P_{\sigma}} = \frac{\rho_{01,\pi} + \rho_{12,\pi} e^{-j2\beta}}{1 + \rho_{01,\pi} \rho_{12,\pi} e^{-j2\beta}} * \frac{1 + \rho_{01,\sigma} \rho_{12,\sigma} e^{-j2\beta}}{\rho_{01,\sigma} + \rho_{12,\sigma} e^{-j2\beta}} \quad \text{Ec. 12}$$

$$= \frac{\rho_{12,\pi} \rho_{01,\sigma} \rho_{12,\sigma} e^{-j4\beta} + (\rho_{01,\pi} \rho_{01,\sigma} \rho_{12,\sigma} + \rho_{12,\pi}) e^{-j2\beta} + \rho_{01,\pi}}{\rho_{01,\pi} \rho_{12,\pi} \rho_{12,\sigma} e^{-j4\beta} + (\rho_{01,\pi} \rho_{12,\pi} \rho_{01,\sigma} + \rho_{12,\sigma}) e^{-j2\beta} + \rho_{01,\sigma}} \quad \text{Ec. 13}$$

Ésta es una ecuación de once parámetros, donde los dos parámetros elipsométricos están relacionados con nueve parámetros reales [81]. Estos parámetros son la parte real y la parte imaginaria de los índices de refracción complejos,  $\tilde{n}_0$ ,  $\tilde{n}_1$ ,  $\tilde{n}_2$ , el ángulo de incidencia  $\theta_0$ , la longitud de onda en el espacio libre de la onda de luz incidente  $\lambda$  y el espesor de la película  $d$ . Si un conjunto de parámetros elipsométricos se miden en un ángulo de incidencia dado y una longitud de onda dada, y asumiendo que se conocen los índices de refracción del

medio ambiente y el sustrato, mediante la resolución de la Ec. 13 se pueden determinar el espesor de la película  $d$  y su índice de refracción  $\tilde{n}_1$  mediante un proceso iterativo.

#### 4.5.2 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopia ultravioleta-visible mide la absorción de la luz como una función de la longitud de onda (en el intervalo ~200-1100 nm). Esta técnica nos proporciona información acerca de las transiciones electrónicas que se producen en un material. La fracción de la luz transmitida está descrita por la ley de Lambert-Beer, que establece que la fracción de la luz medida después de la interacción con la muestra ( $I$ , usualmente medida en el modo de transmitancia) frente a la intensidad incidente ( $I_0$ ) es dependiente de la trayectoria de la longitud de la luz a través de la muestra ( $L$ ), la sección transversal de absorción ( $\sigma$ ) de la transición, y la diferencia en la población del estado inicial ( $N_1$ ) y el estado final ( $N_2$ ) de los niveles de energía electrónicos inicial ( $E_1$ ) y final ( $E_2$ ) [83].

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\sigma(N_1-N_2)L} \quad \text{Ec. 14}$$

Esta ecuación a menudo es expresada de una manera más simplificada y se conoce como la ley de Beer:

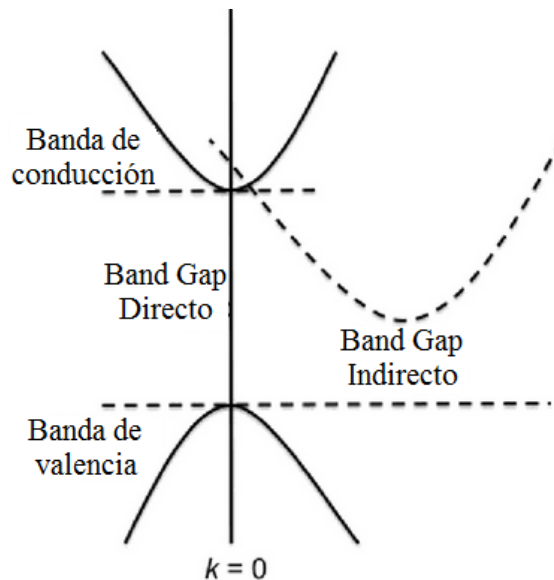
$$A = \varepsilon cL = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad \text{Ec. 15}$$

Donde  $A$  es la absorbancia,  $\varepsilon$  el coeficiente de absorptividad molar del material,  $c$  es la concentración de las especies que absorben la luz, y  $L$  es la longitud de la trayectoria de la luz a través de la muestra. La absorbancia se puede normalizar con la longitud de la trayectoria a través del material (por ejemplo, el espesor de una película), produciendo así el coeficiente de absorción  $\alpha$  [84]:

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \frac{\ln(10) * A}{L(\text{cm})} \quad \text{Ec. 16}$$

Para semiconductores, la espectroscopia UV-Vis es un método conveniente que ofrece la estimación de la brecha de banda óptica (*band gap*,  $E_g$ ) de un material,

que depende de la transición electrónica (directa o indirecta) de los electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC).



**Figura 32.** *Transiciones electrónicas directa e indirecta en un material semiconductor.*

Una transición directa se describe como una interacción entre dos partículas (un electrón y un fotón), mientras que una transición indirecta se describe como la interacción entre tres partículas (electrón, fotón y fonón) para garantizar la conservación del momento (figura 33).

El valor del gap de un material amorfo puede ser estimado mediante un modelo conocido como “modelo de Tauc”. Dicho modelo permite estimar este valor ya que obtenerlo directamente resulta ser complicado debido a que en un material amorfo el “máximo” de la banda de valencia y el “mínimo” de la banda de conducción no están unívocamente determinados como ocurre en los cristales. El modelo de Tauc ofrece una aproximación que permite estimar el gap de manera sistemática y basándose en las propiedades electrónicas del material amorfo. Para aplicar este modelo son necesarios dos parámetros:

- i. La transmitancia que presente la película (considerando que la reflectancia de dicha película es despreciable); y
- ii. el espesor.

Mediante la siguiente ecuación, podemos estimar el band gap del material:

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

donde  $E_{op}$  es el gap del material, como se mencionó anteriormente  $\alpha(E)$  corresponde al coeficiente de absorción, y B corresponde a una constante llamada pendiente de Tauc [85]. Se puede conocer el valor de  $\alpha(E)$  a partir de la Ec. 16 que también puede estar expresada de la siguiente manera:

$$\alpha(cm^{-1}) = \frac{2.302}{d(cm)} \ln\left(\frac{100}{\%T}\right) \quad \text{Ec. 18}$$

Valiéndose de la relación de De Broglie ( $E = hc/\lambda$ ), la Ec. 17 se puede reescribir como [83]:

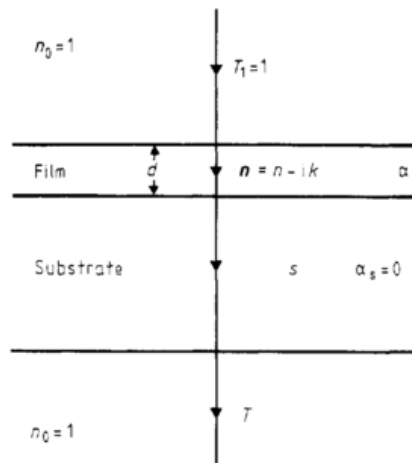
$$\sqrt{\frac{\alpha hc}{\lambda B}} = \frac{hc}{\lambda} - E_{op} \quad \text{Ec. 19}$$

Al graficar la ecuación anterior, y realizar un ajuste lineal a la parte más pronunciada de absorción, se obtiene el valor del gap óptico del material, a través del punto que intercepta al eje de las abscisas.

Así como se han planteado las ecuaciones correspondientes para el coeficiente de absorción, se pueden calcular el índice de refracción y el espesor de las películas con una precisión del orden de 1% utilizando los datos del espectro de transmisión por si solo [86].

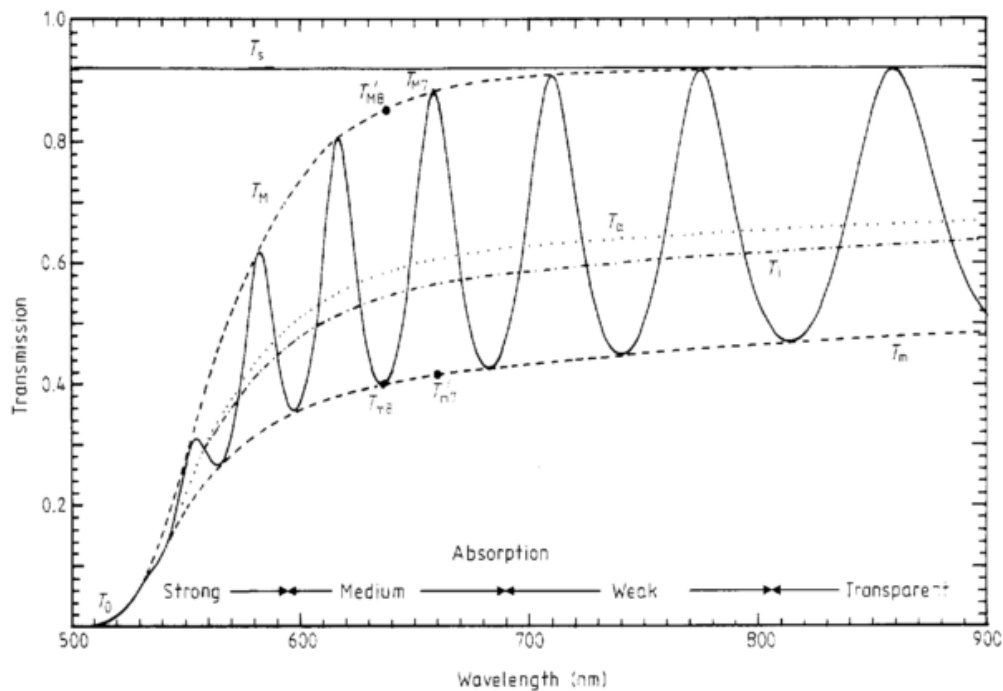
Considerando el sistema de la figura 34, podemos asumir que la película posee un espesor  $d$  y un índice de refracción complejo  $n=n-ik$ , donde  $k$  corresponde al coeficiente de extinción. El sustrato transparente tiene un espesor de varios órdenes de magnitud mayor a  $d$ , un índice de refracción de  $s$  y un coeficiente de absorción de  $\alpha_s = 0$ . El índice en los alrededores (aire) es  $n_0 = 1$ . Un análisis riguroso tiene que tener en cuenta todas las reflexiones múltiples en las tres interfaces cuando se calcula T.





**Figura 33.** Película delgada depositada sobre un sustrato transparente. [84]

Si el espesor  $d$  es uniforme la transmisión es una curva con oscilaciones como la que se muestra en la figura 35. El espectro puede dividirse en cuatro regiones. En la región transparente  $\alpha=0$  y la transmisión es determinada por  $n$  y  $s$  por múltiples reflexiones. En la región de absorción débil  $\alpha$  es pequeña pero la transmisión comienza a reducirse. En la región de absorción media  $\alpha$  es grande y la transmisión disminuye debido a  $\alpha$ . En la región de fuerte absorción la transmisión decrece drásticamente predominantemente debido a la influencia de  $\alpha$ .



**Figura 34.** Espectro simulado (curva completa) para una película de  $1\mu\text{m}$  de silicio amorfo hidrogenado sobre un sustrato de vidrio con transmisión  $T_s$ . [86]

El índice de refracción puede ser determinado midiendo el espectro de transmisión del sustrato limpio utilizando la siguiente ecuación:

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad \text{Ec. 20}$$

Donde:

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad \text{Ec. 21}$$

y

$$s = \frac{1}{T_s} + \left( \frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 22}$$

Si  $n_1$  y  $n_2$  son los índices de refracción de dos máximos (o mínimos) adyacentes con longitudes de onda  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , se deduce que la expresión para el calcular el espesor que está dada por:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad \text{Ec. 23}$$

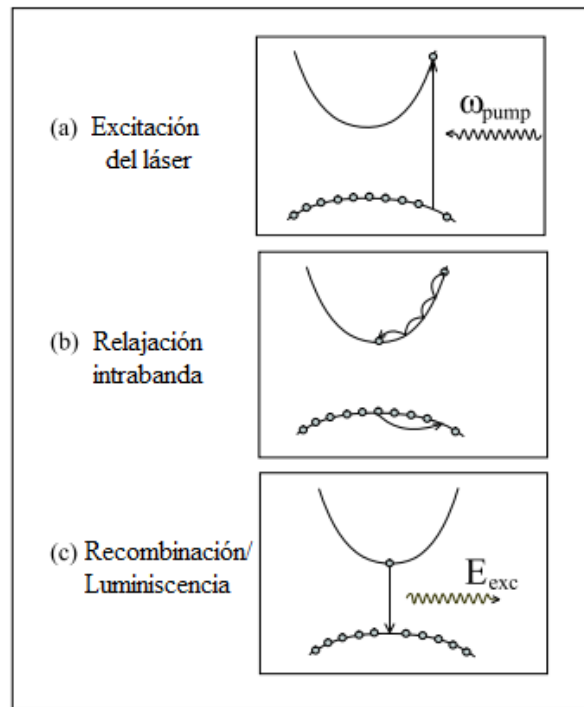
La Ec. 23 es muy sensible a los errores en  $n$  por lo que se debe conocer este parámetro de manera muy precisa.

#### 4.5.3 Espectroscopia de fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia (*Photoluminescence*, usualmente abreviado como PL) es la emisión espontánea de luz de un material bajo excitación óptica. Un experimento típico de luminiscencia en semiconductores puede ser dividido en tres pasos [87], como se muestra en la figura 36:

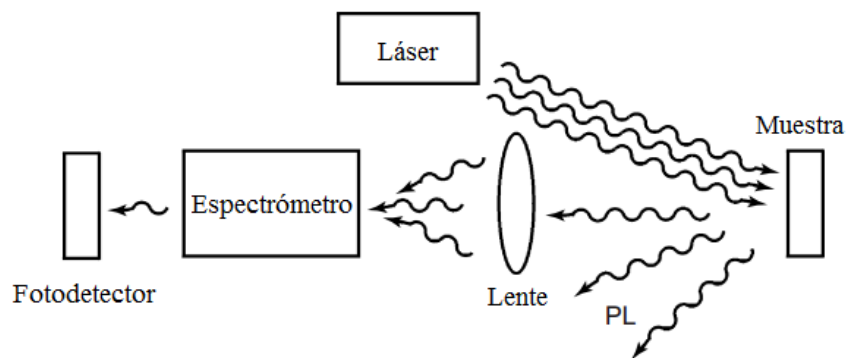
- i. Primero la muestra es excitada fuera del estado fundamental, que es descrito por una banda de valencia completamente llena y una banda de conducción vacía. Aquí, se considera que la excitación óptica será producida por un láser (de pulso o continuo) con una energía media de fotón de  $\hbar\omega_{\text{pump}}$ . El láser crea pares de electrón-hueco debido a la transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (figura 36a).

