



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ANÁLISIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE SILICIO POLIMORFO EN  
DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS”**

**TESIS**

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

**PRESENTA:**

FIS. JAVITT LINARES IBARRA

**TUTOR PRINCIPAL:**

DRA. BETSABEÉ MAREL MONROY PELÁEZ  
*INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES*

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:**

DRA. ALEJANDRA LÓPEZ SUÁREZ  
*INSTITUTO DE FÍSICA*

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

México, D.F.

Junio 2016.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# Agradecimientos

Muchas gracias al CONACyT México por todo el apoyo económico para los estudios realizados para este proyecto de DGAPA-UNAM PAPIIT Proyecto IN108215 y IN100914, CONACYT Proyecto 179632 y SENER-CONACYT Proyecto 151076 y CVU 592982.

Agradezco a la Dra. Marel Monroy por el apoyo, las enseñanzas, la confianza, la amistad, la alegría, por mostrar tanta fortaleza y por ser mi guía en este mundo de ciencia.

Al Dr. G. Santana por el apoyo, la alegría, la amistad, los consejos, por todas las enseñanzas en el laboratorio. Además, le agradezco el haberme ayudado en este trabajo. Siga con esa alegría en la vida.

A la Dra. Alejandra López Suárez por la confianza, la ayuda, las valiosas enseñanzas y el tiempo que me ha dedicado para realizar este trabajo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales y a la UNAM por permitirme usar sus instalaciones y recursos durante la realización de mis estudios.

Agradezco a mi papá por las enseñanzas, los consejos, por el apoyo incondicional, por ayudarme en los momentos difíciles. Por darme su cariño, su amistad y por todos los momentos alegres de mi vida.

Agradezco a mi mamá por mostrar tanta fortaleza y enseñarme a no darme nunca por vencido, por la alegría, los consejos, la amistad. Además, agradezco el cariño incondicional, la paciencia, la atención y por apoyarme en todo momento.

Agradezco a mi hermana por sus enseñanzas, los consejos, la alegría, su amistad y la compañía. También les agradezco por todas las vivencias y por el cariño que me has demostrado.

A mi abuelito que me dio tanta alegría en mi vida y me enseñó a sonreír sin importar el motivo. Mi abuelito no sabe leer ni escribir y es mi maestro.

A mi tía por la alegría, la fortaleza, la amistad, los consejos y las risas. Gracias por ser mi ángel.

Agradezco a Karen Valencia por la compañía, la alegría, los consejos y la fortaleza. Gracias por demostrarme todo tu amor incondicional y por creer en mí cada día. Gracias por todo este tiempo y por cada recuerdo. Gracias mi amor de vidas.

A mis amigos por su compañía, las vivencias, la alegría, los consejos y por todo el apoyo. Gracias por estar en los buenos y malos momentos, siempre estarán presentes en mi memoria.



# Resumen

En este trabajo se realiza un estudio de la influencia del hidrógeno y la temperatura en las propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de silicio polimorfo intrínseco. El silicio polimorfo (pm-Si:H) presenta mejores propiedades optoelectrónicas y de transporte frente al silicio amorfo (a-Si:H). Las películas fueron crecidas mediante la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD por sus siglas en inglés) usando una mezcla de gases de argón (Ar), hidrógeno (H) y diclorosilano ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ). Las muestras se depositaron en diferentes series variando de forma independiente la dilución de hidrógeno y temperatura. Otros parámetros como la presión de la cámara, la temperatura y el tiempo de crecimiento se mantuvieron constantes.

Cada una de estas series de muestras fue analizada y comparada con las técnicas como: análisis de iones en retroceso, espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier, perfilometría, espectroscopía UV-vis, elipsometría de nulidad, espectroscopía Raman y técnica de dos puntas, nos permitió caracterizar el material con el fin de determinar propiedades físicas y químicas. Al mismo tiempo determinar la dependencia de éstas con los parámetros de crecimiento. El análisis de ERDA y FTIR muestra un alto contenido de hidrógeno en las películas. Pero la mayor parte del  $\text{H}_2$  está formando enlaces  $\text{Si}_m\text{-H}_n$  que pasivan la superficie de los nanocristales y no contribuye a la degradación del material. El análisis de Raman comprobó la existencia de la fase cristalina, amorfa y nanocristalina en todas las muestras. Se obtuvieron valores pequeños de la fracción cristalina entre 1.5 y 21.9 % y valores entre 2 y 3 nm para los tamaños promedio de los nanocristales.

Por otro lado se observaron las propiedades optoelectrónicas de las películas para determinar que materiales son importantes en el diseño de celdas solares, donde las películas con el mayor gap se pueden utilizar como material ventana (emisor en la celda solar) y las películas con gap menores se pueden utilizar como materiales absorbentes base donde ocurre prácticamente toda la absorción de la radiación solar. Las mediciones de conductividad medida en oscura y bajo iluminación dan como resultado una mayor conductividad el silicio amorfo, lo cual quiere decir que al crear los nanocristales en la matriz mejoramos las propiedades. La mejor conductividad bajo iluminación y la mejor fotosensitividad obtenida fue para la serie depositada con un flujo de 80 sccm de  $\text{H}_2$ . Por lo que se optó por depositar películas de silicio intrínseco con los mismos parámetros aumentando el tiempo de 30 a 60 minutos.

Al aumentar el tiempo de depósito de 30 a 60 minutos se obtuvieron espesor entre 266 y 350 nm. El análisis de Raman comprobó la existencia de la fase amorfa, nanocristalina y cristalina. Se obtuvo una baja fracción cristalina ( $X_c < 10\%$ ). De manera similar que los nanocristales no superan los 3 nm. Se midieron las propiedades optoelectrónicas y se obtuvo el mismo Gap óptico y el mismo índice de refracción para las series depositadas con un tiempo de 60 y 30 minutos. Al aumentar el tiempo de depósito no hay un cambio en las propiedades ópticas.

La conductividad medida en obscuridad y bajo iluminación es mayor para la serie depositada a 60 minutos, esto quiere decir que una presencia mayor de la matriz amorfa contribuye en la conductividad. Se obtuvo la mayor fotosensitividad para las películas de silicio intrínseco depositadas con 60 minutos; sin embargo, son valores bajos debido a la baja fracción cristalina presente en las películas a comparación con los registrados en trabajos anteriores.

Todos los resultados obtenidos confirman que la mejor película obtenida en este trabajo fue la que se depositó con un flujo de 80 sccm de  $H_2$ , a una temperatura de 300 °C y un tiempo de 60 minutos. Las propiedades como la estructura, contenido de H, defectos, cristalinidad, porosidad, oxidación, etc. tienen un papel importante en las propiedades ópticas y de conducción en las películas.

# Contenido

<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>Objetivos.....</b>	<b>4</b>
Objetivo General.....	4
Objetivos particulares.....	4
<b>Capítulo I.....</b>	<b>5</b>
1.1 Silicio.....	5
1.2 Dispositivos Fotovoltaicos. ....	5
1.3 Ancho de Banda Prohibida (Band Gap).....	6
1.3.1 El Gap y la estructura cristalina del silicio.....	7
1.3.2 El Gap y la estructura amorfa del silicio.....	7
1.3.3 El Gap y los materiales nanoestructurados. ....	8
1.4 El efecto Staebler Wronski.....	9
1.5 El silicio polimorfo hidrogenado pm-Si:H .....	10
<b>Capítulo II.....</b>	<b>12</b>
2.1 Deposito químico en fase vapor asistido por plasma directo (PECVD)..	12
2.1.1 Potencia del plasma.....	13
2.1.2 Temperatura de sustrato.....	13
2.1.3 Dilución de hidrógeno.....	13
2.1.4 Presión .....	13
2.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) .....	14
2.3 Análisis de Iones de Retroceso (ERDA) .....	16
2.4 Espectroscopía Raman.....	17
2.5 Espectrofotometría a ultravioleta-visible (UV-visible) .....	19
2.6 Técnica de 2 puntas. ....	21
2.7 Mediciones de corriente oscura y fotocorriente. ....	22
2.8 Producto $\mu\tau$ y longitud de difusión de los portadores minoritarios. ....	24
<b>Capítulo III.....</b>	<b>26</b>
3.1 Resultados y discusión.....	26
3.2 Análisis de ERDA.....	27
3.3 Análisis de FTIR.....	30
3.3.1 Factor Estructura.....	36

3.3.2 Concentración de Si-H.....	37
<b>3.4 Análisis de espectroscopía Raman.....</b>	<b>38</b>
<b>3.5 Espesores de las películas de silicio polimorfo intrínseco.....</b>	<b>44</b>
<b>3.6 Índice de refracción.....</b>	<b>45</b>
<b>3.7 Gap óptico.....</b>	<b>46</b>
<b>3.8 Propiedades eléctricas.....</b>	<b>50</b>
<b>3.9 Conductividad en iluminación.....</b>	<b>52</b>
<b>3.10 Fotoconductividad.....</b>	<b>53</b>
<b>3.11 Fotosensitividad.....</b>	<b>54</b>
<b>3.12 Serie de 80 sccm con 1 hora de depósito.....</b>	<b>56</b>
<b>3.13 Análisis de FTIR.....</b>	<b>57</b>
3.13.1 Factor estructura.....	59
3.13.2 Concentración de hidrógeno.....	60
<b>3.14 Análisis de espectroscopía Raman.....</b>	<b>61</b>
<b>3.15 Espesores de las muestras de 60 minutos.....</b>	<b>64</b>
<b>3.16 Índice de refracción.....</b>	<b>65</b>
<b>3.17 Gap óptico.....</b>	<b>66</b>
<b>3.18 Conductividad en oscuro.....</b>	<b>67</b>
<b>3.19 Conductividad bajo iluminación.....</b>	<b>68</b>
<b>3.20 Fotoconductividad.....</b>	<b>69</b>
<b>3.21 Fotosensitividad.....</b>	<b>70</b>
<b>Conclusiones.....</b>	<b>72</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>75</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>80</b>
<b>6.1 Deconvolución de FTIR.....</b>	<b>80</b>
<b>6.2 Deconvolución de Raman.....</b>	<b>83</b>
<b>6.3 Espectros obtenidos de UV visible.....</b>	<b>87</b>
<b>6.4 Modelo de Tauc para obtener el Gap óptico.....</b>	<b>88</b>
<b>6.5 Medidas obtenidas de corriente en función del voltaje en oscuridad.....</b>	<b>91</b>
<b>6.6 Medidas obtenidas de corriente en función del voltaje bajo iluminación.....</b>	<b>93</b>

# Introducción

El recurso solar en México es de los mejores en el planeta debido a un alto grado de radiación solar con una media equivalente a 5.5 kWh/m<sup>2</sup>. Éste puede presentar valores superiores a los 8.5 kWh/m<sup>2</sup> en determinadas zonas y tiene un potencial de generación de 6,500,000 GWh/a. A pesar del gran potencial existente en el país aún no ha sido explotada la producción de energía eléctrica a gran escala (>500 kW)<sup>1a</sup>.

México cuenta con cinco centrales fotovoltaicas convencionales en operación; tres pertenecen al sector privado y dos a la CFE y un gran número de otras pequeñas instalaciones. A finales del 2014, México contó con una capacidad total instalada de 66 MW con una generación de energía eléctrica de 84 GWh/a, principalmente en los sectores de electrificación rural e industrial<sup>1</sup>. Para el 2024 México espera que el 35% de la electricidad producida por el país provenga de fuentes renovables. Entre 2010 y 2014, México recibió aproximadamente 41 proyectos de inversión extranjera directa en la industria de las energías renovables<sup>1b</sup>.

México cuenta con la base de manufactura de módulos fotovoltaicos más grande de América Latina, con una capacidad de producción anual superior a 1,217.5 MW y los proyectos en construcción en la industria solar fotovoltaica mexicana suman más de 1700 MW, lo cual hace al país muy atractivo para inversionistas, desarrolladores, y manufactureros de la industria fotovoltaica<sup>1c</sup>. Este dinero es una fuga de capital al tener que pagar a transnacionales extranjeras por no contar en México con la tecnología para producir celdas solares y paneles fotovoltaicos. Algunos de los factores que han impulsado las energías renovables han sido: el avance tecnológico, la disminución de costos en tecnología, la promoción de los gobiernos para el desarrollo sustentable, entre otros factores.

Hace más de 30 años se ha venido desarrollando la industria solar fotovoltaica cuyo objetivo es ayudar al medio ambiente y frenar el cambio climático. En la última década se han logrado aportes importantes en el proceso tecnológico de las celdas solares de silicio. Se tienen ventajas tecnológicas y económicas, por ser el segundo elemento más abundante en el planeta. El crecimiento de la demanda de este elemento ha llevado a un incremento en los costos de producción. En la actualidad el silicio cristalino tiene la más alta capacidad de manufactura para la producción de celdas solares.

Recientemente, se han estado buscando materiales económicos para la industria fotovoltaica con las propiedades de absorción óptica del silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) y con las propiedades de transporte y estabilidad del silicio microcristalino ( $\mu\text{c-Si:H}$ ). Así, buscando las condiciones óptimas para el crecimiento mediante el control de dilución de hidrógeno, se comenzaron a crecer películas polimorfas por depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD) pero sin llegar a producir películas totalmente microcristalinas.

De esta manera, bajo determinadas condiciones de dilución de hidrógeno, se encontró una nueva estructura cristalina de átomos de Si de tamaño nanométrico embebidos en una matriz de silicio amorfo. Cabarrocas<sup>[3]</sup> llamó a esta nueva estructura silicio polimorfo hidrogenado nanoestructurado, pm-Si:H. El pm-Si:H, es una clase de película delgada de material intermedio entre a-Si:H y  $\mu\text{c-Si:H}$ . Se ha reportado que esta nueva estructura mejora las propiedades de transporte con respecto al silicio amorfo, aún después de exposición prolongada a la radiación solar. Además, resultados recientes han mostrado mejoras en los dispositivos fabricados con combinaciones de estos nuevos materiales<sup>[4]</sup>.

Las películas de pm-Si:H en comparación con a-Si:H, muestran una alta eficiencia de dopado, mayor brecha óptica atribuida a efectos de confinamiento cuántico permitiendo una transición sin ayuda de fonones; es decir, una transición cuasidirecta y una mejor estabilidad ante exposición prolongada a la radiación solar. También puede aumentar la movilidad de los huecos y disminuir la densidad de defectos, incrementando la longitud de difusión. Además, las películas de pm-Si:H se pueden hacer de espesor mucho más delgado entre 5 y 15 nm que las películas de silicio protocristalino<sup>[5]</sup>. Todas estas mejoras optoelectrónicas, junto con el hecho de que puede ser depositado en el mismo equipo usando para crecer a-Si:H y  $\mu\text{c-Si}$ , hacen que el pm-Si:H sea un complemento ideal para la aplicación en dispositivos fotovoltaicos<sup>[5]</sup>.

También se encontró en las características estructurales del silicio polimorfo, que la mayoría del hidrógeno se encuentra enlazado en la superficie de los nc-Si<sup>[5,6]</sup>. Esto da como resultado enlaces Si-H mucho más estables. Además, la matriz amorfa que circunda a los nc-Si es mucho más “ordenada” y estable en el pm-Si que en el a-Si:H. Estas propiedades estructurales del pm-Si aumentan considerablemente la fotoestabilidad del material con respecto al a-Si:H y lo hacen comparable con el silicio microcristalino<sup>[5]</sup>, pero con mejores propiedades ópticas.

En este trabajo el pm-Si:H fue sintetizado en un sistema de PECVD con placas paralelas de 126 cm<sup>2</sup> de superficie y con una separación de 1.5 cm, activado por una señal de radio frecuencia de 13.56 MHz de RF<sup>[7]</sup>.

Los crecimientos se realizaron variando la temperatura del sustrato de 150 a 300 °C en intervalos de 50 °C, con diferentes flujos de H<sub>2</sub> de 40, 60, 80 y 100 sccm respectivamente. Por otro lado se mantuvieron el resto de los parámetros constantes: el diclorosilano como precursor de silicio, con un flujo de 7.5 sccm, un flujo de argón de 50 sccm, una presión en la cámara durante el crecimiento de 500 mTorr, una potencia de RF de 10 W y tiempo de crecimiento de 30 minutos. Se determinaron las características estructurales, su composición química, propiedades ópticas y propiedades eléctricas de las películas de silicio polimorfo. Para lo anterior se utilizaron diferentes técnicas de caracterización mediante las técnicas de FTIR, ERDA, Raman, UV visible, Modelo de Tauc, elipsometría de nulidad y técnica de caracterización eléctrica mediante dos puntas.

# Objetivos

## Objetivo General.

Realizar las películas delgadas de silicio polimorfo intrínseco con diferentes estructuras internas, por la técnica PECVD, a diferentes diluciones de hidrógeno y a diferentes temperaturas del sustrato.

## Objetivos particulares.

- Determinar las características estructurales y la composición química interna de las películas de silicio polimorfo, mediante la técnica de FTIR, ERDA y Raman.
- Caracterizar las propiedades ópticas de las películas delgadas como son el índice de refracción, absorción UV-Visible y su brecha óptica.
- Analizar el comportamiento de las propiedades eléctricas como la conductividad en oscuridad y bajo iluminación del silicio polimorfo; a través de la técnica de dos puntas.