- ii. El no equilibrio de la distribución de electrones y huecos tiende a relajarse de nuevo a su estado fundamental. La relajación intrabanda inicial es causada por la transferencia de energía a la red cristalina; es decir, se genera una excitación (paso a paso) que provoca vibraciones en la red (figura 36b), donde a bajas temperaturas los fonones son principalmente ópticos longitudinales (LO) en semiconductores polares, como el arseniuro de galio (GaAs).
- iii. Finalmente, los pares electrón-hueco se recombinan bajo emisión de luz (figura 36c).



**Figura 35.** Esquema de los procesos básicos que involucra un experimento típico de luminiscencia. [87]

La fotoluminiscencia es una técnica versátil y no destructiva. La instrumentación que requiere es bastante sencilla: una fuente de excitación (haz de luz monocromática) y un espectrómetro (representación esquemática en la figura 37).



**Figura 36.** *Esquema de un sistema de fotoluminiscencia.*

Para materiales muy puros el espectro de emisión muestra bandas correspondientes a transiciones electrónicas entre los niveles vacíos más bajos y los niveles ocupados más altos. En el caso de materiales semiconductores o aislantes la banda de emisión corresponde a la transición a lo largo del band gap y cuando ésta es directa suele ser muy intensa. En materiales con impurezas pueden aparecer bandas debidas a transiciones entre niveles de la impureza y la matriz [79].

---

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

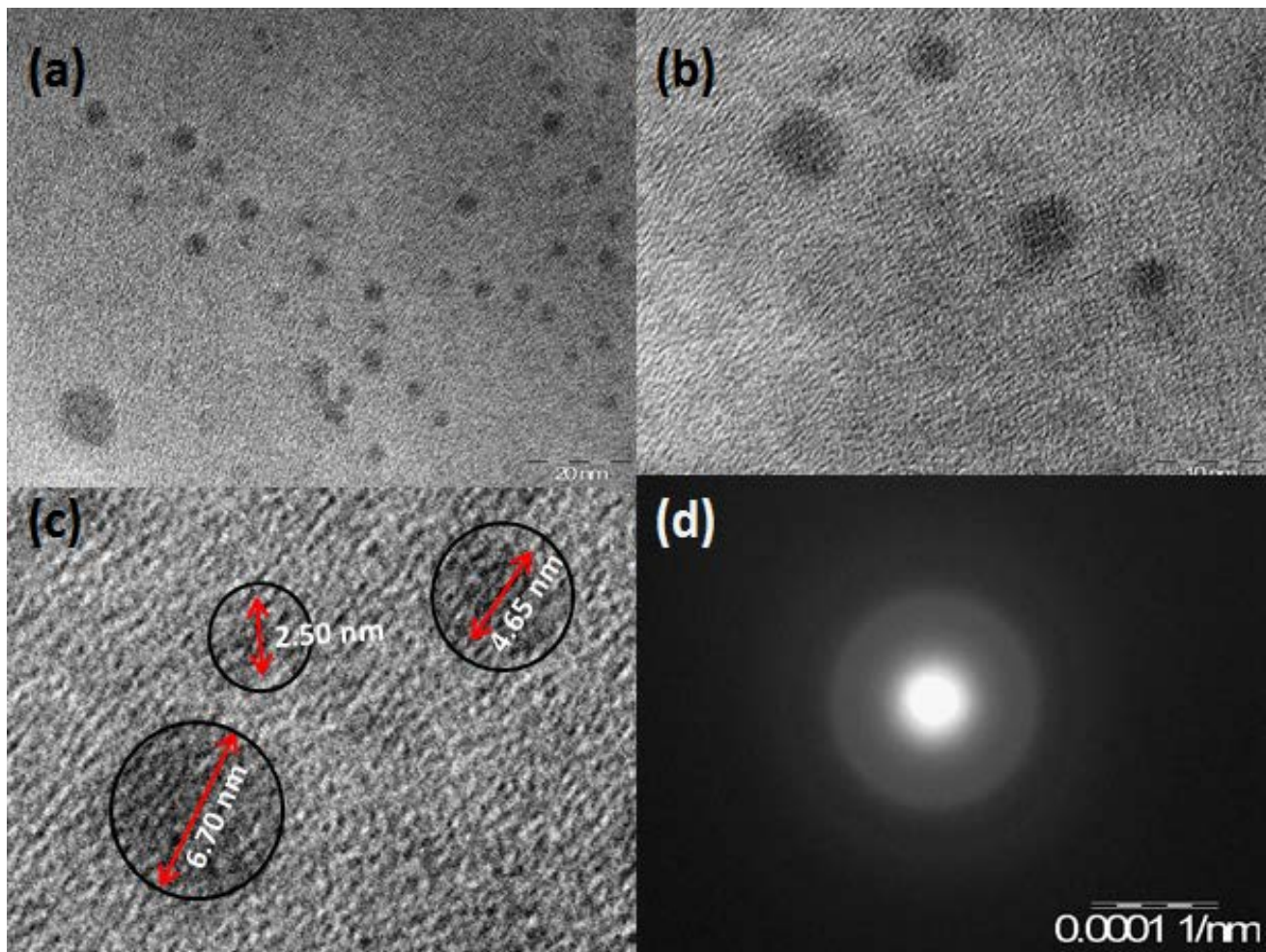
En esta sección se muestran los resultados obtenidos experimentalmente de las diferentes caracterizaciones a las que fueron sometidas las películas depositadas. Primero se presentan los resultados de la caracterización estructural, donde se demuestra cierto grado de cristalinidad de los nanocúmulos de silicio en una de las películas. Posteriormente se presentan los resultados de la caracterización química, donde se relacionan los resultados de FTIR y RBS para determinar la composición química que favorece la formación de nc-Si inmersos en una matriz amorfa de SiNx, con base a lo establecido en la sección 3.8 del capítulo 3. Por último se presenta la caracterización óptica, donde se relacionan los resultados de elipsometría de nulidad, espectroscopia UV-visible y fotoluminiscencia para explicar los parámetros ópticos de estos nc-Si, así como la relación con los factores mencionados en la sección 3.5 del capítulo 3 para interpretar las mediciones.

### 3.1 Caracterización microestructural

Las películas que se emplearon para llevar a cabo esta caracterización, fueron aquellas que se depositaron con un flujo de 10 sccm de NH<sub>3</sub> bajo las dos condiciones de presión de trabajo (véase tabla 6), con la finalidad de realizar un análisis comparativo.

En la figura 38 se muestran las imágenes obtenidas para la película depositada con un flujo de 10 sccm de NH<sub>3</sub> y con una presión de 250 mTorr. En las micrografías de las figuras 38a y 38b se puede observar que la mayor parte de los nc-Si prácticamente presentan una estructura esférica, además de que la distribución de tamaños pareciera ser homogénea. En la figura 38c, se amplió la zona de observación donde se comprueba cierta variación de tamaño de los nc-Si que va desde los 2 nm hasta los 6 nm, aproximadamente. Debido al tamaño que presentaron estos nc-Si no fue posible comprobar mediante ésta técnica la existencia de cristalinidad (principalmente ocasionada por la resolución del equipo), por lo que con la ayuda del patrón de difracción mostrado en la figura 38d

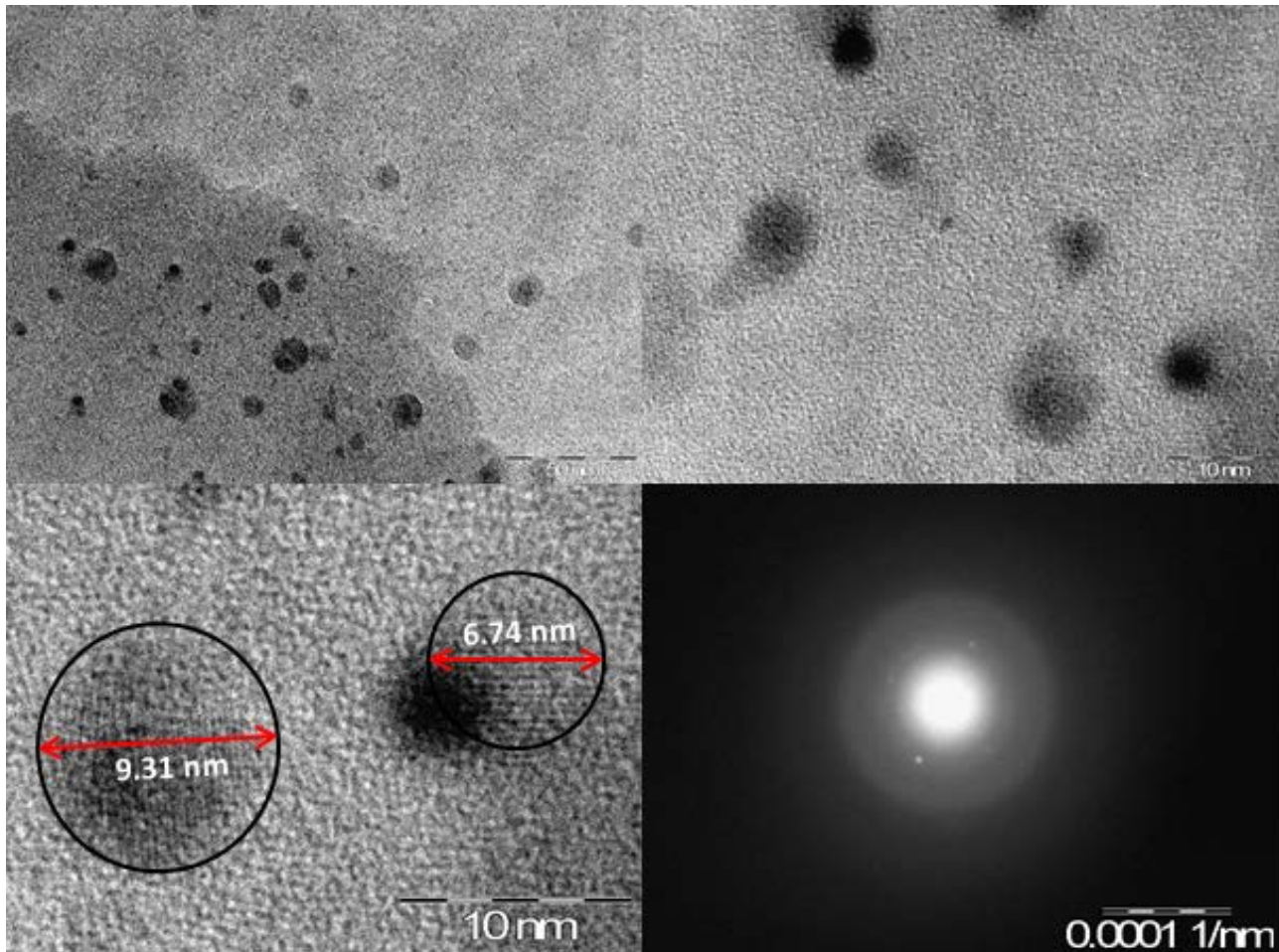
se puede dar como primer indicio que la estructura que presentan los nc-Si es primeramente amorfa.



**Figura 37.** Micrografía obtenida por TEM para la muestra de 10 sccm  $\text{NH}_3$  con una presión de 250 mTorr, a) nc-Si observados a una escala de 20 nm, b) nc-Si observados a una escala de 10 nm, c) Variación de tamaños de los nc-Si, d) Patrón de difracción obtenido de los nc-Si.

En la figura 39 se muestran las imágenes obtenidas para la película depositada con un flujo de 10 sccm de  $\text{NH}_3$  y una presión de 500 mTorr. En la figura 39a se puede observar que la mayor parte de los nc-Si también presentan una estructura esférica. Sin embargo, se observa con bastante claridad que la distribución de tamaños es heterogénea. En la figura 39b, se comprueba una mayor variación en el tamaño de los nc-Si que va desde los 2 nm hasta los 10 nm, aproximadamente. De esta micrografía se realizó una ampliación más con la finalidad de demostrar la observación de los planos cristalográficos que componen a los nc-Si (figura 39c),

comprobando así que estos nanocúmulos presentan cierto grado de cristalinidad. La figura 39d muestra el patrón de difracción de estos nanocúmulos donde destacan claramente dos puntos brillantes correspondientes a uno de los planos cristalográficos de los nanocúmulos, con esta imagen se confirma que estas nanoestructuras presentan cierto grado de cristalinidad.