# Capítulo I

## 1.1 Silicio.

El silicio se encuentra en segundo lugar como el elemento más abundante sobre la corteza terrestre superado solamente por el oxígeno, por lo tanto existe una gran disponibilidad y el costo depende solo del nivel de pureza deseado y su cristalinidad. Actualmente la tecnología del silicio está ampliamente desarrollada y es el elemento más utilizado para la industria electrónica en aplicaciones de dispositivos semiconductores. Es estable térmica y mecánicamente, es no tóxico y se puede purificar o impurificar a voluntad teniendo un buen control de éste.

Se puede encontrar en la naturaleza en forma de óxidos de silicio, su estructura electrónica es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ , donde existen 4  $e^-$  de valencia que están débilmente ligados al núcleo y pueden interactuar con otros átomos. Además se puede pasivar naturalmente la superficie con materiales como el dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y el nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), son dieléctricos óptimos y trabajan como barrera de difusión. Sabemos en la literatura que el silicio es un semiconductor de Gap indirecto, sin embargo tiene un Gap cercano al óptimo para aplicaciones en celdas solares, ya que se puede manipular en forma cristalina, amorfa o policristalina. Estas características hacen del silicio el elemento más utilizado en aplicaciones fotovoltaicas terrestres<sup>5</sup>.

## 1.2 Dispositivos Fotovoltaicos.

Las celdas solares son dispositivos de conversión directa de la luz solar en energía eléctrica. La radiación solar incidente sobre la celda solar produce un voltaje que genera una potencia eléctrica DC (corriente directa) cuando se conecta a un circuito externo; es decir, transforma la potencia del sol en potencia eléctrica. En las celdas solares se utilizan diferentes tipos de semiconductores. La excitación térmica de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción crea un par electrón hueco. Se dice que un material es intrínseco si se tiene que el número de electrones en la banda de conducción es igual al número de huecos en la banda de valencia. La temperatura hace que aumente la probabilidad en que un electrón sea excitado a la banda de conducción y en consecuencia aumenta la concentración de

portadores intrínsecos. Los semiconductores de tipo n son el resultado de dopar el silicio con elementos del grupo 5 (As o P), se introduce una impureza en la matriz de silicio, por lo tanto sus átomos tienen 5 electrones de valencia que pueden formar enlaces covalentes alrededor de los átomos de silicio<sup>[9]</sup>.

Los semiconductores de tipo p se impurifican con elementos del grupo 3 (Al o B), por lo tanto solo tiene 3 electrones de valencia con los que interactúan los átomos de silicio; obteniendo como resultado un hueco debido a la falta de un electrón. En un material dopado, la concentración más alta se llama “portador mayoritario”, mientras que el portador de menor concentración se llama un “portador minoritario”<sup>[9]</sup>.

### 1.3 Ancho de Banda Prohibida (Band Gap).

Cuando tenemos dos átomos idénticos alejados, cada uno tiene un nivel de energía. Al acercarse, se desdoblán separándose en dos niveles de energía. Para el caso en que hay N átomos aislados que interactúan para crear un sólido, en cada átomo se desdoblán los orbitales de los electrones y se traslapan entre sí; formando bandas. La última banda se llama banda de valencia, la primera banda vacía se llama la banda de conducción y a la diferencia de energía entre esas dos bandas es nombrada brecha óptica o gap. Cuando existen excitaciones ópticas, los fotones que interactúan con la materia pueden ser reflejados, absorbidos o transmitidos. Si un fotón es absorbido o transmitido depende del Gap del material y la energía del fotón. Podemos relacionar la energía de los fotones con la longitud de onda mediante, la constante  $h$  de Planck.

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad \text{Ec. (1)}$$

Cuando los fotones inciden en el semiconductor pueden ocurrir tres procesos: Si la energía del fotón incidente ( $h\nu$ ) es igual al ancho de la brecha prohibida de energía del semiconductor, los fotones son absorbidos y realizan el proceso de creación de pares electrón-hueco. Pero si la energía es mayor a  $E_g$ , excita los electrones y además crea un exceso de energía que posteriormente se disipa en forma de calor. Estas son transiciones de banda-banda. En el caso en que la energía del fotón sea menor de  $E_g$ , el fotón pasa a través del material y se podrá

absorber solo cuando haya estados de energía permitidos en la brecha prohibida, debido a impurezas químicas o defectos físicos<sup>[8]</sup>.

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

Según la literatura, la mayor eficiencia teórica para una celda solar se lograría para un semiconductor con un Gap entre 1.4 y 1.5 eV. El silicio cristalino, c-Si tiene un ancho de banda de 1.12 eV y se necesitan entre 500 y 1000  $\mu\text{m}$  para absorber una gran parte del espectro solar. Este Gap tiene una transición indirecta, es decir el mínimo de la banda de conducción no coincide con el máximo de la banda de valencia en el espacio de los momentos<sup>[9]</sup>.

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

El Si en su fase amorfa tiene un desorden estructural, lo cual implica que exista una menor movilidad de portadores en comparación con el c-Si, por lo tanto estos desordenes estructurales implican que no exista un Gap bien definido. Este desorden implica diferentes longitudes de enlaces, no tiene orden de largo alcance, sitios de coordinación incompletos y diferentes ángulos de enlaces. Al tener diferentes longitudes de enlaces y orientaciones, ocasiona estados electrónicos permitidos dentro del Gap llamados estados localizados y a su vez generan también estados de colas de banda.

Se puede decir que no hay un Gap directo o indirecto en un material amorfo, es decir existe un Gap de movilidad, el cual está formado por estados localizados y delimitado por los extremos de movilidad y es cuantitativamente similar a una brecha prohibida de absorción óptica, o Gap óptico.

El Gap de movilidad hace que el  $E_g$  del silicio amorfo esté desplazado a una energía mayor de 1.7 eV. Por lo tanto el coeficiente de absorción es alto y absorbe más que c-Si, por eso basta con tener un pequeño espesor de silicio amorfo  $\leq 1 \mu\text{m}$  para absorber la radiación solar.

Los semiconductores amorfos tienen defectos debido a la gran cantidad de enlaces rotos o libres (dangling bonds). Se introduce hidrógeno para saturar los dangling bonds y de esta manera se disminuyen los defectos en el material<sup>[10]</sup>.

### 1.3.3 El Gap y los materiales nanoestructurados.

El confinamiento cuántico es aquél en donde los electrones en un material se encuentran restringidos a moverse en una región muy pequeña comparable a la longitud de onda de De Broglie. Si se representa el radio de un nc-Si con  $R$  y se compara con los radios del electrón  $r_e$ , del hueco  $r_h$  y el radio de Bohr  $r_b$  donde un par electrón hueco es generado, se crean tres tipos de confinamiento.

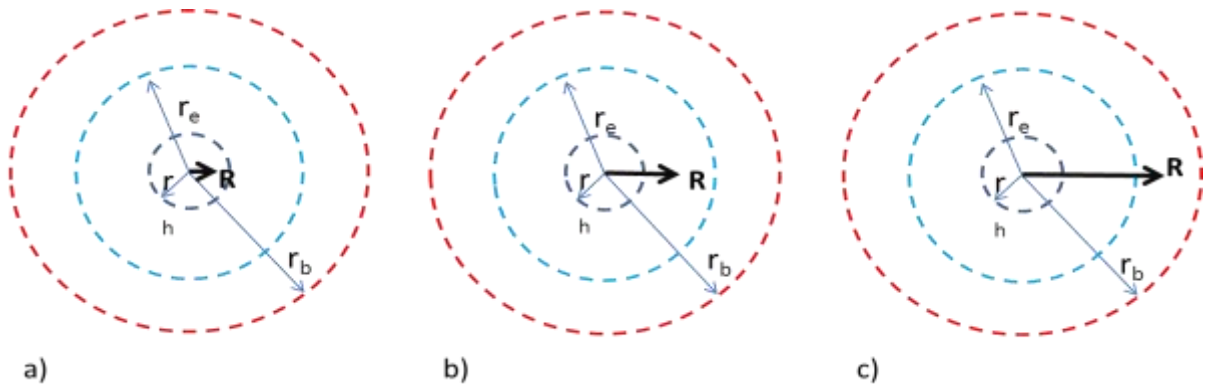


Figura 1.1.- Diferentes tipos de confinamiento a) fuerte, b) intermedio y c) débil.

En la figura 1.1 se observa el confinamiento fuerte, intermedio y débil. Para el caso del confinamiento fuerte, el radio  $R$  es menor que los radios del electrón, del hueco y de Bohr. En el confinamiento intermedio  $r_h < R < r_e$ , y  $r_b$ , el hueco interactúa con el electrón por medio de las fuerzas de Coulomb y el electrón está confinado. Para el confinamiento débil,  $r_h$  y  $r_e < R < r_b$ , se considera que el par electrón-hueco está confinado. Los radios para el silicio cristalino son:  $r_e = 3.19$  nm,  $r_h = 2.11$  nm y  $r_b = 5.30$  nm<sup>[12]</sup>, por esta razón los efectos de confinamiento se aprecian con diámetros menores a 10 nm<sup>[13]</sup>.

En el caso del Gap óptico para materiales nanoestructurados se ve influenciado por efectos de confinamiento cuántico. Es decir, los materiales nanoestructurados están influenciados por el grado de cristalinidad del material en bulto y por el tamaño promedio de los nanocristales. A primer orden el Gap óptico efectivo para materiales nanoestructurados es descrito por:

$$E_g^{op} \approx E_g + \frac{h^2}{4R^2\mu} \quad \text{Ec. (2)}$$



Donde  $E_g$  es el Gap del material en bulk,  $\mu$  es la masa reducida del par electrón hueco y  $R$  el radio promedio de los nanocristales. Se observa en la relación 2, que la energía del Gap óptico es inversamente proporcional al cuadrado del diámetro de los nanocristales<sup>13,14</sup>.

El efecto de confinamiento cuántico para este tipo de estructuras sólo se aprecia cuando las dimensiones de los cristales embebidos en la matriz son menores a 10 nm<sup>15</sup>. Las películas caracterizadas en esta investigación son influenciadas por los tipos de enlaces silicio-hidrógeno y el contenido de enlaces silicio-hidrógeno, presentes en la matriz y en la superficie de los nanocristales. Esto modifica la estructura de bandas, lo que implica un cambio en el Gap óptico<sup>16</sup>.

#### **1.1 El efecto Staebler Wronski.**

El efecto Staebler Wronski consiste en una degradación de las propiedades optoelectrónicas del a-Si:H durante una exposición prolongada a la luz. Éste es uno de los problemas más importantes en la industria fotovoltaica de celdas solares a películas delgadas de silicio amorfo debido a que sus propiedades son metaestables, lo que limita la longitud de difusión y la movilidad de los portadores de carga, provocando un deterioro del material<sup>19</sup>. Este efecto se ve reflejado en un decaimiento de la conductividad después de la exposición prolongada a la luz.

El efecto Staebler Wronski consiste en la creación de defectos inducidos por la exposición prolongada a la luz, debido a que ocurre una efusión de hidrógeno desde la matriz de silicio amorfo y generando centros de recombinación dentro del Gap. Cuando el a-Si:H está expuesto a la radiación solar, la densidad de enlaces (Db) se incrementa hasta la saturación. Este proceso es reversible y un tratamiento de recocido a bajas temperaturas en atmósfera de hidrógeno hace que el material regrese a su estado original. En el año de 1976 Staebler y Wronski<sup>27</sup> reportaron que en condiciones de exposiciones de periodos largos a la luz solar, hay un decremento en la fotoconductividad y conductividad en oscuro del a-Si:H. Staebler y Wronski sugieren que este fenómeno se debe al incremento reversible en la densidad de estados actuando como centros de recombinación dentro del gap óptico.

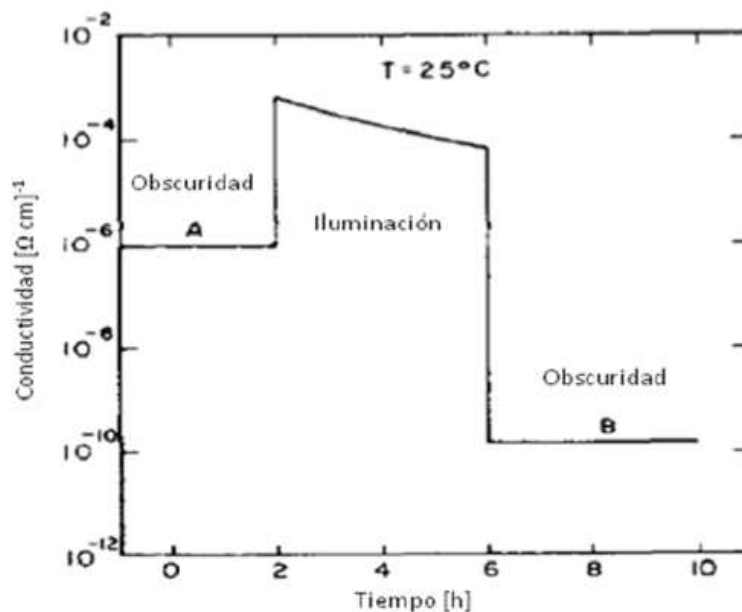


Figura 1.2.- Efecto Staebler-Wronski; conductividad vs tiempo (oscura e iluminada con radiación solar)<sup>[18]</sup>.

### 1.5 El silicio polimorfo hidrogenado pm-Si:H

Para disminuir los costos de la industria fotovoltaica es importante buscar materiales fotovoltaicos que sean económicos, con las características de transporte y estabilidad del  $\mu\text{c-Si:H}$  y las características de absorción óptica del  $\text{a-Si:H}$ . En condiciones selectas de dilución de hidrógeno, se descubrió un nuevo tipo de material formado por una estructura de conglomerados (cúmulos o clusters) de átomos de Si de tamaño nanométrico; es decir, existen pequeñas fracciones de partículas de silicio cristalino y nanocristalino embebidos en una matriz amorfa. Cabarrocas<sup>[3]</sup> nombró a esta nueva estructura silicio polimorfo hidrogenado nanoestructurado, pm-Si:H<sup>[4,19]</sup>. La existencia de nanopartículas de silicio cristalino dentro de la matriz de  $\text{a-Si:H}$ , produce una estructura con baja concentración de hidrógeno de forma de Si-H, Si-H<sub>2</sub> y Si<sub>m</sub>H<sub>m</sub>, esto crea una mejora en el transporte de huecos<sup>[3,19,20]</sup>.

Esta nueva configuración mejora las propiedades de transporte bajo altas exposiciones de radiación solar y mejora las propiedades electrónicas, así como también se pueden crear películas con un espesor mucho más delgado a comparación con las películas de silicio amorfo hidrogenado  $\text{a-Si:H}$  y películas de silicio policristalina<sup>[21,22]</sup>. Además estas películas de pm-Si:H tienen una alta eficiencia de dopado, una mayor brecha óptica, atribuida a efectos de

confinamiento cuántico, permitiendo una transición de Gap indirecto a Gap cuasi-directo y presentan una mejor estabilidad a una alta exposición bajo la luz del sol. La densidad de defectos disminuye y la movilidad de huecos aumenta, incrementando la longitud de difusión.

Además existe una ventaja, se puede usar el mismo equipo de PECVD utilizado para depositar  $\alpha$ -Si:H y  $\mu$ c-Si:H. Todas estas mejoras optoelectrónicas del pm-Si:H lo hacen interesante para su uso en dispositivos fotovoltaicos<sup>[3,16,23]</sup>. En la figura 1.3 se observa un esquema para cada estructura diferente de película, como son: cristalina, polimorfa y amorfa<sup>[24]</sup>.

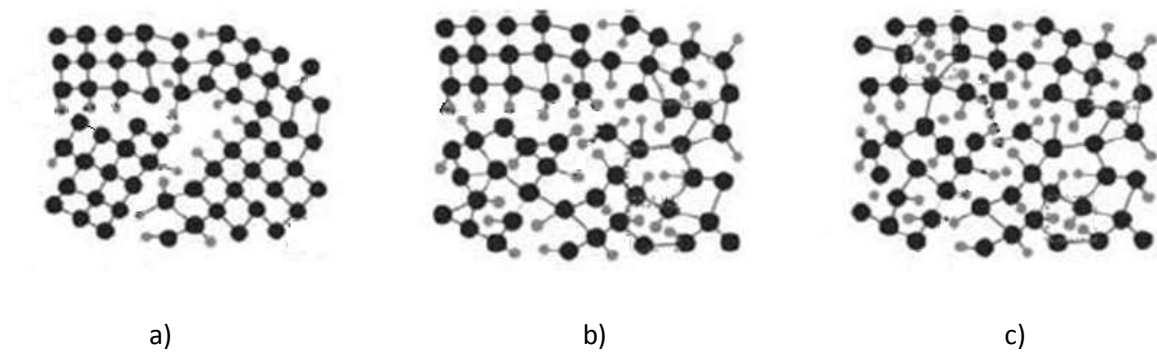


Figura 1.3.- a) Estructura policristalina, b) estructura de pm-Si:H, c) estructura de una matriz amorfa.