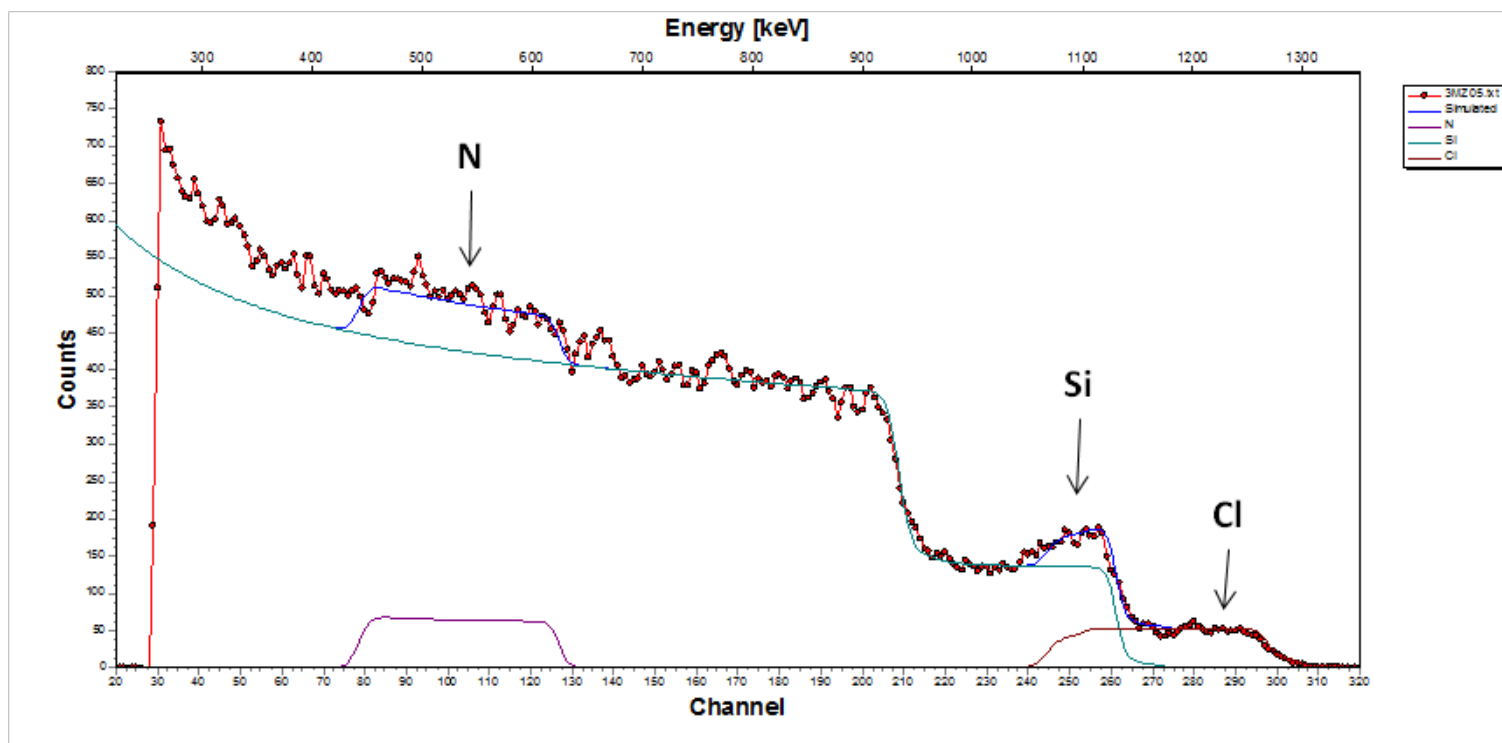


**Figura 38.** Micrografía obtenida por TEM para la muestra de 10 sccm  $\text{NH}_3$  con una presión de 500 mTorr, a) nc-Si observados a una escala de 50 nm, b) nc-Si observados a una escala de 10 nm, c) Variación de tamaños de los nc-Si, d) Patrón de difracción obtenido de los nc-Si.

### 3.2 Caracterización química

Por medio de la conjugación de las técnicas de RBS y FTIR se determinó la composición química de las películas y su resistencia a la oxidación. Conocer la composición química es de vital importancia ya que se puede determinar la cantidad relativa de silicio/nitrógeno presente en las películas y así determinar el

efecto que tendrá ésta sobre las propiedades ópticas de la misma. Para conocer la composición elemental de las películas se realizó el estudio RBS de todas las muestras. En la figura 40 se muestra un ejemplo del espectro RBS simulado de una de las películas depositadas. Para simular los espectros se hizo la siguiente consideración: asumir que las cantidades de oxígeno presentes en la película no eran significativas, ya que debido a la cercanía en número atómico del nitrógeno y el oxígeno es difícil determinar con precisión la concentración atómica de éste último. La simulación se realizó con dos capas que consideran la superficie del material y su interior.



**Figura 39.** Espectro RBS simulado de la película depositada con 12.5 sccm de  $NH_3$  y una presión de 250 mTorr.

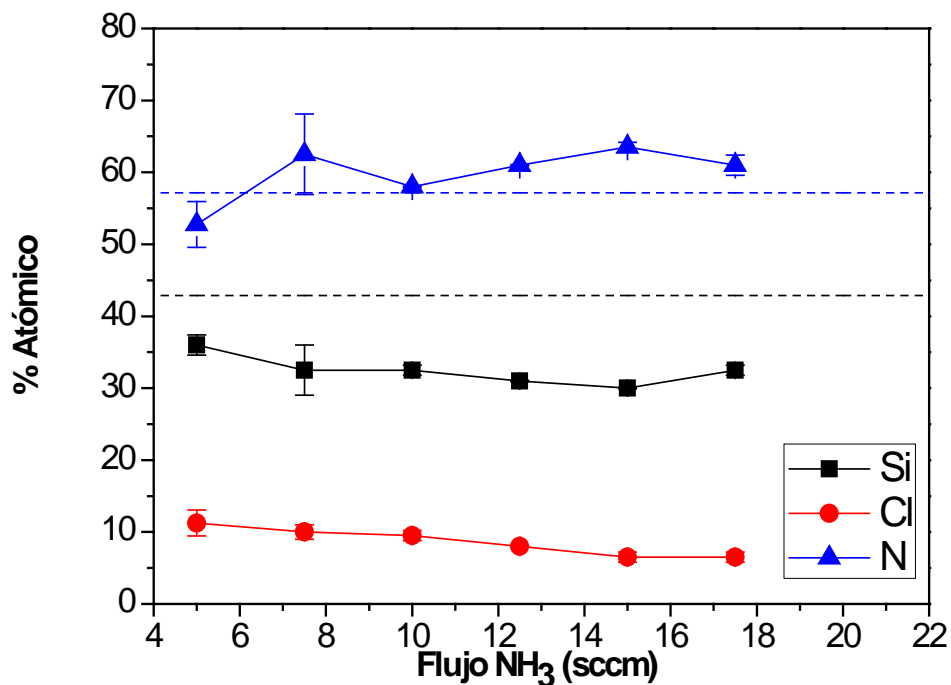
Se pudieron determinar las concentraciones atómicas de silicio (Si), nitrógeno (N) y cloro (Cl). En la tabla 8 se pueden observar los valores de los porcentajes atómicos obtenidos para las películas depositadas con 250 mTorr. Asimismo se encuentra la desviación estándar en cada medición de la superficie con respecto al interior de la película.



Flujo NH <sub>3</sub> (sccm)	Si (%)	Desv. Est. Si (%)	Cl (%)	Desv. Est. Cl (%)	N (%)	Desv. Est. N (%)	Razón Si/N
5	36.0	1.4	11.2	1.8	52.7	3.2	0.68
7.5	32.5	3.5	10.0	1.0	62.5	5.6	0.52
10	32.5	0.7	9.5	0.7	58.0	0.1	0.56
12.5	31.0	0.1	8.0	0.1	61.0	0.1	0.51
15	30.0	0.1	6.5	0.7	63.5	0.7	0.47
17.5	32.5	0.7	6.5	0.7	61.0	1.4	0.53

**Tabla 8.** Valores de los porcentajes atómicos obtenidos a partir de los espectros RBS simulados para cada depósito realizado con 250 mTorr.

En la figura 41 se muestra la variación de los porcentajes atómicos en función del flujo de amoníaco. Se puede observar que a mayores flujos de NH<sub>3</sub> el porcentaje de Cl tiende a disminuir, al igual que el Si (aunque la tendencia no es tan clara como en el caso del Cl). También se observa que existe cierta tendencia del N a aumentar.



**Figura 40.** Porcentajes atómicos obtenidos por RBS para las películas depositadas con 250 mTorr.

Las líneas punteadas representan las cantidades estequiométricas de los átomos de Si y N. Se puede observar que los porcentajes atómicos obtenidos experimentalmente del Si se encuentran por debajo de la línea del valor estequiométrico, lo que significa que las películas están pobres en Si. Con respecto a los valores de los porcentajes atómicos de N, se puede observar que la tendencia está por encima de valor del N estequiométrico, lo cual indica que las películas están ricas en N. Las barras de error ayudan a indicar que la composición de la superficie con respecto al interior de la película es diferente.

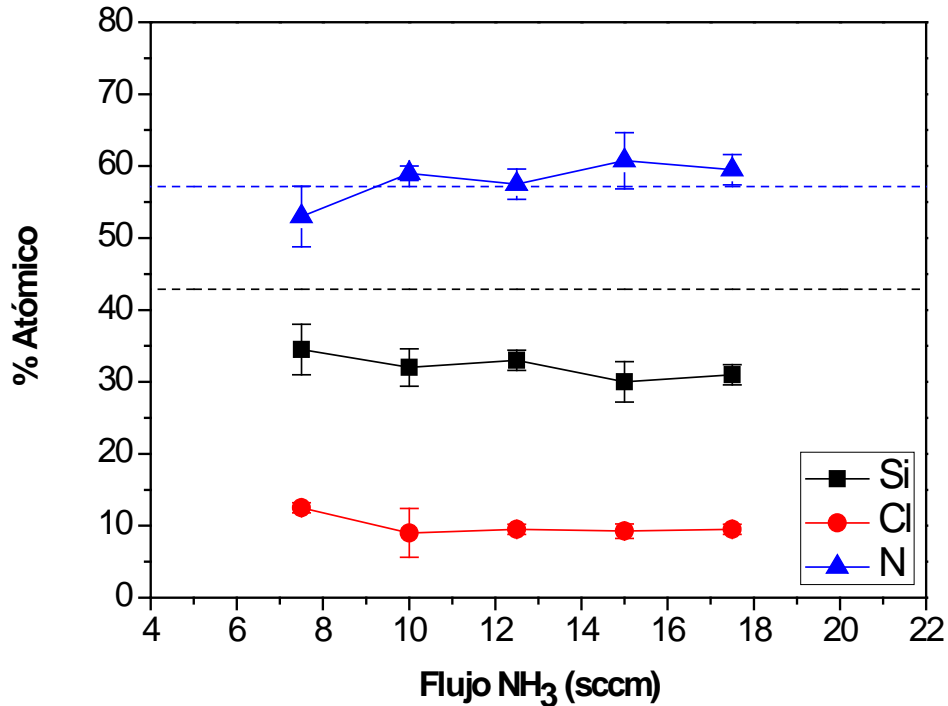
En la tabla 9, se observan los valores de los porcentajes atómicos de las películas depositadas con 500 mTorr, obtenidos a partir de la simulación de los espectros de RBS correspondientes.

Flujo NH <sub>3</sub> (sccm)	Si (%)	Desv. Est. Si (%)	Cl (%)	Desv. Est. Cl (%)	N (%)	Desv. Est. N (%)	Si/N
5 <sup>22</sup>	---	---	---	---	---	---	---
7.5	34.5	3.5	12.5	0.7	53.0	4.2	0.65
10	32.0	2.6	9.0	3.4	59.0	1.0	0.54
12.5	33.0	1.4	9.5	0.7	57.5	2.1	0.57
15	30.0	2.8	9.3	1.0	60.8	3.9	0.49
17.5	31.0	1.4	9.5	0.7	59.5	2.1	0.52

**Tabla 9.** Valores de los porcentajes atómicos obtenidos a partir de los espectros RBS simulados para cada depósito realizado con 500 mTorr.

En la figura 42 se muestra la variación de los porcentajes atómicos en función del flujo de NH<sub>3</sub> para las muestras depositadas con 500 mTorr de presión. Se puede observar que la tendencia es prácticamente la misma en estas películas comparada con la serie que se depositó con 250 mTorr.

<sup>22</sup> Esta muestra presentó gran porcentaje de oxidación por FTIR, por lo que no se consideró en las mediciones de RBS ni las subsecuentes caracterizaciones, ya que la composición química no es comparable.



**Figura 41.** *Porcentajes atómicos obtenidos por RBS para las películas depositadas con 500 mTorr.*

De los gráficos de las figuras 41 y 42, se puede observar que las barras de error son más grandes en el caso de las películas depositadas con 500 mTorr. Esta información indica que la composición presente en la superficie es diferente a la del interior de la película, lo que indica que ésta es más heterogénea. Es importante destacar dicha información ya que ésta presenta repercusiones en el índice de refracción, las cuales se mencionarán más adelante.

En las tablas 10 y 11 se muestran los valores de los espesores determinados a través de dos métodos, el primero se obtuvo directamente mediante elipsometría de nulidad (descrita en el capítulo 4).

Con la misma técnica se determinó el índice de refracción y posteriormente este valor fue empleado para la determinación del espesor de la película por medio de un algoritmo que realiza el software empleado en la técnica de espectroscopia UV-visible.

Flujo de NH <sub>3</sub> (sccm)	Espesor calculado por UV-visible (nm)	Espesor medido por elipsometría (nm)	N	Error (%)
5	386	377	1.73	2.4
7.5	537	521	1.76	3.0
10	498	491	1.75	1.4
12.5	614	608	1.70	1.0
15	612	662	1.66	7.5
17.5	750	757	1.63	0.9

**Tabla 100.** *Espesores de las películas depositadas con 250 mTorr*

Flujo de NH <sub>3</sub> (sccm)	Espesor calculado por UV-visible (nm)	Espesor medido por elipsometría (nm)	N	Error (%)
5	454	509	1.78	10.8
7.5	537	539	1.77	0.3
10	731	741	1.76	1.34
12.5	603	538	1.75	12.1
15	741	721	1.72	2.8
17.5	711	720	1.70	1.3

**Tabla 111.** *Espesores de las películas depositadas con 500 mTorr*

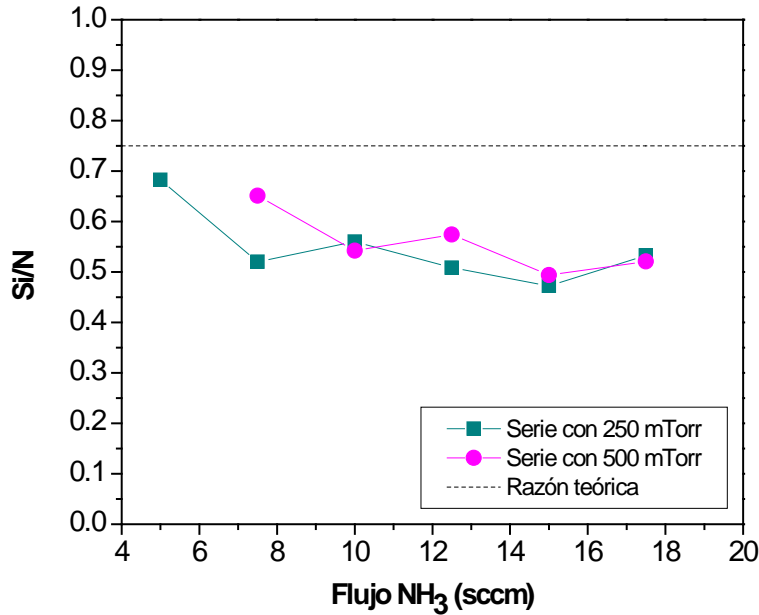
Los valores de estas tablas nos dan una idea de lo compacto que se encuentran las películas. Como se puede observar, las películas que fueron depositadas con 250 mTorr presentan cierta tendencia a ser más compactas que las películas depositadas con 500 mTorr, con excepción de algunas muestras. A pesar de estos valores, dicha tendencia suena consistente con lo planteado teóricamente al variar la presión de trabajo. Este parámetro es importante a considerar en los procesos de oxidación, el cual se explicará más adelante.

En general, hay una buena concordancia entre los valores de los espesores obtenidos. Sin embargo, se puede ver claramente que existen algunos casos donde se puede observar cierta discrepancia en los valores de los espesores calculados por la técnica de UV-visible y el espesor medido por elipsometría de nulidad. Esto puede deberse a la heterogeneidad en la composición de las películas lo cual afecta de igual manera al índice de refracción, ya que al existir una mayor cantidad de componentes diferentes se realiza un promedio de todos los valores de índice de refracción, éstos factores se discuten con mayor detalle en la sección 3.3. Otra explicación posible es que la medición de elipsometría se

realiza sobre un sustrato de silicio colocado junto a un sustrato de cuarzo (para la medición por transmitancia) al momento del proceso de PECVD. Esto puede dar lugar a efectos de “sombra” durante el proceso de depósito lo cual puede inducir diferencias en el espesor de las películas depositadas sobre silicio y sobre cuarzo.

Dado que la composición de las películas se ve favorecida en N, se pensaría en primera instancia que no se formarían nc-Si. Sin embargo, gracias a las imágenes obtenidas por TEM y discutidas en la sección 5.1 se puede confirmar la formación de nc-Si en la matriz amorfa. Dicha formación se puede explicar de la siguiente manera: los enlaces Si-H de la superficie donde está creciendo la película se pueden romper por el bombardeo de hidrógeno atómico proveniente del plasma [66]. Ésto promueve la inserción de los grupos silileno para poder formar los enlaces Si-Si, lo cual representa centros de nucleación para los nc-Si. En la sección 3.7 se menciona que uno de los productos que se generan dentro del conjunto de reacciones es el  $\text{SiCl}_2$ . Éste tipo de especie contribuye a la cristalinidad de la película y también ayuda a que la distribución que presenten dichos nanocristales sea al azar [88], dicha aleatoriedad se puede observar en las micrografías tomadas por TEM.

Otro subproducto es el HCl, cuya extracción de la superficie involucra una reacción exotérmica que produce un calentamiento local que puede ayudar a la cristalización [66]. La formación de HCl se lleva a cabo por la incorporación a la superficie de precursores metaesbales altamente reactivos de  $\text{SiCl}_x\text{H}_y$  que chocan con el hidrógeno atómico presente en el plasma. Dado a que estos parámetros determinan el grado de cristalinidad de los nc-Si, se puede observar que en el caso de las películas depositadas con 500 mTorr éste efecto se encuentra más marcado, lo que sugiere que la abundancia relativa de hidrógeno atómico es mayor en estas películas y logró crear más centros de nucleación en la superficie logrando romper los enlaces Si-Si y Si-H, con respecto a enlaces más estables como son los de Si-N y Si-Cl [66]. Por lo tanto, al aumentar la presencia de centros de nucleación, los nc-Si adyacentes se aglomeraron durante el crecimiento de la película.



**Figura 42.** Relación de Si/N en función del flujo de amoníaco.

Para poder observar la tendencia de la variación en estequiometría, se graficó la razón Si/N en función de flujo de NH<sub>3</sub> de las dos series. En la figura 43, la línea punteada corresponde al nitruro de silicio estequiométrico, es decir, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Lo que se puede observar de este gráfico es que a mayores valores de flujo de NH<sub>3</sub> las películas se alejan más del valor estequiométrico por lo que quedaron más pobres en silicio. Se puede considerar que el bajo contenido de silicio se debe principalmente al bajo flujo de SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durante el depósito (véase tabla 6) con respecto al flujo de NH<sub>3</sub> y los gases de dilución.

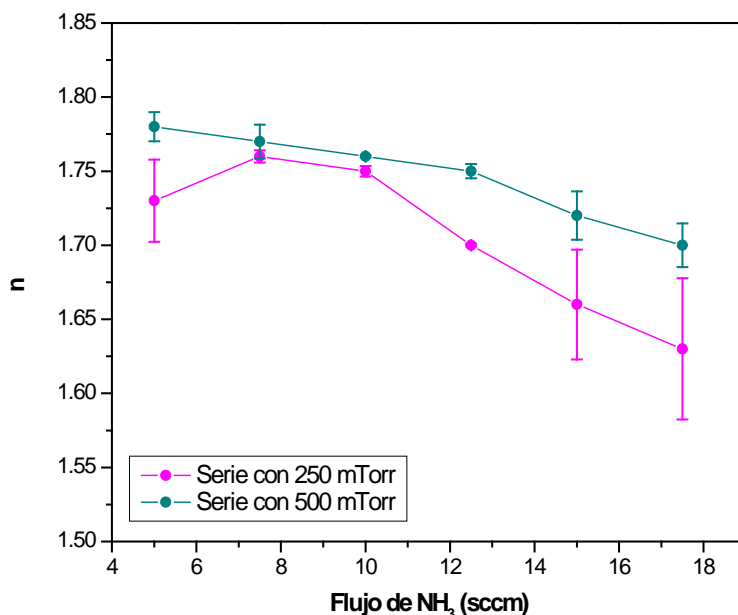
Anteriormente, se mencionaron las condiciones en las cuales el amoníaco o el diclorosilano actúan como reactivo limitante. Bajo estas condiciones se espera que la cantidad presente de nitrógeno sea mucho mayor ya que el reactivo limitante es el diclorosilano. La figura 43 también puede proporcionar la idea de que la cantidad de hidrógeno incorporado en la película tiende a aumentar, ya que se observa que las películas se alejan de la estequiometría ideal del compuesto. Las reacciones que favorecen el enriquecimiento de las películas en nitrógeno son las que forman los enlaces N-H y Si-N. Sin embargo, los enlaces N-H presentan una energía de enlace mucho mayor que los enlaces Si-H (véase tabla 5), por lo que estos últimos pueden romperse con mayor facilidad para formar los nc-Si. No

obstante, al romperse los enlaces Si-H para formar los nc-Si, este silicio ya no se encuentra “disponible” para la formación de los enlaces Si-N de la matriz por lo que la proporción necesaria para que el compuesto presente la estequiometría disminuye. Dicho comportamiento se puede ver con mayor claridad en los espectros de FTIR presentados más adelante.

En la figura 44 se muestra la variación del índice de refracción conforme se varió el flujo de amoníaco de las películas depositadas con 250 y 500 mTorr, respectivamente. De los gráficos se puede observar cierta tendencia decreciente con excepción del punto correspondiente a la muestra depositada con 5 sccm y 250 mTorr. El índice de refracción es afectado por la heterogeneidad de los componentes presentes en la película, es decir, aparte de nitruro de silicio y nanocúmulos de silicio, se espera la presencia de poros producidos por aglomeraciones de enlaces N-H, principalmente. Al realizar el promedio de los diferentes índices de refracción reportados en la literatura de estos compuestos, el índice de refracción total obtenido para la película es menor al esperado de una película compacta de nitruro de silicio estequiométrico (donde el índice de refracción es 2). Con estos resultados se puede afirmar que las películas depositadas con 500 mTorr presentan una mayor uniformidad en su composición, lo cual se vio reflejado en su índice de refracción comparado con las películas depositadas con 250 mTorr.

Anteriormente se ha mencionado que el propósito de incrustar nanocúmulos de silicio en las películas de SiNx es para lograr darle la función extra de convertidor del espectro solar sin alterar sus funciones como capa anti-reflejante, por lo que es importante conocer cómo se ve afectado el índice de refracción de las películas.

Cabe aclarar que estos resultados corresponden a las películas recién depositadas, ya que el índice de refracción disminuye al oxidarse el material.



**Figura 43.** Variación del índice de refracción en función del flujo de amoníaco de las películas depositadas.

Al contar con un análisis cuantitativo de los átomos presentes en las películas depositadas, mediante la técnica de FTIR se pueden determinar las maneras en las que podemos encontrar enlazados estos átomos. La asignación de las bandas correspondientes a los diferentes modos de vibración de las moléculas presentes en las películas se llevó a cabo de acuerdo a los valores reportados en la tabla 7.

Las bandas que aparecen en los espectros de FTIR son debidas a: los enlaces Si-N cuyo modo de estiramiento se encuentra alrededor de  $890\text{ cm}^{-1}$  y que conforman mayoritariamente la película, los enlaces Si-H que podemos apreciar en aproximadamente  $2000\text{ cm}^{-1}$  en su modo de estiramiento y los enlaces N-H que aparecen por  $1200\text{ cm}^{-1}$  y  $3360\text{ cm}^{-1}$  en sus modos de estiramiento y doblamiento, respectivamente. Se puede observar que la intensidad de estas bandas varía entre los espectros de las figuras 45 y 46. Difícilmente se logra observar el modo de respiración del enlace Si-Si en los espectros de dichas figuras (que aparece en  $470\text{ cm}^{-1}$ ). Esta banda no logra diferenciarse con precisión, debido a que en esta zona se encuentra el límite de sensibilidad del detector. La banda que aparece cerca de  $2400\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la molécula de  $\text{CO}_2$  y surge debido a que la obtención de los espectros de las películas se realizó en aire (recordando que el  $\text{CO}_2$  es una molécula que se presenta en el medio ambiente de manera natural).



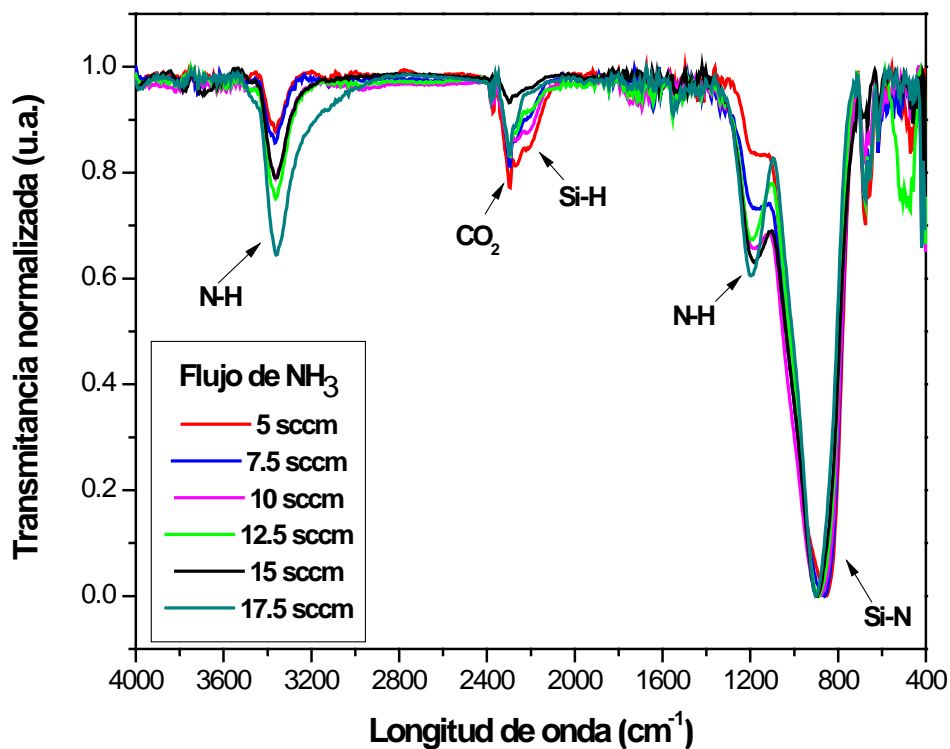


Figura 44. Espectros FTIR de las películas depositadas con una presión de trabajo de 250 mTorr.

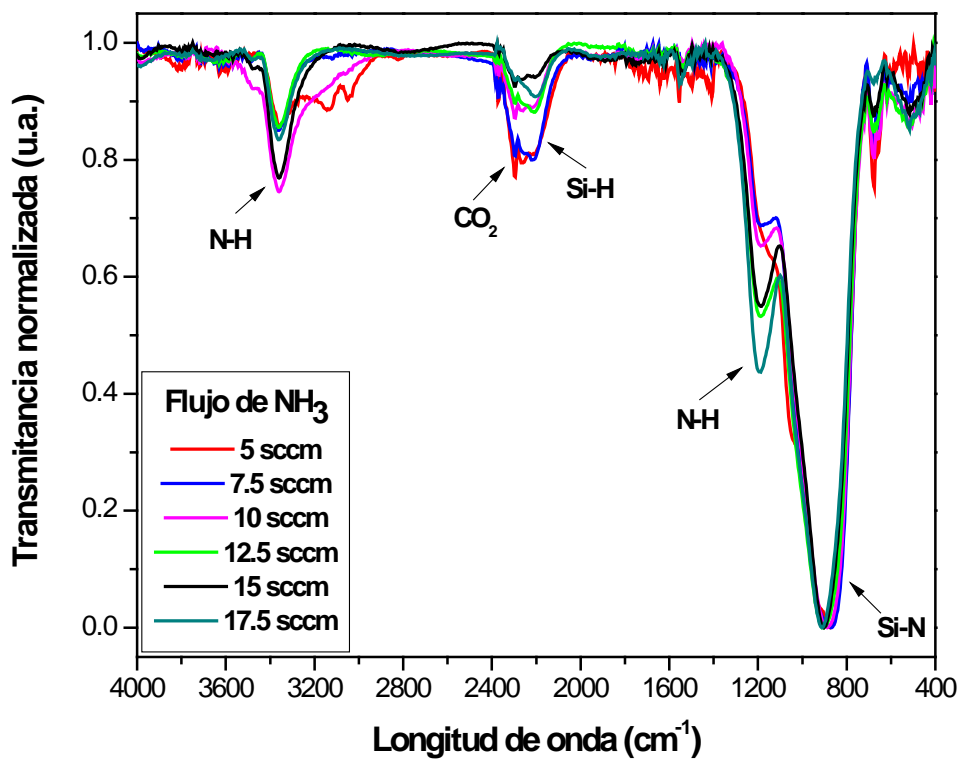


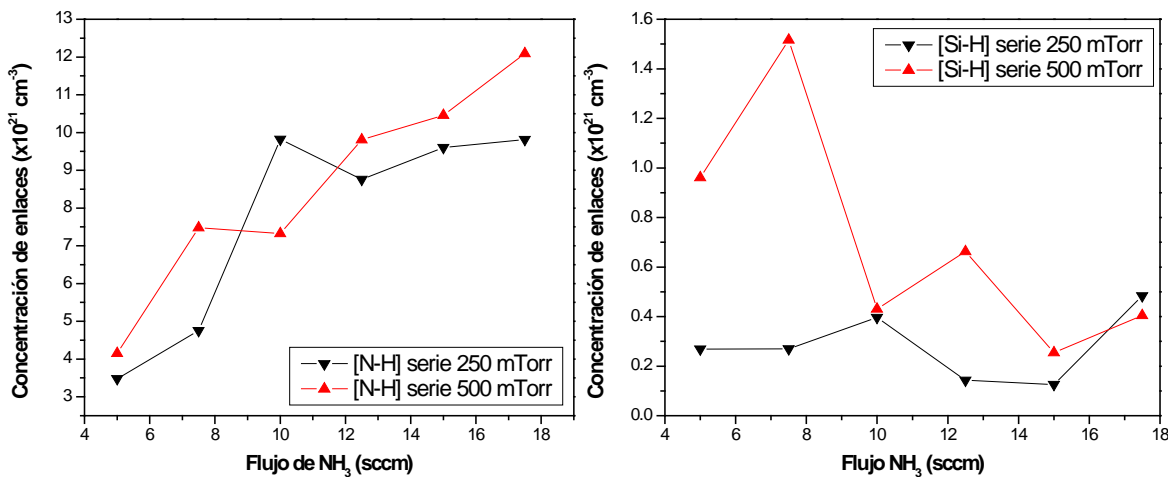
Figura 45. Espectros FTIR de las películas depositadas con una presión de trabajo de 500 mTorr.