# Capítulo II

## 2.1 Deposito químico en fase vapor asistido por plasma directo (PECVD)

Anteriormente nuestro grupo de investigación en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM ha venido trabajando en depositar películas de silicio con distintos precursores de silicio ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$ ) mediante la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por plasma directo (PECVD siglas en inglés)<sup>[6,7,9,23,29,41,51]</sup>. La ventaja de este sistema es que se pueden hacer depósitos y tener control de ciertos parámetros como: temperatura, presión, flujos de dilución del gas, polarización del electrodo, potencia del plasma, geometría del reactor, etc. Estos parámetros son muy fáciles de controlar, además de ser una técnica reproducible, escalable y barata, se obtienen películas de buena calidad<sup>[25,26]</sup>.

El sistema está constituido por dos placas paralelas de acero inoxidable de  $126 \text{ cm}^2$  colocados a una distancia entre ellos de 1.5 cm. El electrodo colocado en la parte de abajo está conectado a una resistencia, esto permite aumentar su temperatura y calentar la muestra colocada sobre esta placa. Existe una fuente de radiofrecuencia RF de 13.56 MHz que genera un plasma entre las dos placas que forman el depósito sobre el substrato. En este trabajo se depositaron películas de silicio polimorfo hidrogenado sobre sustratos de cuarzo y silicio monocristalino, a bajas temperaturas (menores a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

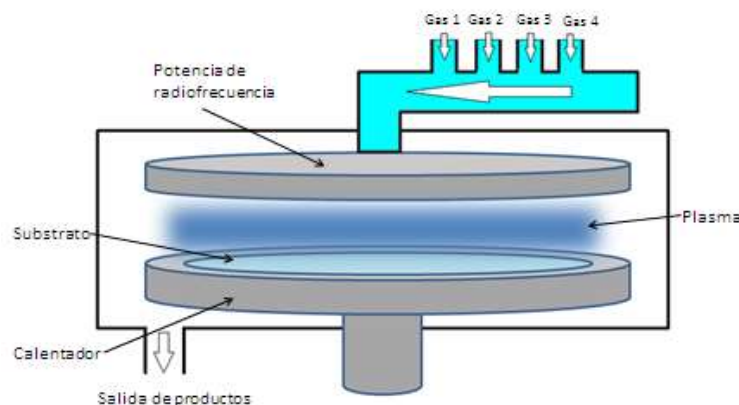


Figura 2.1.- Se muestra un esquema de la cámara del PECVD.



### 2.1.1 Potencia del plasma

La potencia influye en la tasa de depósito debido a que modifica la rapidez de disociación de los gases. Con el incremento de la potencia la tasa de depósito aumenta, hasta que los gases se hacen un factor limitante. Debido a que el gas precursor es diclorosilano, sus radicales llegan a la superficie de crecimiento y reaccionan con el hidrógeno en la superficie para obtener enlaces de tipo HCL gaseoso que se van y se quedan con enlaces de Si-Si y Si-H. Cuando se incrementa la dilución de hidrógeno existe una mejor interacción entre el hidrógeno atómico y los enlaces Si-H y Si-Cl, obteniendo una mayor densidad de centros de nucleación y una mayor extracción de las especies cloradas de las películas<sup>27</sup>.

### 2.1.2 Temperatura de sustrato

La tasa de depósito no se ve afectada por la temperatura, influye en la adsorción y desorción de los radicales en la superficie. Sin embargo sí se aumenta la temperatura, el contenido de hidrógeno y el factor estructura disminuye en consecuencia se observa un gap óptico bajo<sup>28</sup>. La temperatura del sustrato controla las reacciones químicas en la superficie y el contenido de hidrógeno.

### 2.1.3 Dilución de hidrógeno

Cuando hay altas diluciones de hidrógeno en la cámara, el material pasa a ser cristalino en lugar de amorfo debido al exceso de hidrógeno atómico en enlaces débiles<sup>29,4</sup>. Estas altas diluciones de hidrógeno pueden provocar estructuras porosas y sensibles al agua, además de que el hidrógeno tiende a atacar la superficie de crecimiento aumentando la densidad de defectos<sup>30</sup>.

### 2.1.4 Presión

La presión de gas determina el camino libre medio de las colisiones de las moléculas de gas y en consecuencia las reacciones se pueden llevar a cabo en la

superficie de crecimiento o en el plasma<sup>[31]</sup>. Para presiones altas la tasa de depósito puede aumentar o disminuir mientras que para bajas presiones la tasa de depósito es proporcional a la presión<sup>[32]</sup>. Para altas presiones se generan radicales e iones se encuentran e interaccionan, formando cristales que después se incorporan en la red amorfa.

## 2.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

El FTIR consiste en hacer incidir un haz de luz monocromático e infrarrojo en la muestra. Cuando el haz de luz interacciona con la materia, se puede determinar el tipo de enlace que existe gracias a los valores fijos de energía que hay en los modos de vibración de las moléculas. En algunos casos estas vibraciones pueden variar dependiendo del tipo de molécula, por lo que se presentan rangos de energías diferentes para cada elemento que compone la muestra; es decir, cada elemento tiene un modo de vibración característico al absorber la luz infrarroja. Estas vibraciones corresponden a cambios de energía producida por rotaciones y vibraciones de las moléculas.

Esta técnica se utiliza para obtener información del tipo de enlace, configuración y concentración de los átomos que existen en el material (Si-H, Si-O, Si-Cl, Si-Si). El infrarrojo presenta 3 zonas: infrarrojo cercano ( $0.78 < \lambda (\mu\text{m}) < 2.5$ ), infrarrojo medio ( $2.5 < \lambda (\mu\text{m}) < 25$ ) e infrarrojo lejano ( $25 < \lambda (\mu\text{m}) < 50$ ), la zona de interés está ubicada en el infrarrojo medio. La luz IR proveniente de la luz luminosa, se transforma con el interferómetro de Michaelson en un interferograma que es una función de la distancia recorrida por el espejo móvil. Después de atravesar la muestra éste se transforma en un espectro que es el inverso de la distancia, mediante una operación matemática llamada Transformada de Fourier<sup>[33]</sup>.

Tabla 1.- Se muestra los modos vibracionales respecto a los números de onda correspondientes <sup>[24]</sup>.

Enlace	Modos vibracionales	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
Si-Si	Respiración	460
Si-Cl	Estiramiento	584
Si <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	Doblamiento	600-750
Si-O	Doblamiento	810
Si-O	Estiramiento	1000-1300
Si-H	Estiramiento	1900-2200

Las muestras utilizadas fueron las películas delgadas de pm-Si:H depositadas en sustratos de silicio. Los espectros obtenidos de transmisión infrarroja están en el rango de  $400 \text{ cm}^{-1} - 2300 \text{ cm}^{-1}$ . Se tiene que hay presencia de nanocristales y nanocúmulos en la matriz de a-Si:H cuando el espectro muestra corrimientos a bajas frecuencias de  $630 \text{ cm}^{-1}$ . La banda de interés para el estudio de la incorporación de hidrógeno en las películas del pm-Si:H se encuentra en  $1900 \text{ cm}^{-1}$  y  $2200 \text{ cm}^{-1}$  que representan los estiramientos de enlaces Si-H. Se hizo una deconvolución con tres gaussianas alrededor de  $2090 \text{ cm}^{-1}$ , donde la primera banda es asociada a los enlaces aislados de Si-H, estos últimos modos de vibración son muy clásicos en a-Si:H<sup>[34,35,36,37]</sup> y la banda  $2090 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a una mayor fracción de huecos o superficies internas en el pm-Si.<sup>[38,39]</sup> Las bandas alrededor de  $2030 \text{ cm}^{-1}$  se relacionan con el hidrógeno que pasiva la superficie de los nanocristales en las películas de pm-Si:H<sup>[21,40]</sup>. A partir de esta deconvolución podemos calcular el factor de estructura y la concentración de hidrógeno.

Se define el factor estructura como la cantidad de desorden en la red amorfa y es la relación entre las intensidades de las bandas de absorción relacionadas con los modos de tensión Si-H y los modos Si<sub>m</sub>-H<sub>n</sub>.<sup>[41]</sup> Este análisis se logra con la deconvolución obtenida a partir de las áreas  $\alpha_{2090}$ ,  $\alpha_2$  y  $\alpha_3$ . Donde  $\alpha_{2090}$  es el área de una gaussiana en el punto 2090,  $\alpha_2$  es el área de una gaussiana colocada en el rango de 1900 a 2090 y  $\alpha_3$  es el área de una gaussiana colocada en el rango de 2090 a 2200. Se estima, con la siguiente relación:

$$\mathbf{Factor\ estructura\ (\%)} = \frac{\int \alpha_{2090}}{\int \alpha_{2090} + \int \alpha_2 + \int \alpha_3} \quad \text{Ec. (3)}$$

La concentración de enlaces H-Si se estima con la siguiente relación:

$$[\mathbf{Si - H}] = \frac{2.303}{d} K_{[\mathbf{Si-H}]} \int \alpha(\omega) d\omega \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde  $d$  es el espesor de la película,  $K_{[\mathbf{Si-H}]} = 7.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$  es una constante obtenida experimentalmente y la integral es el área bajo la curva en toda la región del espectro que representa el modo de vibración<sup>[42]</sup>.

### 2.3 Análisis de Iones de Retroceso (ERDA)

La técnica Análisis de Iones de Retroceso o ERDA ("Elastic Recoil Detection Analysis") permite analizar la composición de una muestra, especialmente cuando se trata de elementos ligeros. De esta forma, se podría decir que ERDA constituye la técnica complementaria a RBS (Retrodispersión de Rutherford). Esta técnica es de interés para la detección de hidrógeno ya que existen pocas técnicas experimentales capaces de realizar un análisis cuantitativo de este elemento.

El experimento se realizó utilizando dos aceleradores, Pelletron 3MV 9SDH 2 y Van de Graff 5.5 MeV ubicados en el Instituto de Física de la UNAM. Esta técnica consiste en la incidencia de un haz de iones energéticos sobre la muestra. En este caso se utilizaron partículas  $\alpha$  con energía de 3 MeV como proyectiles. El proceso consiste en arrancar átomos del blanco que tengan una masa menor que la del proyectil. La energía del átomo dispersado depende del tipo de colisión (naturaleza del ion y átomo del blanco) y de la profundidad a que ésta se ha producido. Durante el experimento, se discriminan los átomos que inciden sobre el detector a un cierto ángulo sólido. Al conocer la energía del átomo dispersado, su masa y las pérdidas de energía en el material, se puede determinar la profundidad y la concentración a la que se encuentra los átomos que se quieren estudiar.

De esta forma, mediante el valor de la carga (número total de iones incidentes) y la expresión de la sección eficaz o probabilidad de la dispersión, los espectros experimentales (número de eventos por canal de energía) se pueden transformar en perfiles de concentración<sup>21</sup>. Este análisis se realiza mediante un software llamado SIMNRA que contiene las expresiones analíticas que describen el proceso.

La técnica ERDA presenta la ventaja de detectar varios elementos simultáneamente, alta sensibilidad y buena resolución en profundidad (varias decenas en nanómetros). El haz de partículas  $\alpha$  se hizo incidir sobre la superficie a un ángulo de 15° con respecto a la superficie de la muestra. La presión utilizada en las cámaras fue de 10<sup>-6</sup> Torr. Se utilizó un colimador de 1.5 mm y una corriente de haz de 15-20 nA. Se colocó un Mylar (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) de 12 micrómetros de espesor el cual frena los átomos de He dispersados por la superficie de la muestra y sólo deja pasar los átomos de H. Se colocó un detector de barrera superficial a un ángulo de dispersión de 30° con el cual se registró la energía de los átomos de hidrógeno.





**Figura 2.2.- Arreglo experimental que se utilizó en la cámara para las medidas de ERDA en el acelerador Van de Graff 5.5 MeV.**

## **2.4 Espectroscopía Raman**

Esta técnica proporciona un estudio de la estructura molecular de la muestra sin que sea de tipo destructiva. Se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática en la muestra y una pequeña porción de la luz dispersada es analizada. La mayor parte de luz dispersada es la misma que la luz incidente (dispersión de Rayleigh) y no contribuye con información de la estructura o composición de la muestra. Pero existe una pequeña fracción de luz dispersada que presenta un cambio en su frecuencia; es decir, una pequeña fracción de la radiación incidente es dispersada inelásticamente produciendo cambios en la frecuencia que son característicos del material. Esta luz dispersada con frecuencias distintas a la radiación incidente ofrece información sobre la composición molecular y se conoce como dispersión Raman.

La dispersión Raman depende de la polarización de la molécula, debido a que la energía del fotón incidente interactúa con la nube de electrones de los átomos de la molécula. Pueden ocurrir dos casos de interés: primer caso, si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor al incidente se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, al interactuar se obtiene un fotón dispersado que

puede tener menor, igual o mayor energía al incidente en dependencia de su interacción con la red (fonones). Después de ir al estado excitado regresa a un estado base mayor al que tenía inicialmente. El fotón es dispersado con una frecuencia de  $\nu_0 - \nu_r$  llamada la dispersión Raman Stokes. Segundo caso, si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor que la del incidente, se crea una transferencia de energía de la molécula al fotón; es decir, que la molécula antes de la colisión se encuentra en un estado de mayor energía y después de la colisión se encuentra en su estado vibracional fundamental. El fotón es dispersado con una frecuencia  $\nu_0 + \nu_r$  llamada dispersión Raman anti-Stokes. Esta técnica aporta información de la estructura que es utilizada para evaluar la fracción cristalina de las muestras de pm-Si:H. En general, se distinguen picos en tres regiones bien identificadas. El pico encontrado en  $520 \text{ cm}^{-1}$  se asocia a la presencia de silicio cristalino y las bandas alrededor de  $480 \text{ cm}^{-1}$  se asocian a la presencia de silicio amorfo. Por último, usualmente aparecen picos entre  $500 \text{ cm}^{-1}$  y  $517 \text{ cm}^{-1}$  los cuales se asocian a la presencia de nanocristales en el material

Con las mediciones de espectroscopía Raman se pueden determinar las transiciones de silicio amorfo a cristalino, incluso las características de los granos con distintos tamaños. Se puede determinar la fracción cristalina mediante el análisis de los modos fonónicos ubicada entre la banda de  $400 \text{ cm}^{-1}$  y  $550 \text{ cm}^{-1}$ . Este análisis se logra mediante las deconvoluciones (Las gráficas con las deconvoluciones se muestran en el Anexo 6.2) de las contribuciones amorfas y cristalinas mediante la fórmula<sup>[43]</sup>:

$$X_c = \frac{A_{520} + A_{500}}{A_{520} + A_{500} + yA_{480}} \quad \text{Ec. (5)}$$

Donde  $A_{520}$  y  $A_{500}$  son las áreas de los picos localizados de  $520 \text{ cm}^{-1}$  y la región entre  $500 \text{ cm}^{-1}$  y  $517 \text{ cm}^{-1}$ . Y se relaciona  $y$  a la sección transversal de absorción de la fase amorfa a la fase cristalina, en el caso de la películas de pm-Si:H  $y=0.9$  lo cual considera una mayor excitación fonónica de la sección transversal de la matriz de silicio amorfo, respecto al cristalino<sup>[44]</sup>.

Por otro lado para determinar el tamaño promedio de los nanocristales se utiliza el modelo de Richter et al. y Campbell et al. a partir de los picos obtenidos por la deconvolución de los espectros Raman. Este modelo se puede describir por esta ecuación<sup>[45,46]</sup>:

$$\delta = 2\pi \left( \frac{2.24}{\Delta\omega} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. (6)}$$

Donde  $\delta$  es el tamaño promedio de los nanocristales y  $\Delta\omega$  es el valor del corrimiento que se localiza entre el pico nanocristalino y el pico cristalino.

## 2.5 Espectrofotometría a ultravioleta-visible (UV-visible)

La espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis) es una técnica basada en la absorción de radiación electromagnética en el rango ultravioleta-visible ( $\lambda \approx 200-800$  nm) por parte de las moléculas de una muestra ya sea líquida o sólida. Esta absorción provoca transiciones electrónicas desde un orbital molecular de menor energía a uno de mayor energía. En el caso de materiales semiconductores, estos niveles corresponden a estados en la banda de valencia (BV) y estados en la banda de conducción (BC) del material. La espectrometría UV-visible es una técnica muy utilizada para determinar el borde de absorción (banda prohibida) de materiales semiconductores, que para el caso de materiales de banda prohibida directa corresponde a la diferencia entre el mínimo de la banda de conducción (BC) y el máximo de la banda de valencia (BV). Pero, en materiales amorfos existen estados localizados, producidos por el desorden en la red, entre la BC y la BV, por lo que la determinación exacta del valor del ancho de banda del gap óptico ( $E_g$ ) es complicada.

A causa de esto existen varios métodos para la determinación de la banda prohibida. Los modelos mejor utilizados para determinar la banda prohibida en semiconductores amorfos son la brecha de iso-absorción y la brecha de Tauc. La brecha de iso-absorción es un valor obtenido empíricamente, definido como la energía en la cual el coeficiente de absorción  $\alpha(E)$  alcanza el valor  $10^4$  cm<sup>-1</sup>.

El otro método es llamado Banda de Tauc, asume que las reglas de selección se relajan en un semiconductor amorfo y la probabilidad de transiciones ópticas entre BV y la BC son independientes de la energía en un intervalo limitado y que las densidades de estados en las bandas son funciones parabólicas de la energía. La banda de Tauc se obtiene a partir de la ecuación<sup>[47,48]</sup>:

$$\alpha = \beta \frac{(E - E_g^{op})^n}{E} \quad \text{Ec. (7)}$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción para una longitud de onda determinada,  $E_g^{op}$  es el ancho de banda óptica del material y  $\beta$  es una constante, llamada pendiente de Tauc, que se relaciona con la distribución de ángulos de los enlaces presentes en el material y es un parámetro estructural. El valor del exponente  $n$  en la relación (7) puede ser un medio si la transición del electrón es directa o puede ser dos si la

transición es indirecta. Este método es el mejor para estimar el ancho de banda prohibida en materiales semiconductores amorfos o polimorfos relacionados con el silicio.

El equipo utilizado fue el espectrómetro FILMETRICS F10-RT-UV propiedad del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Las medidas se hicieron en los sustratos de cuarzo. El espectro obtenido fue la suma de la reflectancia y la transmitancia y mediante la relación (8) se obtiene la absorbancia.

$$A = \frac{100-(R+T)}{100} \quad \text{Ec. (8)}$$

Utilizando la ley de Lambert-Beer que relaciona linealmente este parámetro con la absorbancia  $A$ , se puede obtener un espectro del coeficiente de absorción  $\alpha$ , descrito por la relación<sup>[49]</sup>:

$$A \propto \alpha(h\nu)d \quad \text{Ec. (9)}$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción del material,  $h\nu$  es la energía del fotón absorbido,  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia del fotón. El modelo de Tauc es muy utilizado para obtener la brecha óptica prohibida efectiva  $E_g^{op}$  del semiconductor amorfo. Se grafica la energía del fotón  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$ , y se hace un ajuste lineal sobre la región correspondiente a la zona de alta absorción de la gráfica. Se obtiene la relación:

$$y = mx + b \quad \text{Ec. (10)}$$

Los valores que se utilizan son  $b$  (intercepto) y  $m$  (pendiente). Para sacar el gap de la muestra se divide menos  $b$  entre  $m$ , es decir:

$$E_g = -\frac{b}{m} \quad \text{Ec. (11)}$$



## 2.6 Técnica de 2 puntas.

Se utiliza esta técnica para obtener las propiedades de transporte de las películas delgadas. Para emplear esta técnica se requiere que el material tenga un depósito de electrodos, en este caso se depositaron electrodos de plata de alta pureza por la técnica de evaporación. De esta manera se sabe el espesor de la muestra y las dimensiones de los contactos óhmicos, utilizando la ley de Ohm, se pueden obtener las curvas de corriente en función del voltaje mediante la fórmula<sup>[50]</sup>:

$$I = \frac{V}{R} = \frac{V W d}{\rho L} \quad \text{Ec. (12)}$$

Donde  $V$  es el voltaje entre electrodos,  $I$  es la corriente,  $\rho$  es la resistividad,  $W$  es el ancho de los electrodos,  $R$  la resistencia de la película,  $d$  el espesor de la película y  $L$  la separación entre los electrodos. Donde  $\rho$  también es de la forma:

$$\frac{1}{\sigma_0} = \rho = \frac{V W d}{I L} \quad \text{Ec. (13)}$$

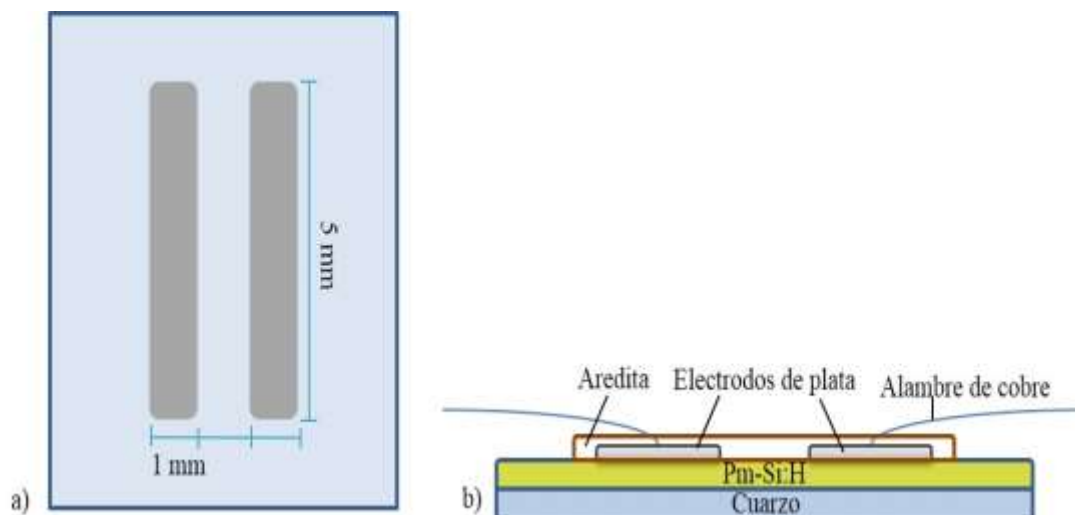
La resistencia total de la muestra ésta compuesta de la resistencia de los contactos  $R_c$ , la resistencia de la interface contacto-muestra  $R_{sp}$  y la resistencia del semiconductor  $R_s$  para el método de 2 puntas la fórmula es de la forma<sup>[50]</sup>:

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_c + 2R_{sp} + R_s \quad \text{Ec. (14)}$$

La resistencia de los contactos casi siempre es cero, pero la resistencia del contacto de la interface contacto-muestra puede ser grande y en realidad no se estaría midiendo la resistencia de la muestra de pm-Si:H sino la suma de estas dos. Sin embargo, las películas delgadas de pm-Si:H, tienen una alta resistividad aproximada de  $4 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ , esto significa que se puede despreciar los términos  $R_c$  y  $R_{sp}$ . Además, se requiere de contactos con geometría bien definidos y un espesor de película uniforme. Por lo tanto esta técnica es eficaz para muestras de alta resistividad.

Las medidas eléctricas se realizaron en las muestras crecidas sobre cuarzo debido a que el cuarzo es altamente resistivo y de esta manera se está garantizando que la única conducción sea la película de pm-Si:H. Estos electrodos de plata contienen una pureza de 99.9% y se depositaron con una evaporadora con una presión de  $1 \times 10^{-3}$  Torr, una corriente de 194 A, con un tiempo de 20 minutos.

Las medidas de los electrodos son 5 mm de largo, 1mm de ancho y 1mm de separación.



**Figura 2.3.- a) Dimensiones de los contactos de plata depositados en el sustrato de cuarzo. b) Configuración del sustrato utilizado para pruebas de conductividad y fotoconductividad.**

Se soldaron alambres con pasta de plata para garantizar la conductividad y después se fijó cada electrodo de plata con araldita epóxica con el propósito de poder manipular las muestras y tener un buen contacto óhmico. De este modo no hay riesgo de que los alambres se despeguen de la pintura de plata al conectar los caimanes del circuito. Se utilizó una cámara metálica completamente cerrada, al ser metálica funciona como una jaula de Faraday y al ser cerrada no permite que entre la luz. Se utilizó una corriente muy baja para impedir que la corriente caliente las muestras. El voltaje se mide con un electrómetro que tiene una alta impedancia de entrada ( $10^{14}$  ohms). Tanto las mediciones de corriente en oscuridad, como las de corriente bajo iluminación se realizan dentro de la cámara.

## **2.7 Mediciones de corriente oscura y fotocorriente.**

Para medir la corriente oscura se mantuvo la cámara cerrada y la lámpara apagada. Se hizo un barrido de voltaje desde -100 V hasta 100 V, de esta forma se obtiene el comportamiento de la conductividad en oscuro de las película.

Para medir fotocorriente en condiciones de iluminación controlada se utiliza en el interior de la cámara un soporte que sostiene una lámpara de halógeno (Osram, 64627hlx) de tal manera se puede manipular la distancia y el ángulo de luminosidad. De este modo la lámpara es la fuente luminosa y su luz incidente se convierte en densidad de energía solar equivalente. La lámpara de halógeno tiene una luz que emite en el espectro visible y simula la intensidad de luz en condiciones atmosféricas, su potencia irradiada es de 100 mW/cm<sup>2</sup>. De manera similar a las mediciones en obscuridad con la cámara cerrada se hizo un barrido desde -100 V hasta 100 V.

Cuando la muestra está iluminada se generan pares electrón-hueco por efecto de los fotones incidentes. Esta generación de pares electrón-hueco depende principalmente del coeficiente de absorción del material y el aumento de concentración de portadores aumenta la conductividad del material.

Se utilizó la técnica de dos puntas para obtener las medidas de fotosensitividad y fotoconductividad. La fotoconductividad ( $\Delta\sigma$ ) la define la literatura como la diferencia entre la conductividad con iluminación  $\sigma_i$  y la conductividad en obscuridad  $\sigma_o$  es decir:

$$\Delta\sigma = \sigma_i - \sigma_o \quad \text{Ec. (15)}$$

Por otro lado, la fotosensitividad (S) determina como es afectada la conductividad del material expuesto a la luz. Se puede obtener la fotosensitividad (S) de dividir la fotoconductividad entre la conductividad en oscuro, es decir<sup>[17,51]</sup>:

$$\mathbf{S} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_o} = \frac{\sigma_i - \sigma_o}{\sigma_o} \quad \text{Ec. (16)}$$

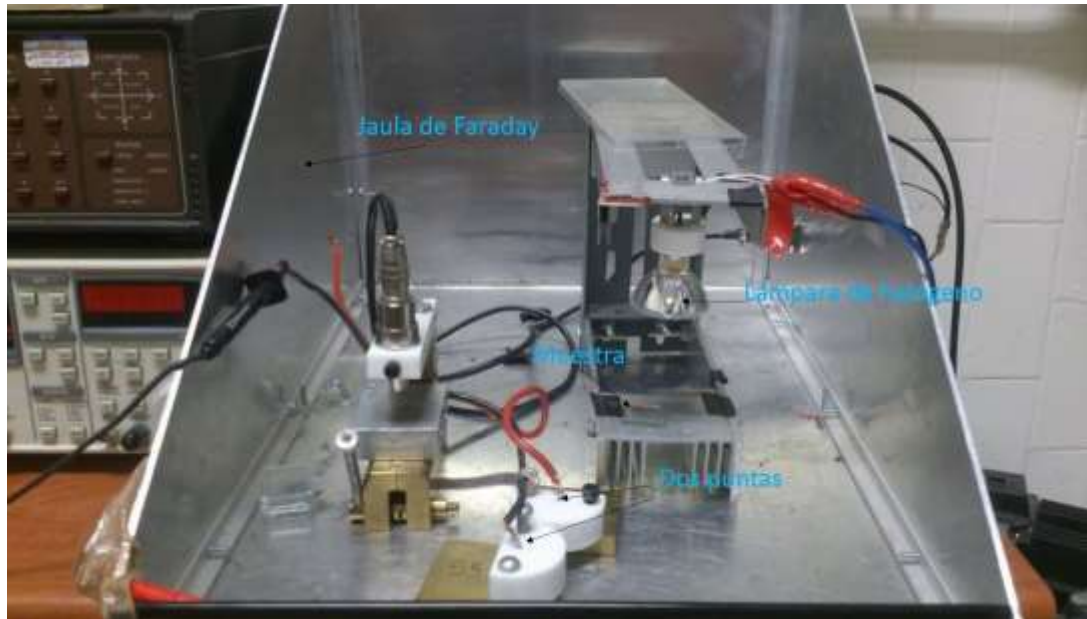


Figura 2.4.- Arreglo experimental para medir la conductividad en oscuro y bajo iluminación.

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

Si se tiene un material poco conductor y se generan en exceso de portadores fotogenerados,  $\Delta n \gg n_0$ , la fotoconductividad se puede expresar en términos de la velocidad de generación  $G$  y el tiempo de vida de los portadores fotogenerados  $\tau$ , en términos de los portadores minoritarios fotogenerados se obtiene la relación 16:

$$\frac{\Delta\sigma}{Gq} = \mu\tau \quad \text{Ec. (17)}$$

El producto “movilidad-tiempo de vida” ( $\mu\tau$ ) es una medida de la sensibilidad del material para la fotoexcitación. También se puede obtener la fotosensibilidad porcentual, mediante la relación 17<sup>[51]</sup>:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \mu\tau \text{ (\%)} \quad \text{Ec. (18)}$$

Las cargas fotogeneradas en una celda solar deben desplazarse hacia contactos de la celda. La distancia media que se desplaza un portador de carga minoritario que se mueve por difusión, antes de recombinar, se denomina longitud de difusión de los portadores minoritarios  $L_{Dif}$ , parámetro importante en un

semiconductor para aplicaciones fotovoltaicas. Entonces la longitud de difusión para electrones y huecos esta expresada por la relación 18<sup>[51]</sup>:

$$L_{Dif} = \sqrt{D\tau} \quad \text{Ec. (19)}$$

Donde  $D$ , es el coeficiente de difusión, que es la facilidad con la que se difunden los portadores dentro del material debido al gradiente de concentración cerca de la superficie del material,  $\tau$  el tiempo de vida<sup>[52,53]</sup>.

Se utiliza la fotosensitividad debido a que se relaciona con la longitud de difusión a través de los parámetros  $D\tau$ . Y además, la longitud de difusión es directamente proporcional a la corriente de una celda solar. Por esta razón es suficiente con medir la fotosensitividad de la muestra para poder determinar sus propiedades electrónicas<sup>[52,53]</sup>.

# Capítulo III

## 3.1 Resultados y discusión

En este capítulo se presenta un análisis de las películas delgadas de silicio polimorfo intrínseco depositadas sobre sustratos de silicio y cuarzo utilizando la técnica de PECVD. Para obtener las muestras se variaron dos condiciones de crecimiento, el flujo de dilución de hidrógeno y la temperatura del sustrato. Variando estos dos parámetros se obtuvieron diversas series de muestras con el propósito de obtener una matriz de estudio. Las propiedades estructurales de las películas de silicio polimorfo se modificaron al cambiar cada uno de estos parámetros de depósito y como consecuencia las propiedades de optoelectrónicas se vieron afectadas.

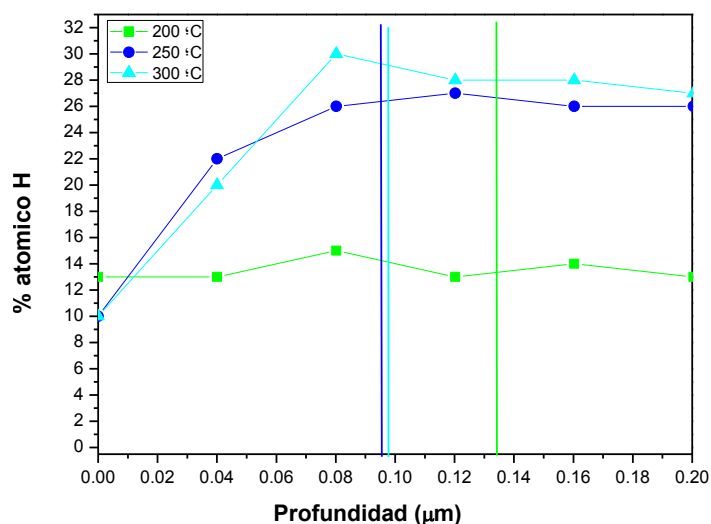
Las películas de silicio polimorfo intrínseco se depositaron sobre silicio cristalino (100) en un sistema convencional PECVD de placas paralelas de área  $126 \text{ cm}^2$  y  $1.5 \text{ cm}$  de separación, activado con una radiofrecuencia (RF) de  $13.56 \text{ MHz}$ . En la tabla 2 se pueden observar los parámetros utilizados para el crecimiento de las muestras. Los depósitos se realizaron con cuatro diferentes diluciones de hidrógeno de 40, 60, 80 y  $100 \text{ sccm}$  y con cuatro temperaturas de  $150$ ,  $200$ ,  $250$  y  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , manteniendo los demás parámetros constantes (potencia, presión, tiempo, flujo de argón y flujo de diclorosilano). En la tabla 2 se pueden observar los parámetros fijos que se utilizaron para obtener todo el conjunto de películas de silicio polimorfo intrínseco. La muestra depositada con una temperatura de  $150^\circ\text{C}$  y un flujo de  $40 \text{ sccm}$  de  $\text{H}_2$ , presentó una mala adherencia, así como una oxidación rápida, al estar en contacto con el ambiente, por lo que no se caracterizó.

Tabla 2.- Condiciones y parámetros de crecimiento en el sistema PECVD para las muestras de pm-Si:H.