En las figuras 45 y 46 se observa con mayor claridad la abundancia que presenta el hidrógeno en la composición de las películas, por lo que se decidió determinar la concentración de los enlaces Si-H y N-H. Dichos cálculos se realizan mediante las siguientes ecuaciones [89]:

$$[Si - H] = \frac{2.303}{d} K_1 \int A(\omega) d\omega \quad \text{Ec. 24}$$

$$[N - H] = \frac{2.303}{d} K_2 \int A(\omega) d\omega \quad \text{Ec. 25}$$

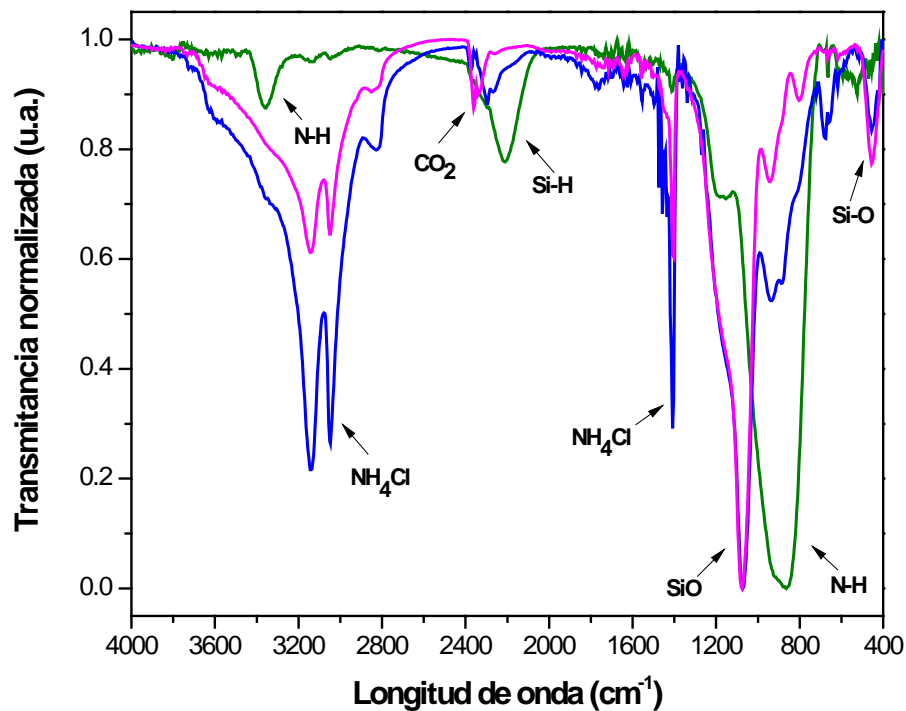
donde, [Si-H] y [N-H] son las concentraciones correspondientes,  $A(\omega)$  es la absorbancia de cada banda en función de la longitud de onda  $\omega$ ,  $d$  es el espesor de la película en cm, y  $K_1$  y  $K_2$ , son constantes cuyos valores son:  $K_1 (2150 \text{ cm}^{-1}) = 7.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$  y  $K_2 (3350 \text{ cm}^{-1}) = 8.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$  [89].



**Figura 46.** Concentración de enlaces [Si-H] y [N-H] de las películas depositadas con 250 y 500 mTorr.

Como se puede observar en la figura 47, las películas depositadas con 500 mTorr presentan mayor cantidad de enlaces [N-H] y [Si-H]. No obstante, se puede observar que en las dos series de trabajo la concentración de enlaces [N-H] es mucho mayor que la concentración de enlaces [Si-H] lo cual tiene cierta lógica ya que los enlaces Si-H son atacados por grupos silileno para la formación de los nc-Si. Por lo tanto, mediante estas observaciones se puede decir que claramente las películas depositadas con 500 mTorr presentan una mayor cantidad de hidrógeno en su composición. Sin embargo, la consecuencia que presenta el alto contenido de hidrógeno en las películas es la degradación de sus propiedades

optoelectrónicas debido a su efusión y una posterior falla en los dispositivos que lo contienen [5].



**Figura 47.** Espectro FTIR de la evolución de la película oxidada con un flujo de amoníaco de 5 sccm depositada con una presión de trabajo de 500 mTorr.

Otra consecuencia de una excesiva incorporación de hidrógeno es que las películas tienden a oxidarse al interactuar con la humedad del ambiente. Esto es; las moléculas de agua que se encuentran en el medio ambiente son responsables de la oxidación ya que rompen los enlaces  $\text{-Si-N-Si-}$  y  $\text{-Si-N-H}$  para formar enlaces termodinámicamente más estables  $\text{-Si-O-Si-}$  y  $\text{-Si-O-H}$  (observar tabla 10) [60]. Como se mencionó en la sección 3.8, el proceso de oxidación puede favorecerse por los enlaces sueltos que quedan en la película debido al impacto que presentan el H y el Ar contra ésta, y que no quedan pasivados.

En las películas depositadas con 500 mTorr se observa que la presencia de enlaces N-H es mucho mayor que las películas depositadas con 250 mTorr. Este gran contenido de hidrógeno promueve la oxidación de la película, dicha degradación ocurre porque las películas al encontrarse más porosas permiten de mejor manera el paso del vapor de agua al interior de la película, lo cual favorece

el proceso de oxidación como se observa en la figura 48. Como se mencionó en los resultados de RBS la presencia de cloro también contribuye con la inestabilidad química de la película. A mayor cantidad de cloro incorporado en las películas las reacciones de hidrólisis que extraen el cloro en forma de HCl dejan incorporado oxígeno en su lugar lo cual contribuye de mayor manera con el proceso de oxidación. La película depositada con 5 sccm de amoníaco a 500 mTorr, presentó dicho comportamiento que evidenció la oxidación inmediata de la muestra.

<b>Enlace</b>	<b>Energía de enlace (kJ/mol)</b>
-Si-N	335
-Si-O	368
-N-H	390
-O-H	463

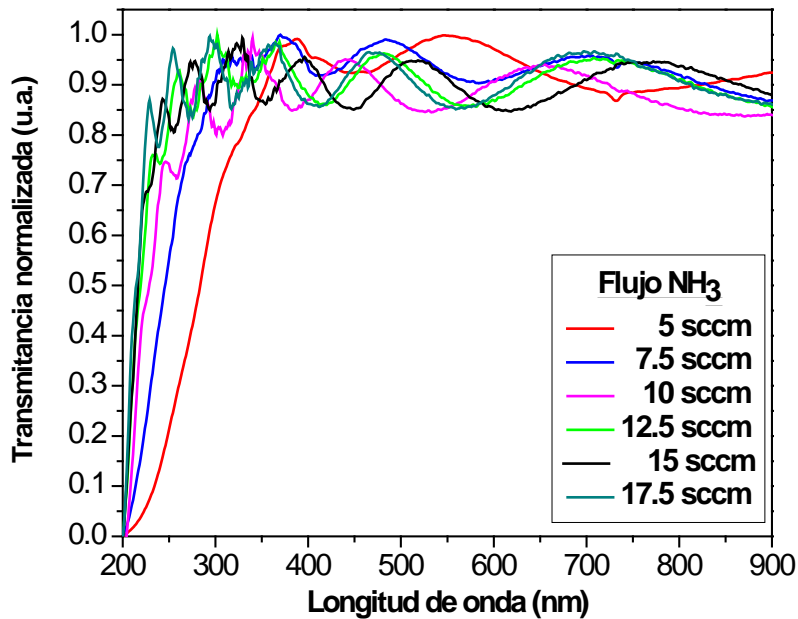
**Tabla 122.** *Energías de enlace para los enlaces involucrados en el proceso de oxidación de las películas.*

### **3.3 Caracterización óptica**

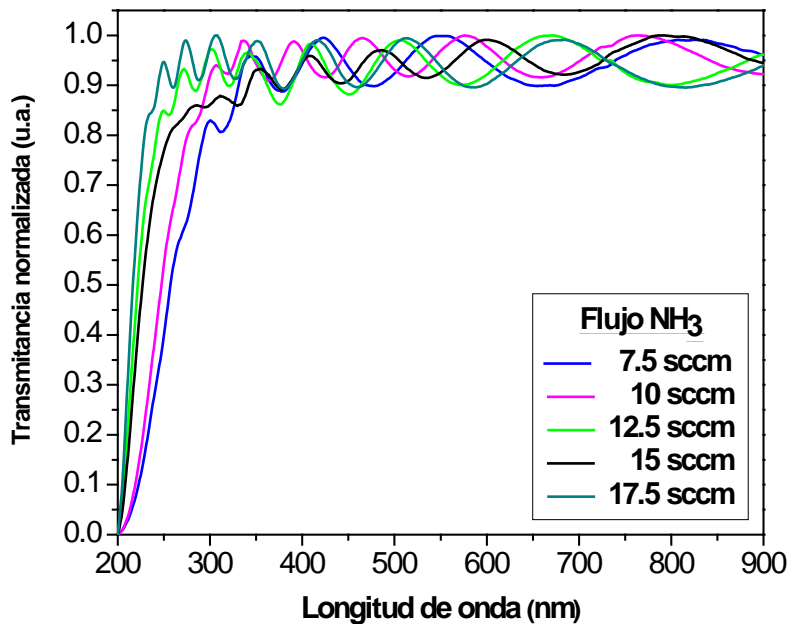
A lo largo de este trabajo se han mencionado las características ópticas que pueden presentar los nc-Si inmersos en una matriz amorfa como lo es el nitruro de silicio. En las secciones 5.1 y 5.2 se ha explicado cómo se lleva a cabo la formación de dichos nc-Si. En esta sección se verá el estudio de las propiedades ópticas que conllevan al efecto de confinamiento cuántico que pueden presentar dichas nanoestructuras. Para poder aplicar estos materiales como convertidores de frecuencia en celdas solares, es importante tener un control en cuanto a la absorción y emisión que están provocando los nc-Si.

Como se trató en la sección 3.5 de este trabajo, el fenómeno de confinamiento cuántico tiene una analogía directa con la formación de un pozo de potencial de la teoría de la mecánica cuántica. El pozo de potencial estaría formado por las “barreras” de la matriz de nitruro de silicio (con brecha de energía ~4-5 eV) que confinan a las nanoestructuras de silicio (con brecha de energía ~1 eV). Con esta analogía, podemos decir que el borde de la banda de absorción estará determinado por el exceso de silicio en la película y, en consecuencia, con el

tamaño de las nanoestructuras, ya que la separación de niveles en el pozo de potencial es proporcional a  $1/L^2$  donde L es el ancho del pozo unidimensional.



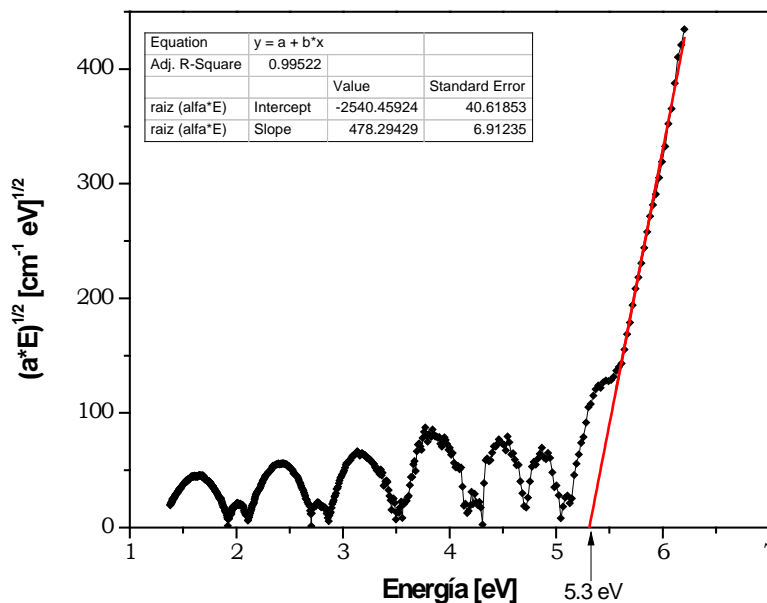
**Figura 48.** Espectros UV-visible de las películas depositadas con una presión de trabajo de 250 mTorr.