Potencia = 10 W, Presión = 500 mTorr, Flujos Ar = 50 sccm, SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> = 7.5 sccm Tiempo = 30 min				
Dilución en H <sub>2</sub> (sccm)	Temperatura (°C)			
40	x	200	250	300
60	150	200	250	300
80	150	200	250	300
100	150	200	250	300

### 3.2 Análisis de ERDA

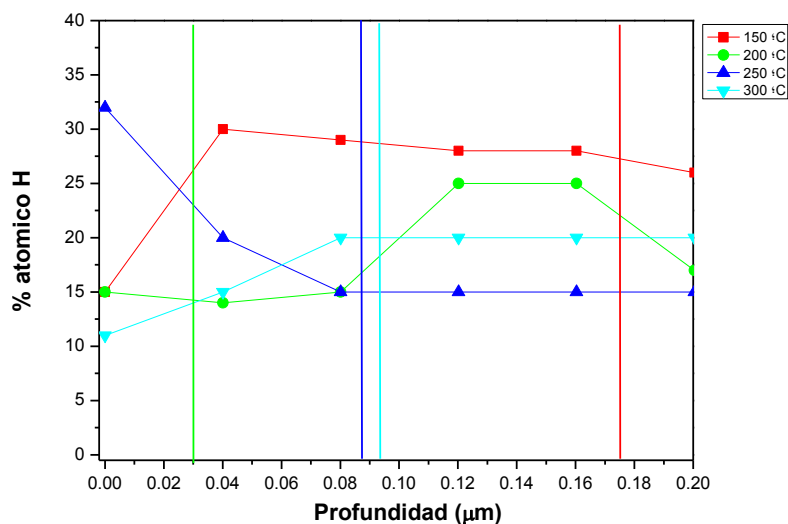
A continuación se pueden apreciar los perfiles de concentración porcentual de hidrógeno en las películas. Se observan diferentes tendencias con respecto a la profundidad.



Gráfica 3.1.- Profundidad de la concentración de hidrógeno en función del espesor de la película, con un flujo de 40 sccm de H<sub>2</sub>.

Cabe mencionar que las líneas verticales representan la interfaz película-sustrato y el punto a la izquierda es la superficie del material y el punto más a la derecha es la interfaz del sustrato de silicio; es decir, las concentraciones están

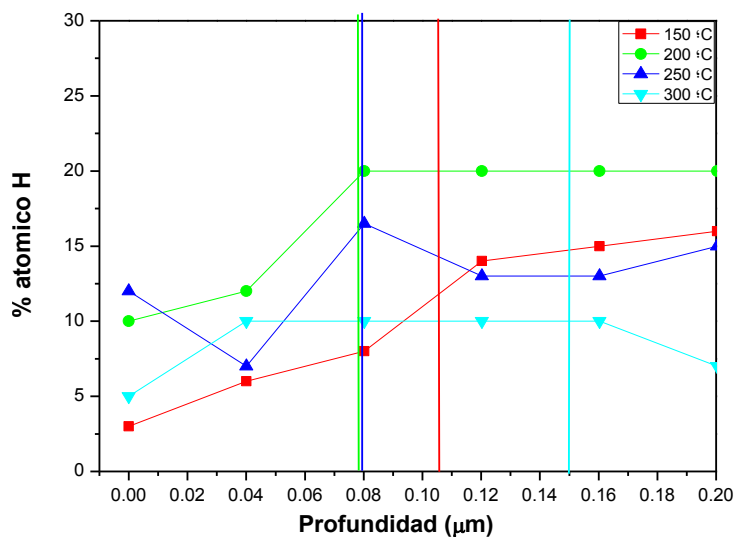
relacionadas con el espesor de la muestra. La gráfica 3.1 presenta la serie depositada con un flujo de 40 sccm de H<sub>2</sub> y temperaturas de 200, 250 y 300 °C. Se observa para las muestras depositadas con temperaturas de 250 y 300 °C una tendencia creciente en el contenido de hidrógeno de 26.4 y 29% con un espesor de 97.7 nm. Sin embargo la muestra depositada con una temperatura de 200 °C tiene una tendencia constante y presenta un espesor de 134.9 nm.



**Gráfica 3.2.- Profundidad de la concentración de hidrógeno con un flujo de 60 sccm de H<sub>2</sub>.**

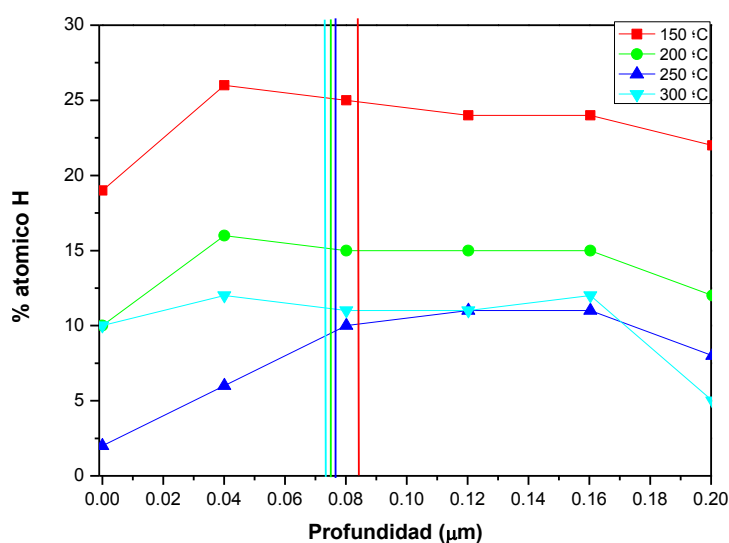
En la gráfica 3.2 se puede apreciar el perfil de concentración (%) de hidrógeno de la serie depositada con un flujo de 60 sccm de H<sub>2</sub> y temperaturas de 150 a 300 °C. Se puede notar que las muestras depositadas con temperaturas de 150 y 300 °C presentan un tendencia creciente con un contenido de hidrógeno de 27.3% y 20% y una profundidad de 174.3 nm y 94 nm respectivamente. La muestra depositada con una temperatura de 200 °C presenta una concentración de hidrógeno de 14.3% a una profundidad de 31.5 nm. La muestra depositada con 250 °C presenta una tendencia decreciente en el contenido de hidrógeno con un valor de 15% y una profundidad de 87 nm.





Gráfica 3.3.- Profundidad de la concentración de hidrógeno con un flujo de 80 sccm de H<sub>2</sub>.

En la gráfica 3.3 se puede observar el perfil de concentración (%) de hidrógeno de la serie depositada con un flujo de 80 sccm de H<sub>2</sub>. Para las muestras depositadas a temperaturas de 150, 200, 250 y 300 °C se observa crecimiento en el porcentaje atómico del hidrógeno en la superficie de 11.7, 19.4, 16.4 y 10% y una profundidad de 105.7, 78, 79.8 y 150 nm respectivamente para cada muestra.

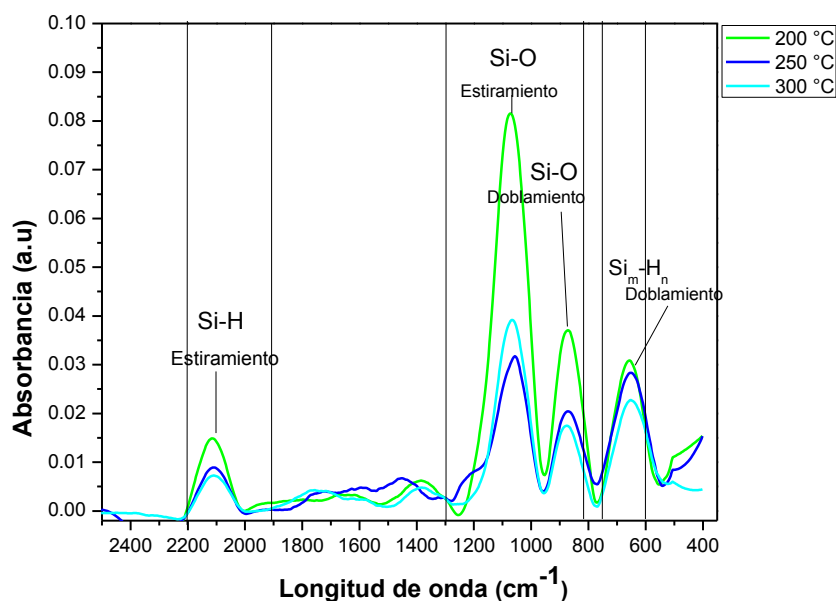


Gráfica 3.4.- Profundidad de la concentración de hidrogeno con un flujo de 100 sccm de H<sub>2</sub>.

En la gráfica 3.4 se puede observar el perfil de concentración (%) de hidrógeno de la serie depositada con un flujo de 100 sccm de H<sub>2</sub>. Se observa para las muestras depositadas a temperaturas de 150, 200, 250 y 300 °C una tendencia creciente en el contenido de hidrógeno con valores de 24.8, 15.2, 9.2 y 11.1%. }Es prácticamente evidente en este caso que cuando tenemos un alto contenido de hidrógeno en el plasma, la temperatura del sustrato donde crece la película, determina el contenido final de hidrogeno dentro del material que ha crecido. La superficie de las películas se empobrece en hidrógeno, esto se asocia a una mejor estabilidad en la película debido a la erosión generada por hidrógeno atómico en enlaces débiles.

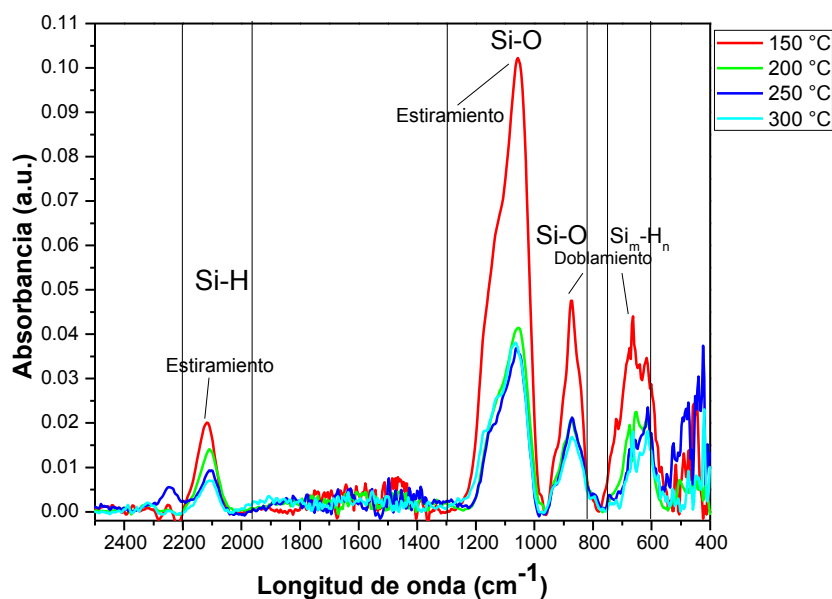
### **3.3 Análisis de FTIR**

Se utilizó la técnica de espectroscopia FTIR con el objetivo de determinar los distintos tipos de enlaces presentes en las películas de silicio polimorfo intrínseco, así como su estabilidad química. La información sobre los distintos enlaces presentes en el material son de tipo Si-H, Si-Cl, Si-O y Si-Si. Las muestras utilizadas fueron sustratos de silicio cristalino de alta resistividad y películas de pm-Si:H y los espectros obtenidos son de absorbancia infrarroja en la región de 400-2500 cm<sup>-1</sup>. A continuación se muestran las gráficas obtenidas por FTIR.



**Gráfica 3.5.-** Espectros de FTIR de las muestras depositadas a temperaturas de 200, 250 y 300°C con un flujo de 40 sccm de H<sub>2</sub>.

La gráfica 3.5 muestra los espectros de FTIR de las películas depositadas a diferentes temperaturas con un flujo de dilución de 40 sccm de H<sub>2</sub>. En la gráfica 3.5 se señalan las posiciones específicas de los picos correspondientes a los modos de vibración de estiramiento de enlaces Si-H, Si-O y doblamiento Si-O y Si<sub>m</sub>-H<sub>n</sub>. Cabe destacar en la gráfica 3.5 la presencia de los picos correspondientes a los enlaces de tipo estiramiento Si-H en la región de 1990 a 2200 cm<sup>-1</sup>, estos modos de vibración están asociados a los enlaces monohidruros de silicio incorporados en la matriz de silicio amorfo, los cuales son enlaces débiles y metaestables propensos a generar la degradación del material inducida por la luz<sup>[54,55,56,57,58]</sup>. En todas las muestras están presentes los modos de vibración de doblamiento y estiramiento correspondientes a los enlaces de tipo de Si-O, en el rango de 810 a 1200 cm<sup>-1</sup>. La presencia de estos modos atribuye a que el material tiene una estructura porosa, de modo que presentan un proceso de oxidación debido a reacciones de hidrólisis con la exposición del medio ambiente; es decir, existen enlaces de tipo Si-H (3.4 eV) y Si-Cl (4.75 eV)<sup>[59]</sup> y con la humedad el enlace Si-H reacciona produciendo vapor de cloruro de hidrógeno HCl y dejando sub-óxidos Si-O y Si-O<sub>2</sub>, en la estructura<sup>[60,61]</sup>. Estos enlaces son malos, debido a que degradan las muestras de pm-Si:H. En la región de 550 a 750 cm<sup>-1</sup> se observan modos de vibración de tipo doblamiento correspondientes a los enlaces de Si<sub>m</sub>H<sub>n</sub>, enlaces importantes relacionados con la pasivación de la superficie de nanocristales de silicio en la película<sup>[5,62]</sup>. Es decir, el hidrógeno se enlaza con el silicio completando su enlace y no crea defectos que afecten la absorción, la conducción, etc.

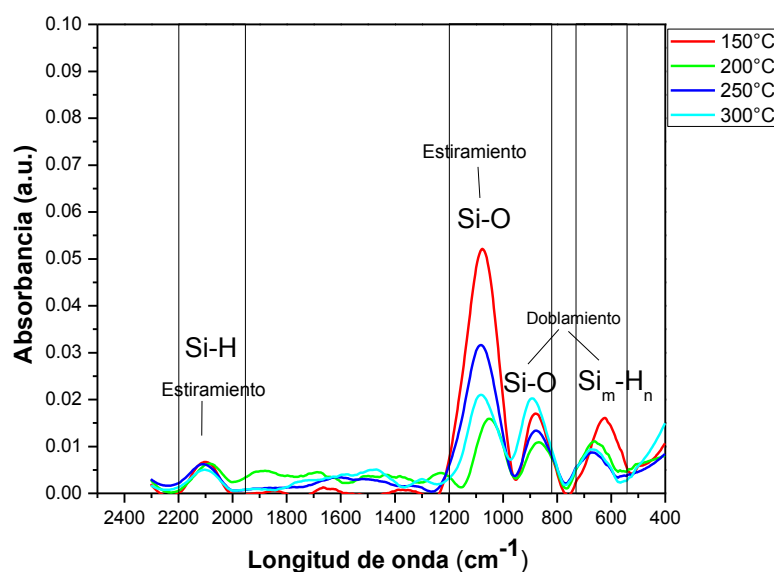


**Gráfica 3.6.- Espectros de FTIR de las muestras depositadas con temperaturas de 150, 200, 250 y 300 °C, con un flujo de H<sub>2</sub> de 60 sccm.**

En la gráfica 3.6 se pueden observar los espectros de absorción obtenidos por la técnica de FTIR que representan las muestras depositadas a diferentes temperaturas con un flujo de hidrógeno de 60 sccm. En el gráfico pueden ser observadas las posiciones específicas de los picos correspondientes a los modos de vibración de estiramiento de enlaces Si-H, Si-O y doblamiento Si-O y Si<sub>m</sub>-H<sub>n</sub>. Hay que destacar de la gráfica 3.6 los picos correspondientes a los modos de vibración de estiramiento para enlaces tipo Si-H en la región de 1990 a 2200 cm<sup>-1</sup>, los que ya se comentó que están asociados a los enlaces monohidruros de silicio incorporados dentro de la matriz amorfa. Por otra parte, pueden ser observados en todas las muestras, los enlaces de tipo doblamiento y estiramiento de Si-O, en la región de 810 a 1200 cm<sup>-1</sup>. También se observa en el rango de 550 a 750 cm<sup>-1</sup> la existencia de enlaces de tipo doblamiento de Si<sub>m</sub>H<sub>n</sub><sup>[5,62]</sup>.

Cabe resaltar que la muestra depositada Si-O una temperatura de 150 °C, tiene una mayor cantidad de enlaces de tipo Si-O en la región de 800 a 1200 cm<sup>-1</sup> y en el intervalo 1990 a 2200 cm<sup>-1</sup> se observa mayor concentración de enlaces Si-H. Esto se debe a la baja temperatura utilizada en este depósito (150 °C), la cual influye en el movimiento de las especies sobre la superficie del sustrato y como consecuencia se observa un incremento considerable de enlaces débiles Si-H. Esto es malo para la muestra, debido a que cuando se expone la película con el medio

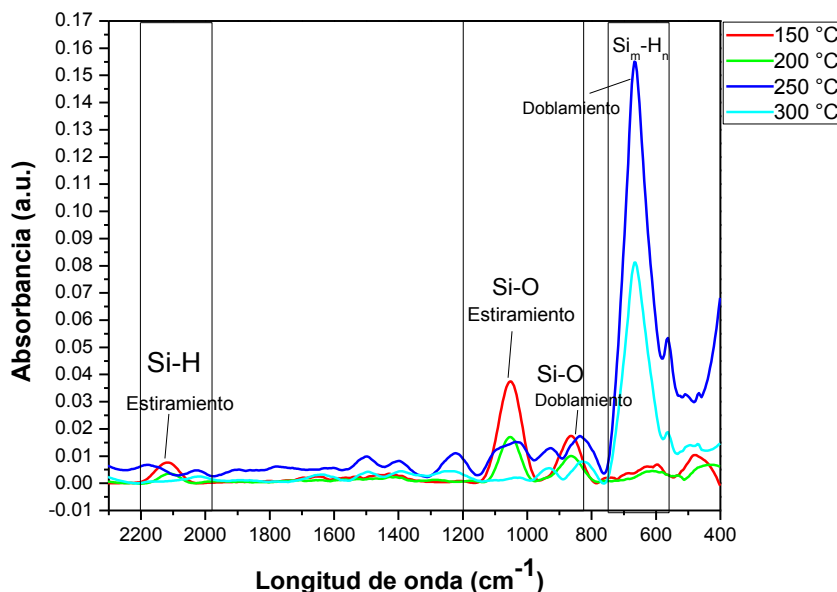
ambiente se degrada ya que el oxígeno se incorpora por una reacción de hidrólisis de modo que forma enlaces Si-O que son más estables que Si-H<sup>[24,59,63]</sup>.



**Gráfica 3.7.- Espectros de FTIR de las muestras depositadas con un flujo de hidrogeno a 80 sccm y temperaturas de 150, 200, 250 y 300 °C.**

En la gráfica 3.7 se observan los espectros de absorción obtenidos por la técnica de FTIR de las muestras depositadas a diferentes temperaturas con un flujo de dilución de 80 sccm de H<sub>2</sub>. Se indican las posiciones específicas de los picos correspondientes a los modos de vibración de estiramiento de enlaces Si-H, Si-O y doblamiento Si-O y Si<sub>m</sub>-H<sub>n</sub>. Se distinguen claramente los picos correspondientes a los modos de vibración de estiramiento para enlaces del tipo Si-H en la región de 1990 a 2200 cm<sup>-1</sup>. En todas las muestras se pueden observar los enlaces de tipo doblamiento y estiramiento de Si-O, en la región de 810 a 1200 cm<sup>-1</sup>. Como se mencionó anteriormente estos enlaces degradan las muestras debido a un proceso de hidrólisis cuando las películas son expuestas al medio ambiente, el oxígeno se incorpora a la película de silicio polimorfo de modo que forma enlaces Si-O<sup>[59,63]</sup>. También se observa en la región de 550 a 750 cm<sup>-1</sup> la presencia de enlaces de tipo doblamiento de Si<sub>m</sub>H<sub>n</sub>, como se dijo anteriormente enlaces importantes relacionados con la pasivación de la superficie de los nanocristales de silicio en la película<sup>[5,62]</sup>. Con una menor intensidad que las muestras anteriores depositadas a una temperatura de 150 °C y con flujos de 40 y 60 sccm de H<sub>2</sub>, aquí con 80 sccm de H<sub>2</sub>, se vuelve a presentar una mayor cantidad de enlaces de tipo Si-O en el intervalo de 800 a 1200 cm<sup>-1</sup> y en la región 1990 a 2200 cm<sup>-1</sup> se observa mayor concentración de enlaces Si-H que en las demás muestras. Se presenta una cantidad mayor de

enlaces débiles de tipo Si-H, enlaces malos que degradan las películas al ser expuestas las películas con el medio ambiente, debido a que el oxígeno se incorpora por una reacción de hidrólisis de modo que forma enlaces Si-O<sup>[59,63]</sup>.

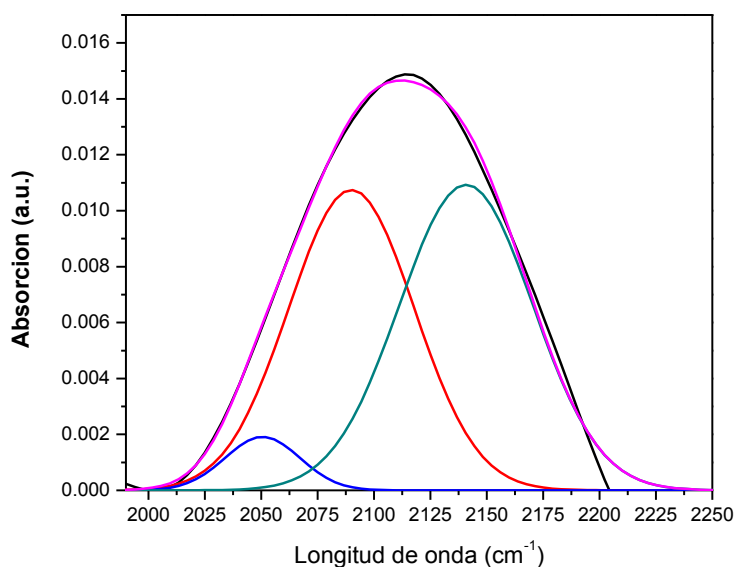


**Gráfica 3.8.- Espectros de FTIR de las muestras depositadas a temperaturas de 150, 200, 250 y 300 °C con un flujo de 100 sccm de H<sub>2</sub>.**

La gráfica 3.8 muestra espectros de FTIR que representan las muestras depositadas a diferentes temperaturas con un flujo de dilución de 100 sccm de H<sub>2</sub>. En la gráfica se señalan posiciones específicas de picos correspondientes a los modos de vibración de estiramiento de enlaces Si-H, Si-O y doblamiento Si-O y Si<sub>m</sub>-H<sub>n</sub>. De lo principal hay que destacar de la gráfica 3.8 los picos correspondientes a los enlaces de tipo estiramiento Si-H localizados entre 1990 y 2200 cm<sup>-1</sup>, no se distinguen claramente. Los enlaces de tipo doblamiento y estiramiento de Si-O, en el rango de 810 a 1200 cm<sup>-1</sup> no se observan en todas las muestras, a excepción de la muestra depositada con 150 °C. Esta disminución en los enlaces Si-O se asocia a la erosión de enlaces débiles en la matriz amorfa debido al alto contenido de hidrógeno y en consecuencia existe una mejor estabilidad en las películas. Para las muestras depositadas a 250 y 300 °C, en el rango de 550 a 750 cm<sup>-1</sup> se puede observar altos picos en los modos de vibración correspondientes a enlaces de tipo doblamiento Si<sub>m</sub>H<sub>n</sub>. Esto es bueno para la estabilidad de la película debido a que estos enlaces son relacionados con la pasivación de la superficie de nanocristales de silicio embebidos en la película<sup>[5,62]</sup>.

Se hizo un estudio de la incorporación de los enlaces de tipo Si-H en la película de pm-Si:H en la banda de estiramiento entre 1900 y 2200 cm<sup>-1</sup>. Este

estudio consiste en hacer una deconvolución de tres picos, los picos alrededor de  $1990\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los enlaces de tipo monohidruros (Si-H) y para  $2090\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces de tipo polihidruros (Si-H<sub>n</sub>). Esta banda es asociada en el a-Si:H, como un indicativo de una mayor fracción de huecos o superficies internas en el material. Con esta deconvolución se puede calcular el factor estructura. Este factor se discute con más detalle en la sección 2.2. La gráfica 3.9 muestra el análisis deconvolutivo para la muestra depositada con una temperatura de  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  y un flujo de  $40\text{ sccm}$  de  $\text{H}_2$ . Un análisis detallado de todas las muestras se encuentran en el Anexo 6.1

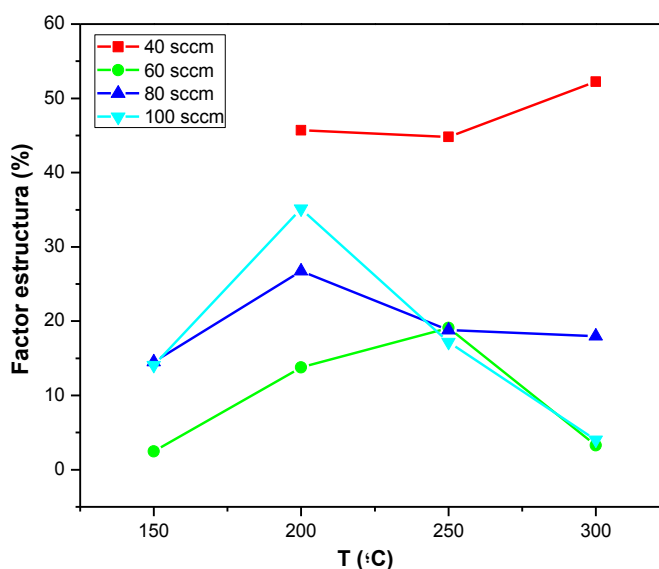


**Gráfica 3.9.- Análisis deconvolutivo del espectro FTIR, representa el análisis realizado a todo el grupo de muestras.**

Del análisis deconvolutivo de los resultados de FTIR y utilizando la ecuación 3 se obtuvo el factor estructura. Las áreas bajo las curvas son designadas como:  $\alpha_2$  representa el pico correspondiente a los enlaces aislados de monohidruros de enlaces Si-H en la matriz amorfa,  $\alpha_{2090}$  representan polihidruros y es la banda asociada a  $2090\text{ cm}^{-1}$  indica una mayor fracción de huecos o superficies internas en el pm-Si y  $\alpha_3$  corresponde a poliméricos y trihidruros en la matriz amorfa<sup>[54,55,56,57,58]</sup>.

### 3.3.1 Factor Estructura

A partir de la deconvolución podemos calcular el factor estructura el cual es proporcional a la banda de  $2090\text{ cm}^{-1}$  con respecto al total de la banda de estiramiento<sup>[3,64]</sup>. El factor estructura se relaciona con la cantidad de desorden en la red amorfa, es decir, si el material presenta un bajo factor estructura la matriz amorfa tendrá un mayor ordenamiento. La temperatura es un parámetro que influye en las muestras depositadas, si se incrementa la temperatura del sustrato el factor de estructura disminuye<sup>[65]</sup>. Esto indica una red amorfa más ordenada y a su vez una película más densa que se relaciona con un cambio en la configuración de enlaces de hidrógeno<sup>[24]</sup>.



**Gráfica 3.10.- Factor de estructura en función de la temperatura.**

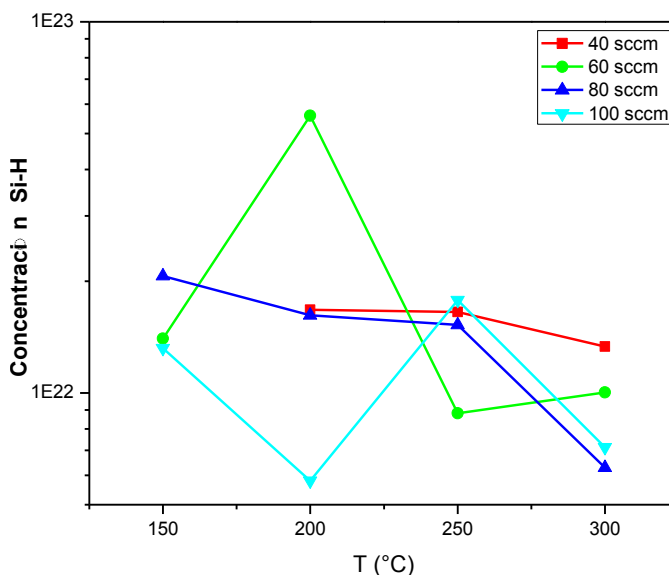
En la gráfica 3.10 se muestra el factor de estructura como función de la temperatura de depósito para flujos de 40, 60, 80 y 100 de sccm de  $\text{H}_2$  respectivamente y con temperaturas de crecimiento de 150, 200, 250 y 300 °C. Se pueden observar para la corrida depositada con 40 de sccm de  $\text{H}_2$  valores altos en el factor estructura, es decir, el grado de ordenamiento que presenta en la matriz amorfa es menor.

Este comportamiento se debe a que la baja dilución de hidrógeno genera un alto contenido de polihidruros  $\text{Si-H}_2$  en la película<sup>[66,67,68]</sup>. Por otro lado, los resultados de ERDA de las gráficas 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4. Muestran que con el



incremento de la dilución de hidrógeno disminuye el porcentaje atómico de hidrógeno, lo cual está en concordancia con lo observado en el análisis de FTIR. En donde se observa una disminución de enlaces Si-H con el aumento de la dilución de H<sub>2</sub>. Para las series depositadas con flujos de 60, 80 y 100 sccm de H<sub>2</sub>, se observa que el factor estructura disminuye a mayor temperatura<sup>[65]</sup>. Ya explicado anteriormente, esto indica una red amorfa más ordenada relacionada con un cambio en la configuración de enlaces de hidrógeno<sup>[24]</sup>.

### 3.3.2 Concentración de Si-H



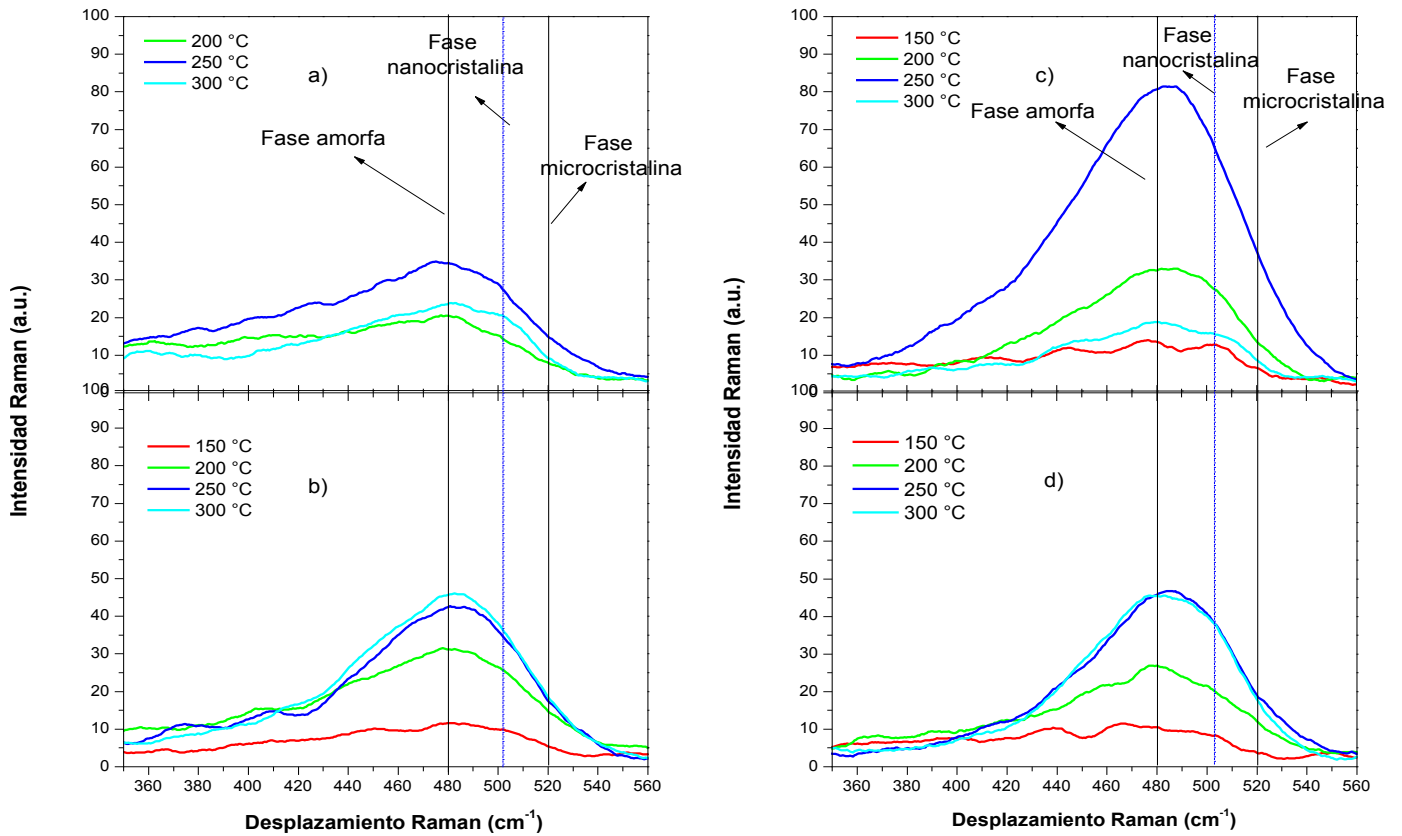
**Gráfica 3.11.- Concentración de enlaces tipo Si-H en función de la temperatura para distintas diluciones de hidrogeno.**

En la gráfica 3.11 se observa la concentración de enlaces tipo Si-H en función de la temperatura para distintas diluciones de 40, 60 y 80 sccm H<sub>2</sub>. Se observa para 40 sccm de H<sub>2</sub> la concentración de enlaces es casi constante, disminuye ligeramente. Sin embargo, cuando se aumenta la dilución de H<sub>2</sub> a 80 sccm de H<sub>2</sub> existe un aumento brusco en la concentración de enlaces Si-H y después disminuye a valores cercanos al inicial. En la serie depositada con una dilución de 60 sccm de H<sub>2</sub> no hay una tendencia tan marcada, en 200 °C se observa un aumento brusco y después una disminución considerable en la concentración para temperaturas de 250 y 300 °C. Cabe destacar que todas las muestras crecidas a temperaturas

mayores de 250 °C presentan una baja concentración de enlaces Si-H. Esto se debe a que temperaturas moderadas se observa una baja difusión de hidrógeno en la película y a altas temperaturas se presenta una rápida difusión o efusión de hidrogeno.<sup>[69,70]</sup>

Sin embargo, las muestras depositadas con una alta dilución de 100 sccm de H<sub>2</sub> no presentan una tendencia se asocia este comportamiento a la baja presencia de enlaces Si-H, debido a la erosión generada por hidrógeno atómico en enlaces débiles y con una estructura rica en hidrógeno.