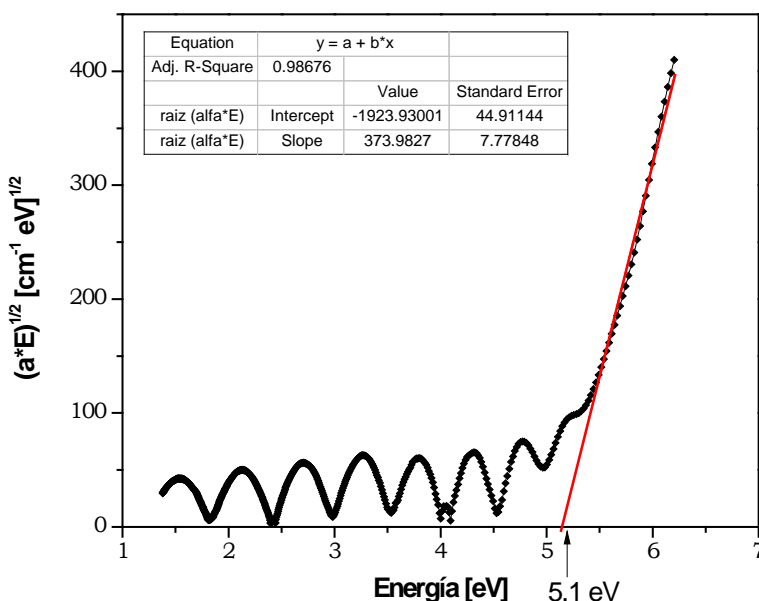
**Figura 49.** Espectros UV-visible de las películas depositadas con una presión de trabajo de 500 mTorr.

En la figura 49 podemos observar los espectros de UV-visible de las películas depositadas con 250 mTorr, y en la figura 50 los espectros de las películas

depositadas con 500 mTorr. Lo que se observa en las figuras es que el borde de absorción se desplaza a menores longitudes de onda al incrementarse el flujo de amoniac. Este comportamiento es consistente con el modelo descrito anteriormente de confinamiento cuántico en los nc-Si.

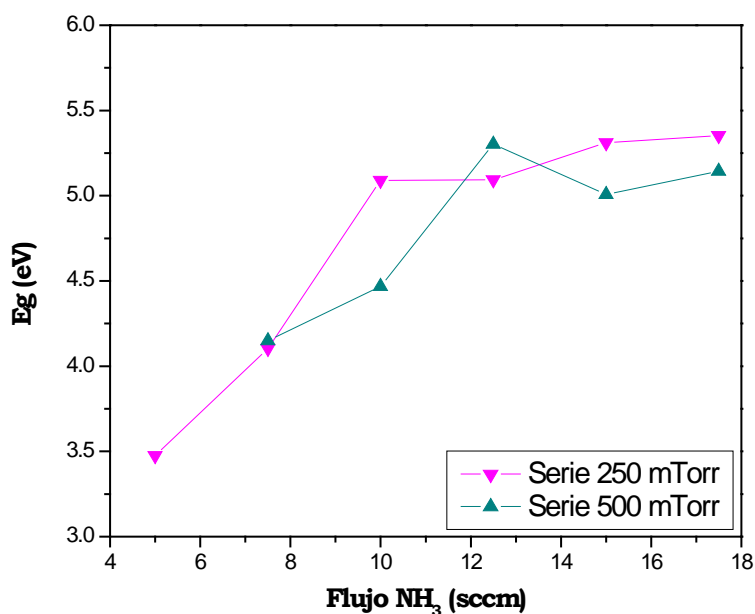


**Figura 50.** Ejemplo de obtención del gap mediante el análisis de Tauc para la muestra de 15 sccm con 250 mTorr.



**Figura 51.** Ejemplo de obtención del gap mediante el análisis de Tauc para la muestra de 17.5 sccm con 500 mTorr.

Para conocer el gap de las películas depositadas se trataron los datos mediante el modelo de Tauc. Las figuras 51 y 52 ejemplifican la manera en la que se llevó a cabo el ajuste lineal en la zona de alta absorción para los espectros UV-visibles de las películas depositadas y en la figura 53 se muestran los gráficos que presentan los valores de las energías del gap en función del flujo de  $\text{NH}_3$  de las películas depositadas.



**Figura 52.** Variación del gap en función del flujo de  $\text{NH}_3$ .

La información que se puede obtener de los espectros de la figura 53 es que se observa como el valor del band gap óptico<sup>23</sup> de la película tiende a aumentar al incrementarse el flujo de  $\text{NH}_3$ . Ésto está relacionado con lo reportado en la sección 5.2, el gran contenido de N genera que el gap aumente (de manera apreciable primero y luego prácticamente asintótica), ya que de acuerdo a lo observado en la figura 43, las películas tienden a alejarse de la estequiometría.

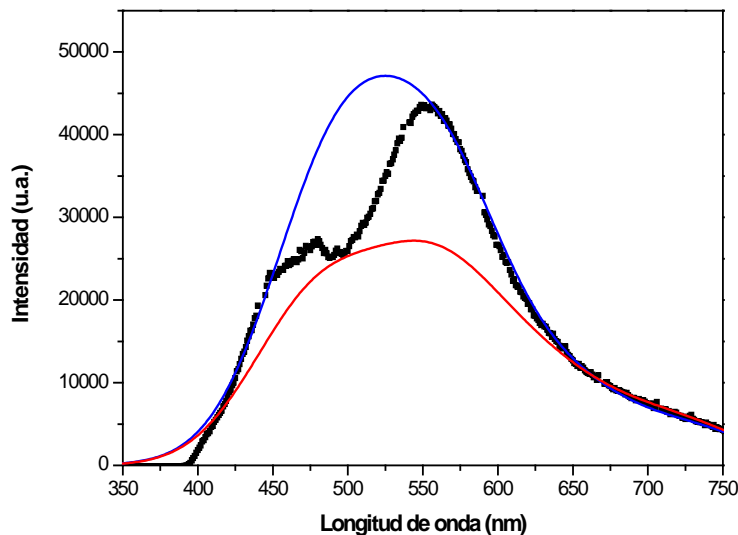
Conforme aumentan los flujos de amoníaco empleados, la cantidad de nc-Si disminuye (en la sección 5.2 se discutió con mayor detalle esta situación) y la influencia que presentan en la medición UV-visible es menor. La técnica de espectroscopia por UV-visible se caracteriza por ser de carácter macroscópico,

<sup>23</sup> El valor de este gap se debe a que tenemos una matriz de nitruro de silicio ( $E_g \sim 5$  eV) y nc-Si ( $E_g \sim 1$  eV), por lo que el valor esperado será menor o equivalente al gap de la matriz.

por lo que esta técnica nos proporcionará información principalmente al gap de la matriz, al ser éste el elemento más abundante.

Los espectros obtenidos por la técnica de fotoluminiscencia fueron tratados con el programa de Fityk para realizar un análisis por deconvolución<sup>24</sup> y con esto minimizar los efectos de interferencia debida al espesor de la película. Estos efectos son análogos a la formación de crestas y valles en los espectros de UV-visible y también se presentan en la fotoluminiscencia.

Haciendo el análisis de deconvolución se puede apreciar mejor el corrimiento del espectro de fotoluminiscencia que de otra manera queda enmascarado por el efecto de interferencia. De las deconvoluciones realizadas a los espectros, se eligieron las curvas ajustadas por la parte inferior, ya que estos espectros abarcan la mayor cantidad de valores de la curva obtenida experimentalmente (véase figura 54).



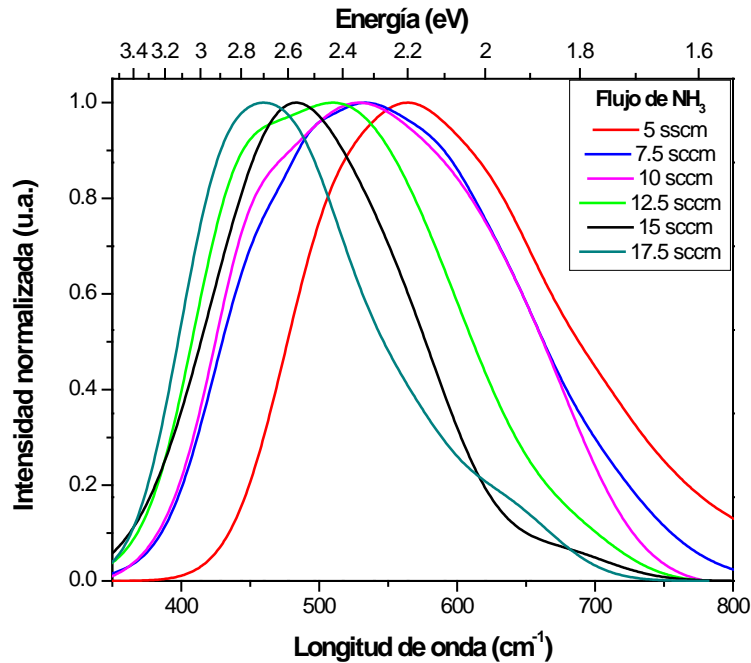
**Figura 53.** Ejemplo de deconvolución para la muestra depositada con 7.5 sccm y 500 mTorr.

En las figuras 55 y 56 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de las películas depositadas con 250 y 500 mTorr, respectivamente. En general, se puede observar que la longitud de onda de emisión se desplazó a menores

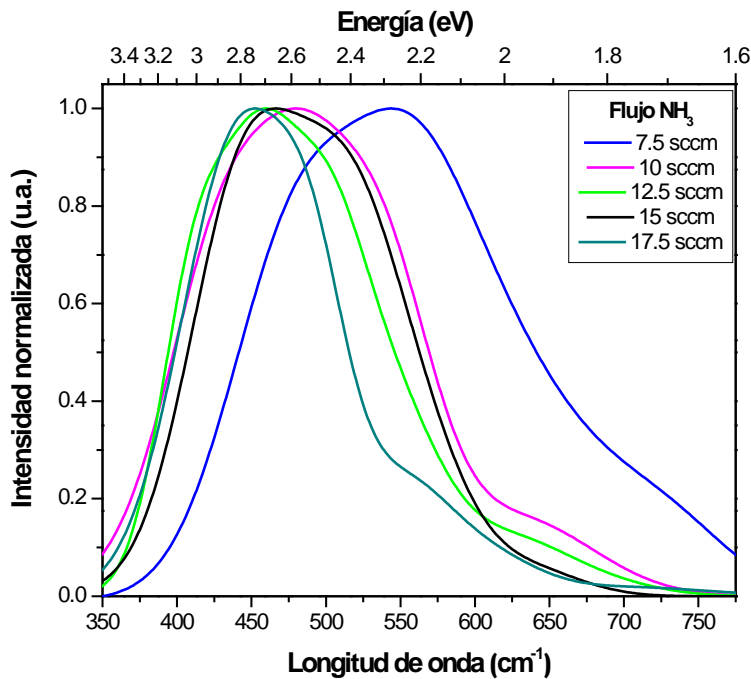
<sup>24</sup> Éste término se refiere a las operaciones matemáticas empleadas en la restauración de señales para recuperar datos que han sido degradados por un proceso físico como el desenfoque o el ruido en un sistema óptico.



longitudes de onda con el incremento del flujo de amoniaco. Gracias a dicha característica se puede asumir que el tamaño de los nc-Si disminuyó al aumentar el flujo de amoniaco, y con base a lo establecido por medio de la teoría cuántica, se puede mencionar que existe una relación entre estos dos parámetros, donde la energía de emisión varía de acuerdo al tamaño de las nanoestructuras.



**Figura 54.** Espectro de las deconvoluciones de la serie depositada con 250mTorr.



**Figura 55.** Espectro de las deconvoluciones de la serie depositada con 500mTorr.

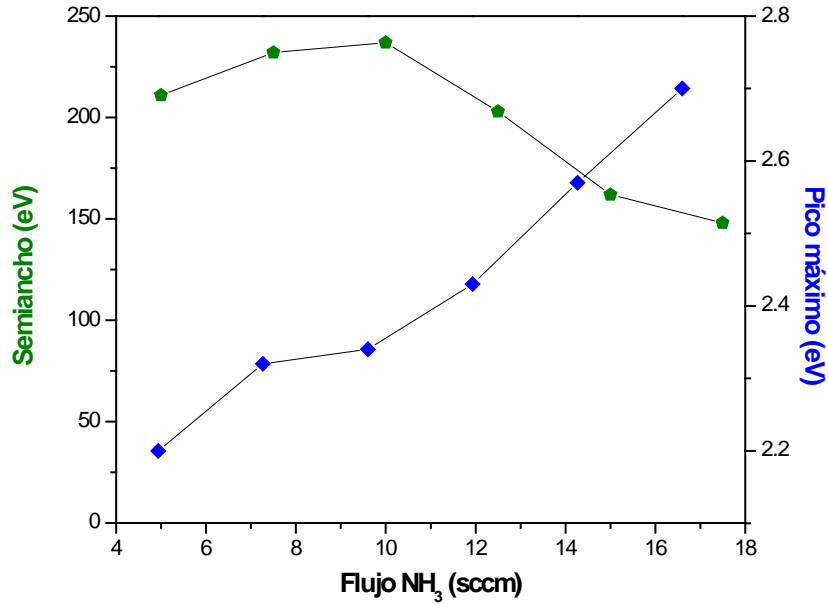
Como se mencionó anteriormente no se puede atribuir que la fotoluminiscencia se deba sólo al efecto de confinamiento cuántico, también son necesarios considerar otros factores que contribuyen a un cambio en la fotoluminiscencia.

Las diferentes interpretaciones que se han reportado en la literatura [51, 52] indican que a medida que incrementa el contenido de N en el material; incrementa el gap del material ya que el material tiende al  $\text{Si}_3\text{N}_4$  estequiométrico, lo cual provoca que el máximo del pico de fotoluminiscencia se desplace hacia las longitudes de onda del color azul. Un mayor contenido de silicio introduce niveles cercanos a los bordes de movilidad del nitruro de silicio amorfo.