### 3.4 Análisis de espectroscopía Raman.

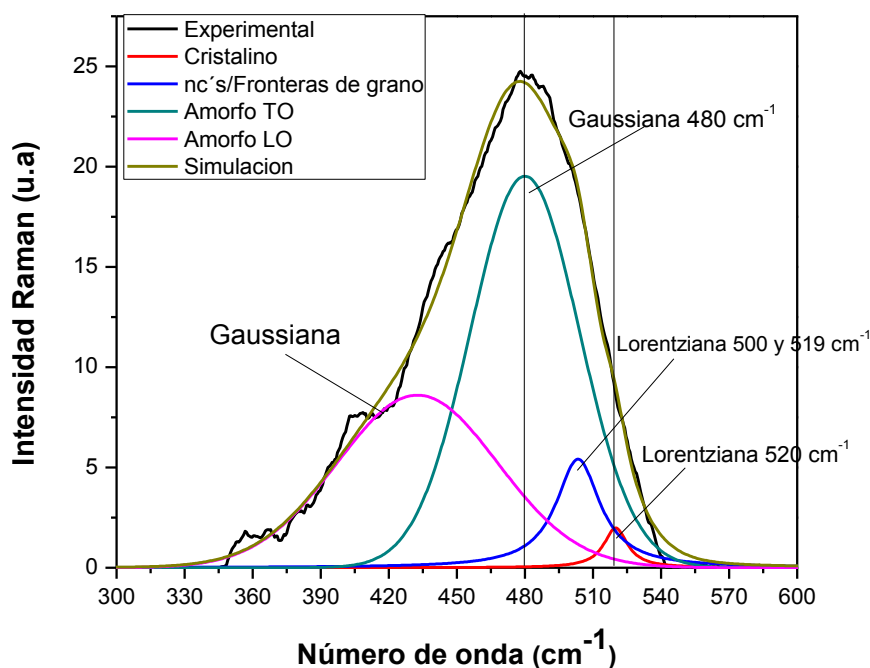


Gráfica 3.12.- Espectros Raman de las películas de silicio polimorfo crecidas a temperaturas de 150, 200, 250 y 300 °C y con flujos de hidrógeno de a) 40, b) 60, c) 80 y d) 100 sccm de H<sub>2</sub> respectivamente.

En la gráfica 3.12 se muestran los espectros Raman de todas las películas. En general se ha demostrado que el espectro de Raman de estos materiales consta de tres contribuciones principales correspondientes al modo óptico transversal (TO): un pico ancho centrado en  $480\text{ cm}^{-1}$  (fase amorfa); (N. Budini y Col.<sup>36</sup> mostraron que las posiciones del pico por debajo de  $500\text{ cm}^{-1}$ , es decir, entre  $480$  y  $500\text{ cm}^{-1}$  corresponde a efectos de las fronteras de grano entre los nanocristales y la matriz amorfa), otro pico centrado en  $520\text{ cm}^{-1}$  (fase cristalina), y en la región entre  $500$  y  $519\text{ cm}^{-1}$ , el pico se asigna a los modos de vibración ópticos generados por confinamiento cuántico en nanocristales de diferentes tamaños<sup>37</sup>.

En la gráfica 3.12 se puede observar que los espectros Raman de las películas depositadas a una temperatura de  $150\text{ °C}$  presentan un pico menor que las demás y una distribución ancha sin un centro específico, lo que indica que existe la presencia de una fase amorfa y nanocristalina. Con una temperatura de  $200\text{ °C}$  se observa un pico ancho casi centrado en  $480\text{ cm}^{-1}$  con una ligera inclinación en la región de la fase nanocristalina. Al aumentar la temperatura a  $250\text{ °C}$  se sigue observando mayoritariamente la contribución amorfa ancha centrada en  $480\text{ cm}^{-1}$  y se empieza a observar un pico en la región de la fase nanocristalina. Cabe resaltar que en todas las series esta distribución ancha es mayor que las demás muestras excepto en la serie depositada con un flujo de  $60\text{ sccm}$  de  $\text{H}_2$ , lo que indica que la película contiene una mayor presencia de fase amorfa, aunque se puede observar la presencia de la fase nanocristalina<sup>38-40</sup>. A una temperatura de  $300\text{ °C}$  se observa para las series depositadas con flujos de  $60$  y  $100\text{ sccm}$  un hombro muy similar entre  $480$  y  $520\text{ cm}^{-1}$  lo cual indica una presencia de fase amorfa y nanocristalina<sup>38,41</sup>.

Se observa para todas las muestras en general que la fase preeminente es la amorfa en algunos casos en particulares se puede observar un hombro en la región entre  $500$  y  $540\text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica la presencia de una fase cristalina, en ninguna de las muestras se observa un pico bien definido de la fase cristalina. Estos comportamientos demuestran que las estructuras internas están en función de la temperatura del sustrato y la dilución en hidrógeno.



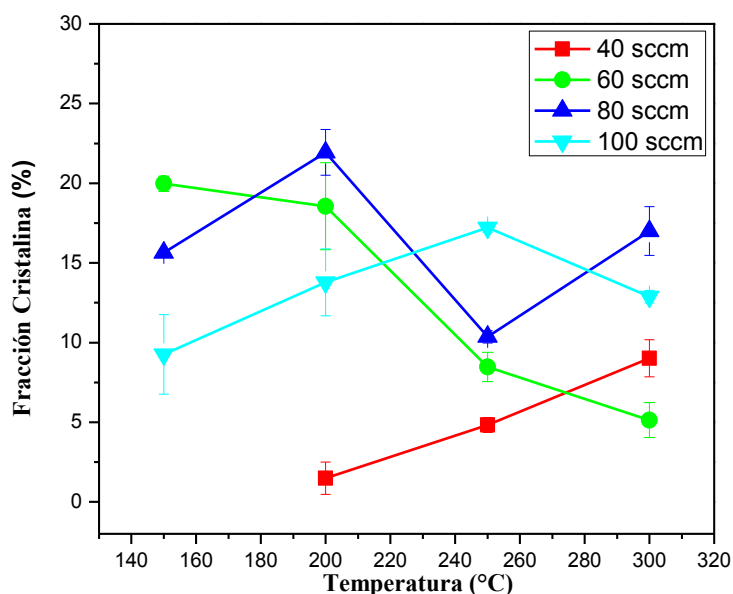
**Gráfica 3.13.-** Deconvolución de un espectro Raman para una muestra, representa el análisis realizado a todas las series. Muestra depositada con una dilución de 60 sccm de H<sub>2</sub> con una temperatura de 200 °C.

La gráfica 3.13 muestra depositada con un flujo de 60 sccm de H<sub>2</sub> con una temperatura de 200 °C es la representación de la deconvolución del espectro Raman de las series depositadas con variación de la temperatura y flujo de H<sub>2</sub>. Considerando que existe una tercera fase nanocrystalina en las películas de pm-Si:H, la deconvolución se hizo con dos curvas Lorentzianas que corresponden a la fase nano y microcrystalina, y dos curvas Gaussianas correspondientes a la fase amorfa<sup>[37,56]</sup>. Los picos correspondientes a la fase amorfa y microcrystalina se fijaron en las posiciones de 480 y 520 cm<sup>-1</sup>. El tercer pico se colocó en el mejor ajuste entre 500 y 517 cm<sup>-1</sup>. El cuarto pico se ajustó a la izquierda de 480 cm<sup>-1</sup>. Las deconvoluciones de los espectros Raman de todas las muestras se encuentran en el Anexo 6.2

De este análisis deconvolutivo que se hizo a los espectros de Raman se obtuvo la fracción cristalina  $X_c$ , utilizando la relación 5. Se nombran las áreas bajo las curvas como  $A_{520}$ ,  $A_{500}$  y  $A_{480}$ , que representan los picos correspondientes a la fase cristalina, nanocrystalina y amorfa<sup>[56,72]</sup>.

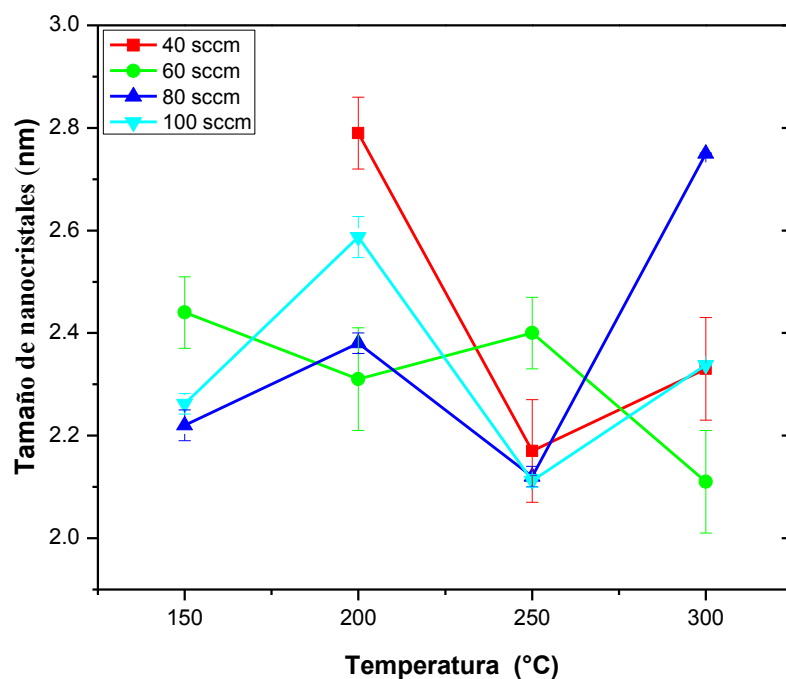
Además, se puede obtener el tamaño promedio de los nanocristales,  $D_R$ , con el pico asociado a la fase nanocristalina entre  $500-519\text{ cm}^{-1}$  y mediante la relación 6, que se basa en modelo de confinamiento cuántico<sup>[56,72,71]</sup>.

Las gráficas 3.14 y 3.15 muestran los comportamientos tanto de la fracción cristalina,  $X_c$ , como el comportamiento del tamaño promedio de los nanocristales,  $D_R$ , como función de la temperatura. En el mismo gráfico se muestran las incertidumbres de cada dato, las que se calcularon utilizando propagación de errores en las diferentes deconvoluciones.



**Gráfica 3.14. Comportamiento de la fracción cristalina, como función de la temperatura.**

En la gráfica 3.14 se puede observar la fracción cristalina de las muestras depositadas de silicio polimorfo. Es posible observar que las series depositadas con 40 y 100 sccm de  $H_2$ , tienen una tendencia a aumentar  $D_R$ , con el aumento de la temperatura. Mientras que para la serie depositada con un flujo de 60 sccm de  $H_2$  presenta una tendencia decreciente. Cabe resaltar que la serie depositada con un flujo de 80 sccm de  $H_2$  no presenta una tendencia tan marcada. Debido a que el incremento de la temperatura del substrato ocasiona una mayor movilidad de las especies en la superficie de crecimiento y esto puede estar relacionado a un régimen de crecimiento o de erosión al haber mayor cantidad de hidrógeno en el plasma durante el depósito<sup>[40]</sup>.



**Gráfica 3.15. Tamaños de los nanocristales,  $D_R$ , como función de temperatura  $T$ . Para diferentes flujos de hidrógeno. Cada perfil muestra su barra de error.**

De la gráfica 3.15 se puede observar la tendencia que siguen los tamaños de los nanocristales embebidos dentro de la matriz amorfa. Para las muestras depositadas con un flujo de 60 sccm de  $H_2$  se puede observar una disminución en el tamaño de los nanocristales con el aumento de la temperatura de crecimiento. Sin embargo, las series depositadas con flujos de 40, 80 y 100 sccm de  $H_2$ , no presentan una tendencia tan marcada con la temperatura. Cabe resaltar que el tamaño de los nanocristales están entre 2.1 y 2.8 nm. Para detectar el comportamiento de estos parámetros con una mejor precisión tanto de la Fracción Cristalina como del tamaño promedio de los nanocristales, se obtuvo la incertidumbre de cada dato utilizando propagación de errores.

A continuación, en la tabla 3 se muestran los resultados de  $D_R$  y  $X_c$  como una función de la temperatura para las 4 series.

Tabla 3.- Fracción volumétrica cristalina Xc y tamaño promedio de los nanocristales D<sub>R</sub>.

Presión = 500 mTorr, Potencia = 10 W, Tiempo = 30 min.				
Flujo, SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> = 7.5 sccm, Ar = 50 sccm				
Temperatura (°C)	Fracción Cristalina Xc			
	40 sccm	60 sccm	80 sccm	100 sccm
150	-	20.0 ± 0.5	15.6 ± 0.2	9.3 ± 2.50
200	1.5 ± 1.0	18.6 ± 2.7	21.9 ± 1.4	13.8 ± 4.1
250	4.8 ± 0.5	8.5 ± 0.9	10.4 ± 0.4	17.2 ± 0.3
300	9.0 ± 1.2	5.1 ± 1.1	17.0 ± 1.5	12.9 ± 0.4
Temperatura (°C)	Tamaño promedio de nanocristales (nm)			
	40 sccm	60 sccm	80 sccm	100 sccm
150	-	2.44 ± 0.07	2.22 ± 0.03	2.26 ± 0.02
200	2.78 ± 0.07	2.30 ± 0.10	2.37 ± 0.02	2.58 ± 0.04
250	2.17 ± 0.10	2.40 ± 0.07	2.11 ± 0.02	2.11 ± 0.01
300	2.33 ± 0.10	2.11 ± 0.10	2.74 ± 0.02	2.33 ± 0.01

La fracción cristalina no hace distinción entre las fases nanocristalina y microcristalina. Es decir, el incremento de la fracción cristalina puede ser igual para dos muestras con microestructura diferente, se puede obtener la fracción cristalina con combinaciones diferentes de tamaño de los nanocristales y densidad de los nanocristales embebidos en la matriz amorfa. El aumento de la fracción cristalina se puede obtener de dos contribuciones diferentes: primera, existe un incremento en la densidad de los nanocristales y no del tamaño de los nanocristales. Segunda, existe un incremento del tamaño de los nanocristales y no de la densidad de los nanocristales<sup>[24]</sup>.

En la tabla 3 se observa que en todas las muestras el tamaño promedio de los nanocristales están entre 2.1 nm y 2.8 nm de diámetro. Por lo tanto, se puede

decir que las propiedades ópticas de las películas serán influenciadas por confinamiento cuántico, por la densidad de estos nanocristales y por distribución dentro de la matriz amorfa<sup>[5]</sup>.

### 3.5 Espesores de las películas de silicio polimorfo intrínseco

Los espesores de las películas se obtuvieron por perfilometría y se corroboraron con los resultados de elipsometría. Para perfilometría se utilizaron escalones en las películas, con lo cual se realizaron mediciones de estos escalones en 4 diferentes puntos de cada muestra para determinar con un promedio cada espesor.

**Tabla 4.- Espesores de las películas delgadas de pm-Si:H para las diferentes condiciones de depósito.**

Temperatura (°C)	Espesores (nm) [ $\pm 0.3$ nm]			
	40 sccm	60 sccm	80 sccm	100 sccm
150	-	174.3	105.7	83.5
200	134.9	31.5	78.0	74.3
250	95.0	87.0	79.8	73.9
300	97.7	94.0	150.0	76.0

En la Tabla 4 se muestran los espesores obtenidos para las películas de pm-Si-H, los cuales se obtuvieron con la técnica de perfilometría. Los espesores de las muestras se encontraron entre 31.5 y 174.3 nm, espesores muy por debajo de lo esperado<sup>[7,24,53]</sup>. Este comportamiento en los espesores se debe a la baja potencia de RF de 10 W y al tiempo de crecimiento de 30 minutos, que influye en la tasa de depósito debido a que modifica la rapidez de disociación de los gases. En este trabajo se optó por aumentar el tiempo de depósito para obtener espesores mayores, estos resultados se muestran más adelante. Es importante también destacar el papel de hidrógeno durante el crecimiento, el cual limita el crecimiento de las películas pues tiende a generar ataque en la superficie durante el crecimiento.