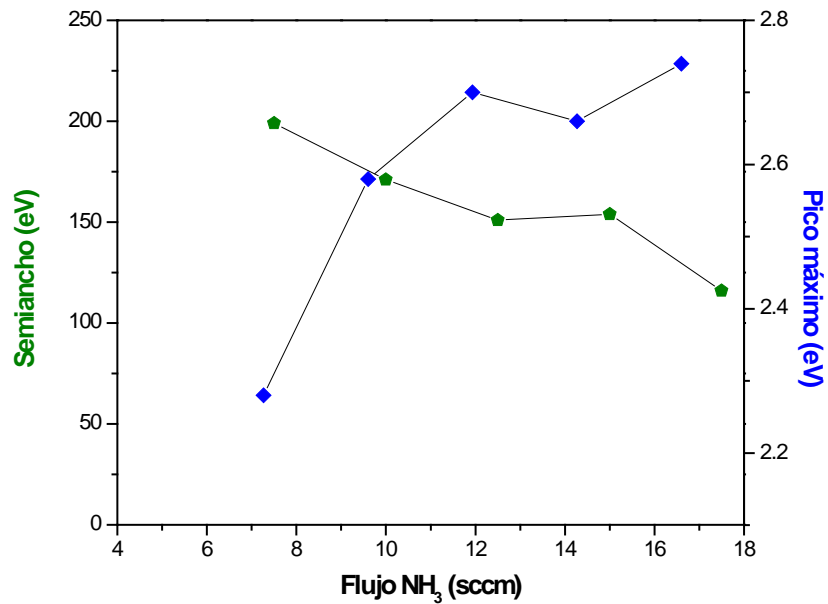
Ésto tiene como consecuencia que el “ensanchamiento” de la cola de banda sea mayor y que existan transiciones permitidas entre estados con menor separación energética (corrimiento hacia el rojo en la fotoluminiscencia).

En la figura 57 se muestra el gráfico correspondiente a los máximos de los picos y los semianchos de los espectros de la figura 55 en función del flujo de  $\text{NH}_3$  para la serie depositada con 250 mTorr, mientras que en la figura 58 se muestran los gráficos correspondientes a los máximos y los semianchos de los espectros de la figura 56.

Hay que dejar en claro que la energía del pico de fotoluminiscencia corresponde al “gap óptico” de los nc-Si, ya que la matriz tiene un gap mayor como se observó por UV-visible.



**Figura 56.** Pico máximo de fotoluminiscencia correspondiente al gap promedio de los *nc-Si* y semianchos de los espectros de PL en función del flujo de NH<sub>3</sub> con 250 mTorr.



**Figura 57.** Pico máximo de fotoluminiscencia correspondiente al gap promedio de los *nc-Si* y semianchos de los espectros de PL en función del flujo de NH<sub>3</sub> con 500 mTorr.

Relacionando los gráficos de las figuras 57 y 58, se pueden realizar las siguientes observaciones:

- A menores flujos de amoniaco los nc-Si inmersos en la matriz presentan el gap con menor valor de energía, lo cual implica que el tamaño de estos nanocúmulos es muy grande y por tanto el efecto de confinamiento cuántico es menor. La gráfica correspondiente al semiancho de los espectros de PL, va relacionada con la distribución de tamaños de nc-Si presentes en la película, es decir, mientras más heterogénea sea la distribución de tamaños, mayor será el ancho de la curva de fotoluminiscencia.
- Conforme se va aumentando el flujo de amoniaco el gap de los nc-Si va aumentando de manera prácticamente lineal. En el caso de los gráficos para la serie de 250 mTorr las muestras correspondientes a los flujos de 7.5 sccm y 10 sccm se salen de esta tendencia, estas muestras presentan valores de gap muy cercanos entre ellos, sin embargo se puede observar que el semiancho más grande corresponde a la muestra de 10 sccm, lo cual indica que dicha película contiene una gran distribución de tamaño de los nanocúmulos. Para constatar esto se puede observar la figura correspondiente a las micrografías tomadas por TEM). En el caso de las películas depositadas con 500 mTorr se observa que la película depositada con 15 sccm hay una disminución del gap (debido a que los nc-Si son de mayor tamaño comparado con las películas de 17.5 sccm, donde se observa que efectivamente el tamaño disminuye lo cual implica un mayor efecto de confinamiento cuántico y su distribución de tamaños indica que estos nanocúmulos se encuentran más dispersos en la matriz).
- Continuando con la observación de los gráficos, se puede ver que al aumentar el gap de los nc-Si (que de acuerdo a lo establecido a la teoría, implica un mayor efecto de confinamiento cuántico y, por lo tanto, el tamaño de los nanocúmulos es menor) comienza a disminuir considerablemente la distribución de tamaños de los nc-Si, implicando que estos nanocúmulos al ser más pequeños se encuentran más dispersos en la matriz, pero con un

tamaño más uniforme. Esto se traduce en un menor ancho del espectro de fotoluminiscencia y un corrimiento del pico al azul.

Este trabajo pretende mostrar las propiedades que requieren las películas depositadas mediante la técnica de PECVD para ser empleadas en los dispositivos fotovoltaicos y así lograr mejorar la eficiencia de los mismos. Como se ha mencionado a lo largo de dicho trabajo, las condiciones que permiten considerar una película apta para esta aplicación son las siguientes:

- i. Absorber longitudes de onda correspondiente a la zona del ultravioleta del espectro electromagnético, es decir, absorber longitudes que caen en el intervalo de 350-450 nm.
- ii. Lograr transformar la radiación absorbida a longitudes de onda de 500-1000 nm, es decir, que la película logre emitir en la zona del espectro visible.
- iii. Tienen que presentar un índice de refracción alto, con la finalidad de no alterar su función principal como “capa antirreflejante”.
- iv. Presentar estabilidad química, lo cual evitará los procesos de oxidación que puedan afectar las propiedades ópticas de las películas.

Se puede observar que las dos series de películas depositadas cumplen de alguna manera con todas las condiciones mencionadas. Sin embargo, las películas de 250 mTorr resultaron ser más compactas lo cual garantiza una mayor estabilidad química comparado con las películas depositadas con 500 mTorr. De las dos series se puede ver que los depósitos realizados con bajos flujos de amoníaco garantizan los puntos i, ii y iii. No obstante, se observa que los índices de refracción presentan semejanzas, sin embargo, las películas depositadas con 500 mTorr presentan índices un poco más elevados lo cual favorece el efecto de confinamiento cuántico que se estudió.

Por lo tanto, las mejores películas son aquellas que se depositan con bajos flujos de amoníaco y mayor presión de trabajo.

---

## 6. CONCLUSIONES

---

Las películas delgadas de nitruro de silicio no estequiométrico muestran diferencias en sus propiedades opto-electrónicas al variar el flujo de amoníaco. En este trabajo se variaron dos parámetros, el flujo de amoníaco y la presión de trabajo.

Como se ha mencionado, el plasma aporta la suficiente energía para que todas las reacciones propuestas en la sección 3.7 se lleven a cabo. Sin embargo, debido a las condiciones de trabajo se observó que a pesar de que las películas se encuentran ricas en nitrógeno se logró el crecimiento de nanocúmulos de silicio inmersos en películas delgadas de SiNx.

La formación de las películas de nitruro de silicio no estequiométrico a partir de precursores clorados como el  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  promueve la autogeneración de nanoestructuras de silicio dentro de la película. Cuando usamos un porcentaje mayor del precursor de silicio durante el crecimiento; es decir, bajos flujos de amoníaco, esperamos encontrar un mayor contenido relativo de silicio en la película y nanoestructuras de silicio más grandes, y a mayor flujo de amoníaco esperamos encontrar nanoestructuras más pequeñas. Cuando el proceso de depósito se lleva a cabo a presiones bajas, las películas obtenidas resultan ser más compactas lo cual favorece su estabilidad química ya que los procesos de oxidación que pueden llevarse a cabo se amortiguan. En cambio, cuando se trabaja con condiciones de presión más altas, las películas depositadas quedan más porosas, con la presencia de enlaces que pueden romperse fácilmente al estar la película en contacto con el medio ambiente y promover así que el proceso de oxidación se lleve a cabo de manera más rápida.

La cristalinidad y la formación de dichos nanocúmulos se vieron afectadas por los diferentes productos que se forman en el plasma. Gracias a las micrografías tomadas por TEM se demostró la cristalinidad de estos nanocúmulos por medio del patrón de difracción de rayos X de una de las muestras, mientras que en la

otra debido al tamaño que presentan los nanocúmulos no fue posible demostrar su cristalinidad.

En ambos parámetros, se observa que el borde de la banda de absorción en los espectros de transmitancia UV-visible, se corre a menores longitudes de onda en función de los parámetros de depósito. Los espectros de fotoluminiscencia muestran la misma tendencia, confirmando así que los nanocristales de silicio presentes en las películas presentan fenómenos de confinamiento cuántico.

Se logró demostrar que las películas depositadas con bajos flujos de amoníaco y mayor presión de trabajo, cumplen con la finalidad de ser “capas modificadoras del espectro solar” sin afectar sus propiedades iniciales como “capas antireflejantes” por lo que las películas depositadas con 500 mTorr son mejores candidatas que las películas de 250 mTorr ya que la cristalinidad de los nanocúmulos de silicio se ve un poco más favorecida en las películas depositadas con 500 mTorr.

---

## 7. REFERENCIAS

---

- [1] X. Xu, L. Zhang, L. Huang, Q. He, T. Fan, Z. Yang, Y. Jiang, and Z. Li, "A comparison of structures and properties of SiNx and SiOx films prepared by PECVD," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 1, pp. 99–106, Jan. 2012.
- [2] W. Li, D. R. Mckenzie, W. D. Mcfall, and Q. Zhang, "Effect of sputtering-gas pressure on properties of silicon nitride films produced by helicon plasma sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 384, pp. 46–52, 2001.
- [3] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 10, p. 1046, 1990.
- [4] E. F. Venger, S. I. Kirillova, N. E. Korsunskaya, T. R. Stara, L. Y. Khomenkova, A. V. Sachenko, Y. Goldstein, E. Savir, and J. Jedrzejewski, "Study of the layer-substrate interface in nc-Si-SiO<sub>2</sub>-p-Si structures with silicon quantum dots by the method of temperature dependences of photovoltage," *Semiconductors*, vol. 44, no. 9, pp. 1187–1191, Sep. 2010.
- [5] A. Zelenina, S. A. Dyakov, D. Hiller, S. Gutsch, V. Trouillet, M. Bruns, S. Mirabella, P. Löper, L. López-Conesa, J. López-Vidrier, S. Estradé, F. Peiró, B. Garrido, J. Bläsing, A. Krost, D. M. Zhigunov, and M. Zacharias, "Structural and optical properties of size controlled Si nanocrystals in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix: The nature of photoluminescence peak shift," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 18, p. 184311, 2013.
- [6] S. Li, Y. Rui, Y. Cao, J. Xu, and K. Chen, "Annealing effect on optical and electronic properties of silicon rich amorphous silicon-carbide films," *Front. Optoelectron.*, vol. 5, no. 1, pp. 107–111, Jan. 2012.
- [7] L. V. Mercaldo, P. Delli Veneri, E. M. Esposito, and M. Tucci, "Annealing effects on aSiNx grown by PECVD using different gas mixtures," *Phys. Status Solidi*, vol. 7, no. 3–4, pp. 832–835, 2010.
- [8] R. Chen, D. F. Qi, Y. J. Ruan, S. W. Pan, S. Y. Chen, S. Xie, C. Li, H. K. Lai, and H. D. Sun, "Effect of excimer laser annealing on the silicon nanocrystals embedded in silicon-rich silicon nitride film," *Appl. Phys. A*, vol. 106, pp. 251–255, 2012.
- [9] F. L. Bregolin, M. Behar, U. S. Sias, and E. C. Moreira, "Structural and photoluminescence properties of Si nanoclusters obtained by ion implantation into Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films," *J. Lumin.*, vol. 131, no. 11, pp. 2377–2381, Nov. 2011.



- [10] D. Riabinina, C. Durand, M. Chaker, and F. Rosei, "Photoluminescent silicon nanocrystals synthesized by reactive laser ablation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 7, p. 073105, 2006.
- [11] L. Mangolini, D. Jurbergs, E. Rogojina, and U. Kortshagen, "High efficiency photoluminescence from silicon nanocrystals prepared by plasma synthesis and organic surface passivation," *Phys. Status Solidi*, vol. 3, no. 11, pp. 3975–3978, Dec. 2006.
- [12] X.-J. Liu, J.-J. Zhang, X.-W. Sun, Y.-B. Pan, L.-P. Huang, and C.-Y. Jin, "Growth and properties of silicon nitride films prepared by low pressure chemical vapor deposition using trichlorosilane and ammonia," *Thin Solid Films*, vol. 460, no. 1–2, pp. 72–77, Jul. 2004.
- [13] D. Bodas, A. Kshirsagar, P. Nyaupane, S. P. Duttagupta, and S. A. Gangal, "Deposition and characterization of low temperature silicon nitride films deposited by inductively coupled plasma CVD," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, pp. 5052–5058, 2011.
- [14] T. T. Korchagina, V. a. Volodin, and B. N. Chichkov, "Formation and crystallization of silicon nanoclusters in SiN<sub>x</sub>:H films using femtosecond pulsed laser annealings," *Semiconductors*, vol. 44, no. 12, pp. 1611–1616, Dec. 2010.
- [15] S. Osono, Y. Uchiyama, M. Kitazoe, K. Saito, M. Hayama, a. Masuda, a. Izumi, and H. Matsumura, "Coverage properties of silicon nitride film prepared by the Cat-CVD method," *Thin Solid Films*, vol. 430, no. 1–2, pp. 165–169, Apr. 2003.
- [16] R. O. Dusane, S. B. Patil, A. Kumbhar, P. Waghmare, and V. Tamgopal Rao, "Low temperature silicon nitride deposited by cat-CVD for deep submicron metal-oxide-semiconductor devices," *Thin Solid Films*, vol. 395, p. 5, 2001.
- [17] A. Masuda, H. Umemoto, and H. Matsumura, "Various applications of silicon nitride by catalytic chemical vapor deposition for coating, passivation and insulating films," *Thin Solid Films*, vol. 501, no. 1–2, pp. 149–153, Apr. 2006.
- [18] Y. Xin, Y. Shi, H. Lui, Z. X. Huang, L. Pu, R. Zhang, and Y. D. Zheng, "Effect of NH<sub>3</sub> flow rate on growth, structure and luminescence of amorphous silicon nitride films by electron cyclotron resonance plasma," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 1130–1136, 2008.
- [19] C. Biasotto, J. A. Diniz, A. M. Daltrini, S. A. Moshkalev, and M. J. R. Monteiro, "Silicon nitride thin films deposited by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition for micromechanical system applications," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 21, pp. 7777–7782, Sep. 2008.

- [20] C. H. M. van der Werf, H. D. Goldbach, J. Löffler, a. Scarfó, a. M. C. Kylner, B. Stannowski, W. M. ArnoldBik, a. Weeber, H. Rieffe, W. J. Soppe, J. K. Rath, and R. E. I. Schropp, "Silicon nitride at high deposition rate by Hot Wire Chemical Vapor Deposition as passivating and antireflection layer on multicrystalline silicon solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 501, no. 1–2, pp. 51–54, Apr. 2006.
- [21] A. H. Mahan, A. C. Dillon, L. M. Gedvilas, D. L. Williamson, and J. D. Perkins, "Properties of thin film silicon nitride deposited by hot wire chemical vapor deposition using silane, ammonia, and hydrogen gas mixtures," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 4, p. 2360, 2003.
- [22] R. E. I. Schropp, S. Nishizaki, Z. S. Houweling, V. Verlaan, C. H. M. van der Werf, and H. Matsumura, "All hot wire CVD TFTs with high deposition rate silicon nitride (3nm/s)," *Solid. State. Electron.*, vol. 52, no. 3, pp. 427–431, Mar. 2008.
- [23] J. K. Holt, D. G. Goodwin, a. M. Gabor, F. Jiang, M. Stavola, and H. a. Atwater, "Hot-wire chemical vapor deposition of high hydrogen content silicon nitride for solar cell passivation and anti-reflection coating applications," *Thin Solid Films*, vol. 430, no. 1–2, pp. 37–40, Apr. 2003.
- [24] C. J. Oliphant, C. J. Arendse, T. F. G. Muller, and D. Knoesen, "Characterization of silicon nitride thin films deposited by hot-wire CVD at low gas flow rates," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 285, pp. 440–449, Nov. 2013.
- [25] V. Verlaan, Z. S. Houweling, C. H. M. van der Werf, I. G. Romijn, a. W. Weeber, H. D. Goldbach, and R. E. I. Schropp, "Deposition of device quality silicon nitride with ultra high deposition rate (>7 nm/s) using hot-wire CVD," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 5, pp. 533–536, Jan. 2008.
- [26] Lenntech BV, "Características del Silicio." [Online]. Disponible: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/si.htm>.
- [27] F. Santiago, "Influencia de la razón  $R[\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3]$  en la intensidad y posición de los picos de fotoluminiscencia de películas de nitruro de silicio ricas en silicio obtenidas por PECVD," Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, 2008.
- [28] T.-Y. Kim, N.-M. Park, K.-H. Kim, G. Y. Sung, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong, and C.-J. Choi, "Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 22, p. 5355, 2004.
- [29] D. I. García Gutiérrez, M. A. Navarro Garza, R. F. Peláez Cienfuegos, and L. Guerrero Chávez, "Aplicaciones de la nanotecnología en fuentes alternas de energía," *Ingenierías*, vol. XIII, no. 49, pp. 53–62, 2010.

- [30] B. M. Monroy, "Nanocristales de silicio: para mejorar la eficiencia de las celdas solares," *Mater. Av.*, no. 14, pp. 9–18, 2010.
- [31] Y.-H. So, S. Huang, G. Conibeer, and M. A. Green, "Formation and photoluminescence of Si nanocrystals in controlled multilayer structure comprising of Si-rich nitride and ultrathin silicon nitride barrier layers," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 16, pp. 5408–5412, Jun. 2011.
- [32] C. Strümpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, a. Slaoui, V. Švrček, C. del Cañizo, and I. Tobias, "Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency—An overview of available materials," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 4, pp. 238–249, Feb. 2007.
- [33] V. Verlaan, C. H. M. Van Der Werf, Z. S. Houweling, I. G. Romijn, and A. W. Weeber, "Multi-Crystalline Si Solar Cells as Antireflection Coating," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 15, no. 7, pp. 563–573, 2007.
- [34] B. Stannowski, J. K. Rath, and R. E. I. Schropp, "Hot-wire silicon nitride for thin-film transistors," *Thin Solid Films*, vol. 395, no. 1–2, pp. 339–342, Sep. 2001.
- [35] Y.-H. Lin, C.-L. Wu, Y.-H. Pai, and G.-R. Lin, "A 533-nm self-luminescent Si-rich SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>x</sub> distributed Bragg reflector," *Opt. Express*, vol. 19, no. 7, pp. 6563–70, Mar. 2011.
- [36] T.-Y. S. S.-J. Park, N.-M. Park, C.-J. Choi, "Quantum confinement in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 7, pp. 1355–1357, 2001.
- [37] F. Iacona, G. Franzò, and C. Spinella, "Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 3, p. 1295, 2000.
- [38] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, and J. Bläsing, "Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO<sub>2</sub> superlattice approach," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 4, p. 661, 2002.
- [39] E. Y. Wang, F. T. S. Yu, V. L. Simms, H. W. . J. Brandhorst, and J. D. Broder, "Optimum design of antireflection coating for silicon solar cells," Jan. 1974.
- [40] N. A. Kotov, *Nanoparticle Assemblies and Superstructures*. United States of America, Taylor and Francis Group, 2006, p. 613.

- [41] M.-S. Yang, K.-S. Cho, J.-H. Jhe, S.-Y. Seo, J. H. Shin, K. J. Kim, and D. W. Moon, "Effect of nitride passivation on the visible photoluminescence from Si nanocrystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 16, p. 3408, 2004.
- [42] Carlos David Ramos, "Estudio de las propiedades fotoluminiscentes de películas de nitruro de silicio no estequiométrico," Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, 2011.
- [43] N.-M. Park, T.-S. Kim, and S.-J. Park, "Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 17, p. 2575, 2001.
- [44] K. Kusová, "Silicon nanocrystals as light sources: stable , efficient and fast photoluminescence with suitable passivation," *Nanotechnol., Int. J.*, vol. 9, pp. 717–731, 2012.
- [45] P. D. Nguyen, D. M. Kepaptsoglou, Q. M. Ramasse, and a. Olsen, "Direct observation of quantum confinement of Si nanocrystals in Si-rich nitrides," *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 8, p. 085315, Feb. 2012.
- [46] T. V. Torchynska, "Quantum emission efficiency of nanocrystalline and amorphous Si quantum dots," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 44, no. 1, pp. 56–61, Oct. 2011.
- [47] G. Schmid, *Nanoparticles: From theory to application*. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004, p. 445.
- [48] A. P. Sutton, *Electronic structure of materials*. Oxford, New York: Clarendon Press, Oxford, 1993, p. 39.
- [49] L. Pavesi, "Routes toward silicon-based lasers," *Mater. Today*, vol. 8, no. 1, pp. 18–25, 2005.
- [50] D. Mariotti, S. Mitra, and V. Svrček, "Surface-engineered silicon nanocrystals.," *Nanoscale*, vol. 5, no. 4, pp. 1385–98, Feb. 2013.
- [51] P. F. Trwoga, a. J. Kenyon, and C. W. Pitt, "Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 7, p. 3789, 1998.
- [52] M. Wang, M. Xie, L. Ferraioli, Z. Yuan, D. Li, D. Yang, and L. Pavesi, "Light emission properties and mechanism of low-temperature prepared amorphous SiN<sub>X</sub> films. I. Room-temperature band tail states photoluminescence," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 8, p. 083504, 2008.

- [53] F. Giorgis, C. Vinegoni, and L. Pavesi, "Optical absorption and photoluminescence properties of a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>:H films deposited by plasma-enhanced CVD," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 7, pp. 4693–4698, 2000.
- [54] B. M. Monroy Peláez, "Obtención de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio: caracterización y estudio de fotoluminiscencia," Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, 2007.
- [55] K. L. Choy, "Chemical Vapour Deposition Systems Design," in *Chemical vapor coatings*, Prog. Mater. Sci, 2003.
- [56] L. Martinu, O. Zabeida, and J. E. Klemberg-Sapieha, *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings*. Elsevier, 2010, pp. 392–465.
- [57] W. M. M. Kessels, F. J. H. van Assche, P. J. van den Oever, and M. C. M. van de Sanden, "The growth kinetics of silicon nitride deposited from the SiH<sub>4</sub>–N<sub>2</sub> reactant mixture in a remote plasma," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 338–340, pp. 37–41, Jun. 2004.
- [58] P. L. Li, C. Gau, and C. W. Liu, "Correlation between photo response and nanostructures of silicon quantum dots in annealed Si-rich nitride films," *Thin Solid Films*, vol. 529, pp. 185–189, Feb. 2013.
- [59] Y. Q. Wang, Y. G. Wang, L. Cao, and Z. X. Cao, "High-efficiency visible photoluminescence from amorphous silicon nanoparticles embedded in silicon nitride," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 17, p. 3474, 2003.
- [60] W. Liao, C. Lin, and S. Lee, "Oxidation of silicon nitride prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 17, pp. 2229–2231, 2001.
- [61] P. Morin, G. Raymond, D. Benoit, P. Maury, and R. Beneyton, "A comparison of the mechanical stability of silicon nitride films deposited with various techniques," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 260, pp. 69–72, Nov. 2012.
- [62] A. Rodriguez, J. Arenas, and J. C. Alonso, "Photoluminescence mechanisms in silicon quantum dots embedded in nanometric chlorinated-silicon nitride films," *J. Lumin.*, vol. 132, no. 9, pp. 2385–2389, Sep. 2012.
- [63] M. J. Kushner, "A model for the discharge kinetics and plasma chemistry during plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 63, no. 8, pp. 2532–2551, 1988.
- [64] A. A. Bagatur'yants, K. P. Novoselov, A. A. Safonov, J. Vernon Cole, M. Stoker, and A. A. Korokin, "Silicon nitride chemical vapor deposition from

dichlorosilane and ammonia: theoretical study of surface structures and reaction mechanism,” *Surf. Sci.*, vol. 486, no. 3, pp. 213–225, Jul. 2001.

- [65] A. A. Bagatur'yants, K. P. Novoselov, A. A. Safonov, L. L. Savchenko, J. V. Cole, and A. A. Korkin, “Atomistic modeling of chemical vapor deposition: silicon nitride CVD from dichlorosilane and ammonia,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 3, no. 1–2, pp. 23–29, Mar. 2000.
- [66] B. M. Monroy, G. Santana, A. Benami, A. Ortiz, J. C. Alonso, J. Fandiño, F. Cruz-Gandarilla, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puentes, A. López-Suárez, and A. Oliver, “Photoluminescence of As-Grown silicon nanocrystals embedded in silicon nitride: Influence of atomic hydrogen abundance,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, pp. 2902–2909, 2009.
- [67] D. Tyutyunnikov, “High Resolution Transmission Electron Microscopy investigations of FePt and Au nanoparticles,” Tesis-diploma, University Duisburg-Essen, 2010.
- [68] J. F. Rubinson, Kenneth A., Rubinson, *Análisis Instrumental*. España: Prentice Hall, Pearson Educación S.A., 2001, p. 603.
- [69] D. R. Jaggi, Neena, Vij, “Chapter 9. Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” in *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, India, 2006, pp. 411–451.
- [70] T. Acad and D. Curso, “Espectroscopia de Transformada de Fourier,” 2006. [Online]. Disponible: [http://www.unizar.es/departamentos/fisica\\_aplicada/tads/TAD de Jesus Cortes Rodicio.pdf](http://www.unizar.es/departamentos/fisica_aplicada/tads/TAD_de_Jesus_Cortes_Rodicio.pdf).
- [71] Apuntes: “Estructura de Macromoléculas”, Depto. de Química-Física, Universidad de Granada, España.
- [72] G. Lucovsky and D. V. Tsu, “Plasma enhanced chemical vapor deposition: Difference between direct and remote plasma excitation,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 5, no. 4, pp. 2231–2238, 1987.
- [73] S. Rivillon, F. Amy, Y. J. Chabal, and M. M. Frank, “Gas phase chlorination of hydrogen-passivated silicon surfaces,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 13, p. 2583, 2004.
- [74] S. Rivillon, F. Amy, Y. J. Chabal, and M. M. Frank, “Gas phase chlorination of hydrogen-passivated silicon surfaces,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 13, p. 2583, 2004.

- [75] F. Ay and A. Aydinli, "Comparative investigation of hydrogen bonding in silicon based PECVD grown dielectrics for optical waveguides," *Opt. Mater. (Amst)*., vol. 26, no. 1, pp. 33–46, Jun. 2004.
- [76] G. Lucovsky and D. V. Tsu, "Plasma enhanced chemical vapor deposition: Difference between direct and remote plasma excitation," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 5, no. 4, pp. 2231–2238, 1987.
- [77] M.-A. Chu, Wei-Kan, Mayer, James. W., Nikolett, *Backscattering Spectrometry*, Academic P. United States of America, 1978.
- [78] M. Mayer, "Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)," in *Lectures given at the Workshop on Nuclear Data for Science and Technology: Materials Analysis*, no. May, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, EURATOM Association, Garching, Germany, 2003, pp. 19–30.
- [79] J. M. Albella Martín, *Láminas delgadas y recubrimientos preparación, propiedades y aplicaciones*. España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003, p. 680.
- [80] J. M. Martín del Campo, *Técnicas analíticas de origen nuclear: Un curso introductorio*. México: Instituto de Física, UNAM, 1996, p. 83.
- [81] K. Pedersen, J. Jung, J. Bork, T. Holmgaard, and N. A. Kortbek, "Ellipsometry," Dinamarca, 2004.
- [82] Notas técnicas: "Principles of Nulling and Imaging Ellipsometry," *Nanofilm surface analysis*, Alemania, 2002.
- [83] Z. Chen, H. N. Dinh, and E. Miller, "UV-Vis Spectroscopy," in *Photoelectrochemical Water Splitting*, New York, NY: Springer New York, 2013, pp. 49–62.
- [84] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, Third Edit. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- [85] F. Castillo, "Estudio de las propiedades ópticas y la estabilidad química de películas delgadas de nc-SiNx:H crecidas por PECVD, variando el hidrógeno y la potencia del plasma," Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- [86] R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon," *J. Phys. E Sci. Instrum.*, vol. 16, no. 27, 1983.

- [87] K. Hannewald, S. Glusch, F. Bechstedt, and U. Jena, "Theory of photoluminescence excitation spectroscopy in semiconductors," Alemania, 2000.
- [88] H. Shirai, C. Fukai, Y. Sakuma, and Y. Moriya, "Growth kinetics of nanocrystalline silicon from SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 266–269, pp. 131–135, 2000.
- [89] J. C. Alonso, G. Santana, J. Fandiño, and A. Ortiz, "Low temperature-low hydrogen content silicon nitrides thin films deposited by PECVD using DCS y NH<sub>3</sub>," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, p. 7, 2005.
- [90] Apuntes: "Lenguaje Termodinámico", [Online]. Disponible: [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/LenguajeTermo1\\_12199.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/LenguajeTermo1_12199.pdf)