### 3.6 Índice de refracción

Tabla 5.- Índices de refracción de todas las serie de 40, 60 80 y 100 sccm de hidrógeno en función de la temperatura.

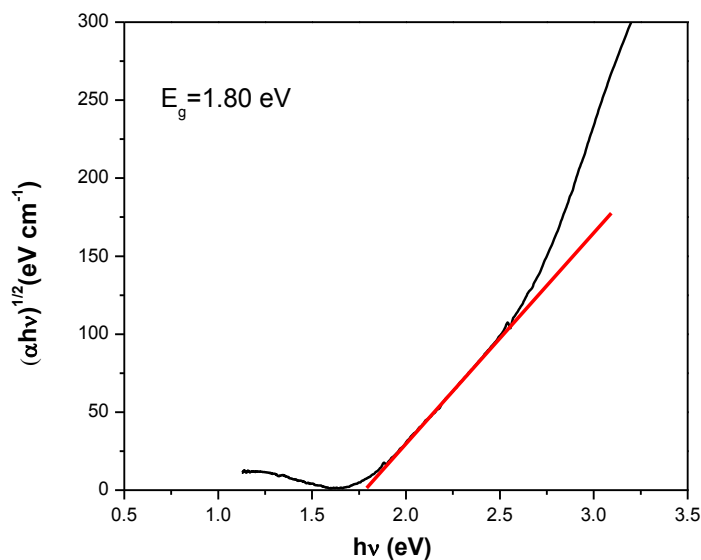
Índice de refracción				
T(°C)	40 sccm	60 sccm	80 sccm	100 sccm
150	-	1.5 ± 0.1	1.7 ± 0.1	-
200	1.7 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.7 ± 0.1	-
250	2.0 ± 0.1	1.3 ± 0.1	2.1 ± 0.1	-
300	1.3 ± 0.1	1.7 ± 0.1	2.0 ± 0.1	-

En la tabla 5 se observan los resultados de la caracterización por elipsometría de nulidad. El índice de refracción varía entre 1.3 y 2.1, por lo cual se observa que hay un cambio significativo en esta propiedad de las películas debido a las diferentes temperaturas de depósito. Cabe mencionar que para la serie depositada con un flujo de 100 sccm de H<sub>2</sub> el programa no convergió y no se obtuvieron medidas. Esto se asocia a la alta rugosidad superficial y a una red menos abierta relacionada con el bajo factor estructura obtenido del análisis de FTIR ya mostrado anteriormente. De este modo se obtiene un material de mejor calidad y con menos hidrógeno débilmente enlazado a medida que la temperatura aumenta<sup>[24]</sup>.

Los bajos índices de refracción se deben a la cantidad de oxígeno incorporado en la matriz amorfa como se observó en el análisis de los espectros obtenidos por FTIR, existe una presencia significativa de enlaces tipo Si-O en la región entre 800-1200 cm<sup>-1</sup><sup>[74,63]</sup>; es decir, hay una existencia de dióxidos de silicio SiO<sub>2</sub> que afectan el índice de refracción. Además se han reportado en la literatura que estos dióxidos de silicio presenta un índice de refracción de 1.4 y los materiales de silicio presentan índices de refracción de n= 3.44<sup>[73]</sup>. Por lo que los resultados obtenidos son el resultado de un índice refracción efectivo promedio entre el óxido de silicio y el silicio, lo cual está entre los valores obtenidos de las películas depositadas<sup>[75,76]</sup>.

### 3.7 Gap óptico

Como fue mencionado anteriormente, para obtener el Gap óptico de las muestras de pm-Si:H se aplicó el modelo de Tauc a los resultados de espectroscopía de UV-visible. Es decir, se utilizan los datos de la transmitancia y reflectancia de las películas a través de la relación 9 y con el espesor de las muestras obtenidas a través de perfilometría, se pueden determinar los valores del coeficiente de absorción y graficar  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$ . De la gráfica obtenida se extrapola la zona lineal correspondiente a la zona de alta absorción y del ajuste de esta recta ( $y = mx + b$ ) dividimos  $-b$  entre  $m$  para obtener de  $E_g^{op}$ .



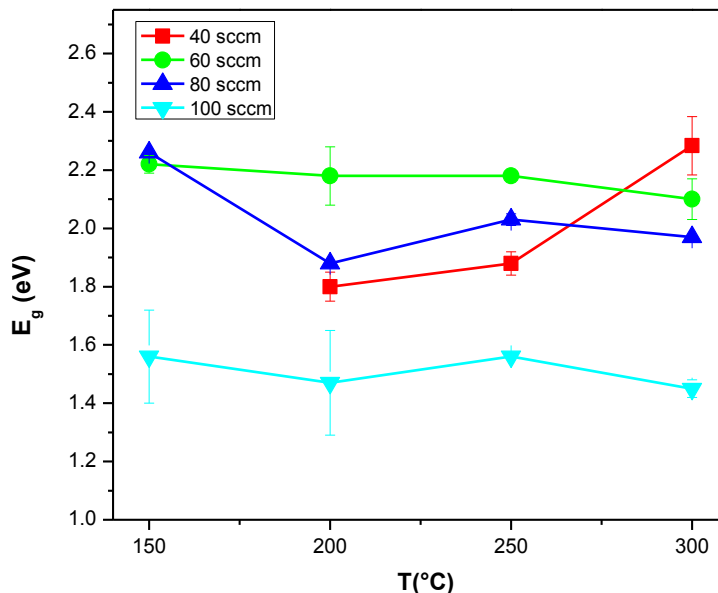
Gráfica 3.16.- Gráfica de Tauc  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$ . Se presenta el valor del gap óptico obtenido del ajuste lineal en la región de máxima absorción.

La gráfica 3.16 es representativa de todo el grupo de películas de pm-Si:H depositadas con diferentes temperaturas y diluciones de hidrógeno. En la gráfica muestra la recta de ajuste lineal en la zona de fuerte absorción ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) de las gráficas de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$  y el valor del gap obtenido. En la tabla 6 se reportan los valores calculados para el gap óptico y sus variaciones con la temperatura, para una mejor comprensión de esto en la gráfica 3.17 se muestra cómo cambian estos valores.

Tabla 6.- Gap óptico obtenido para todas las muestras con variación de temperatura.

Temperatura (°C)	Gap óptico (eV)			
	40 sccm	60 sccm	80 sccm	100 sccm
150	-	2.22 ± 0.06	2.26 ± 0.01	1.56 ± 0.30
200	1.80 ± 0.10	2.18 ± 0.20	1.88 ± 0.01	1.47 ± 0.40
250	1.88 ± 0.08	2.18 ± 0.01	2.03 ± 0.04	1.56 ± 0.01
300	2.28 ± 0.20	2.10 ± 0.14	1.97 ± 0.01	1.45 ± 0.06

A continuación en la gráfica 3.17 se observan los valores calculados de  $E_g^{op}$  como función de la temperatura para los distintos flujos de H<sub>2</sub>. Para cada valor se calculó su incertidumbre por el método de propagación de errores.



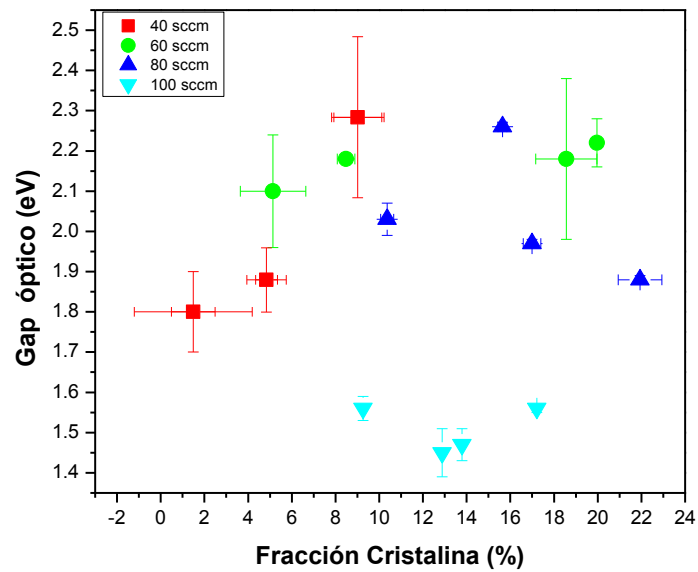
Gráfica 3.17.- Comportamiento del Gap óptico  $E_g^{op}$  como función de la temperatura °C.

En la gráfica 3.17 lo primero que resalta es que el aumento en la dilución de hidrógeno tiene un efecto mayor en el Gap óptico que el incremento en la temperatura de 150 a 300 °C. Para las muestras depositadas con diluciones de 60 y 100 de sccm de  $H_2$  se puede observar una tendencia casi constante con el aumento de la temperatura. En la serie depositada con 40 de sccm de  $H_2$  se observa una tendencia creciente y la serie depositada con 80 sccm de  $H_2$  no presenta una tendencia definida. Los diferentes valores del gap óptico oscilan entre 1.45 y 2.28 eV.

Para las series de 40, 60 y 80 sccm de  $H_2$  se obtuvieron valores del Gap óptico entre 1.80 y 2.28 eV. Los resultados de Raman muestran que en las películas de silicio polimorfo predomina la fase amorfa, por lo tanto se espera tener valores del gap óptico entre 1.7 y 1.9 eV. Sin embargo, no siempre se obtiene este comportamiento, se puede considerar varios efectos para justificar estos valores: el efecto de confinamiento cuántico y tamaño de los nanocristales. El confinamiento cuántico aumenta el gap óptico de los materiales pero si se observa la fracción cristalina existe una baja densidad de los nanocristales. Por otra parte, no hay una relación clara entre las gráficas 3.15 y 3.17, si estuviera influenciado mayoritariamente por el tamaño de los nanocristales seguiría la misma tendencia. Sin embargo, los espectros de FTIR muestran una presencia considerable del oxígeno lo cual se piensa que el aumento del gap óptico es debido a la presencia de oxígeno.

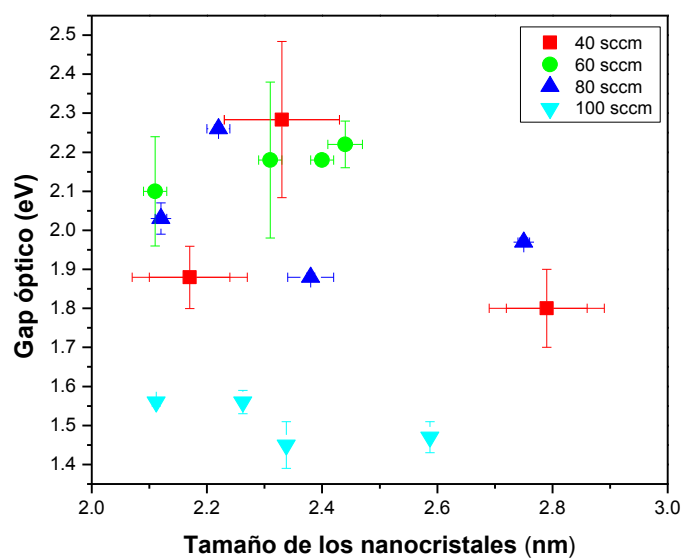
Para las muestras crecidas con un flujo de 100 sccm de  $H_2$  el valor del gap óptico es menor al esperado del silicio amorfo, los valores de la deconvolución de los espectros Raman (anexo 6.2 gráficas M21, M22, M23 y M24) muestran la presencia de los picos correspondientes a la fase nanocrystalina y cristalina. Esto se asocia a la erosión generada por hidrógeno atómico en enlaces débiles generando una mayor fase cristalina<sup>[20]</sup>. Aunque es pequeña la presencia de la fase nanocrystalina y cristalina se puede tener un promedio en el gap óptico teniendo como resultado valores entre 1.45 y 1.56 eV. En el diseño de celdas solares es importante poder variar el gap óptico, donde las películas con el mayor gap se pueden utilizar como material ventana (emisora en la celda solar) y las películas con gap menores se pueden utilizar como materiales absorbentes base donde ocurre prácticamente toda la absorción de la radiación solar<sup>[7,28]</sup>.

Con el propósito de observar un comportamiento del Gap óptico con los parámetros estructurales, se graficó el Gap óptico como función de la fracción cristalina y el tamaño promedio de los nanocristales. (Gráficas 3.18 y 3.19, respectivamente)



Gráfica 3.18.- Comportamiento del Gap óptico como función de la fracción cristalina.

De la gráfica 3.18 no se puede observar una tendencia muy marcada. Se puede observar la disminución de  $E_g^{op}$  con el aumento de la fracción cristalina para las series depositadas con diluciones de 80 y 100 sccm de  $H_2$ . Sin embargo, para las series depositadas con flujos de 40 y 60 sccm de  $H_2$ , presentan una tendencia creciente del gap óptico con el aumento de la fracción cristalina.

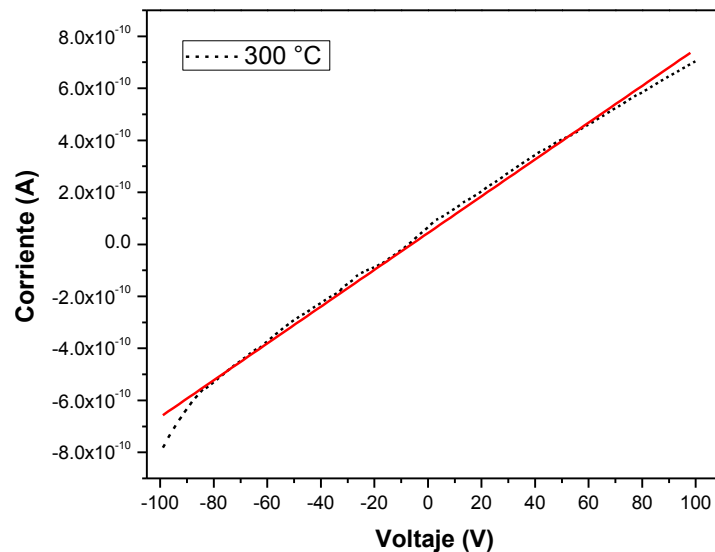


Gráfica 3.19.- Comportamiento del Gap óptico como función del tamaño promedio de los nanocristales.

En la gráfica 3.19 se puede observar una tendencia, no muy marcada entre el gap óptico y el tamaño promedio de los nanocristales. Se aprecia la disminución de  $E_g^{op}$  para las series depositadas con 40, 80 y 100 de sccm de  $H_2$  con el incremento en el tamaño de los nanocristales.

### 3.8 Propiedades eléctricas

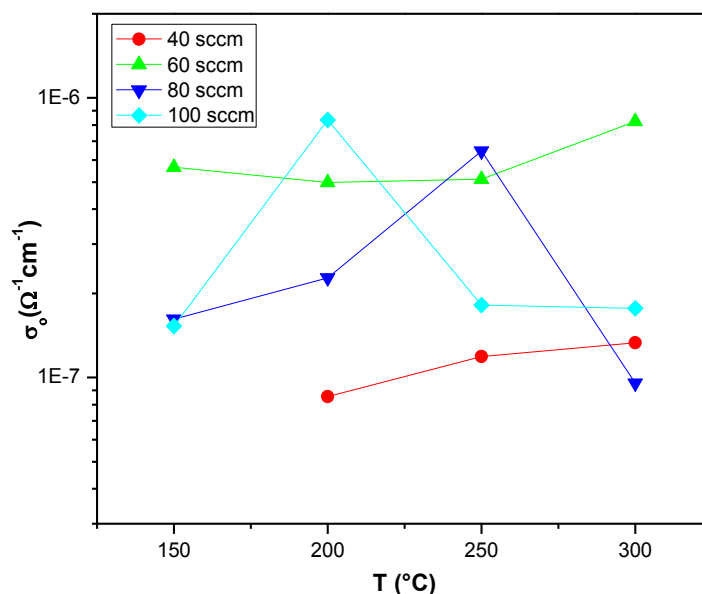
En este trabajo, las mediciones eléctricas fueron hechas por la técnica de dos puntas. Se realizaron contactos de plata de 1mm de ancho con una separación de 0.1mm entre ellos sobre las diferentes películas crecidas. Se hicieron mediciones de corriente en función del voltaje en todas las películas y las mediciones fueron hechas en obscuridad y bajo iluminación a temperatura ambiente dentro de una jaula de Faraday para evitar que algún tipo de señal externa afectara las mediciones. Se observó en todas las muestras un comportamiento óhmico.



Gráfica 3.20.- Gráfica de corriente en función del voltaje.

La gráfica 3.20 presenta una pendiente de  $6.32596 \times 10^{-12} \Omega^{-1}$ . Esta pendiente es muy similar a las obtenidas en las otras muestras y el inverso de esta pendiente es el valor de la resistencia. Con los valores obtenidos de la resistencia y con la relación 13, se hicieron los cálculos pertinentes para obtener los valores de la conductividad medida en obscuridad y conductividad iluminada de las películas de silicio polimorfo.

En la gráfica 3.21 se pueden observar los diferentes valores de la conductividad en obscuridad para las series depositadas con flujos de 40, 60, 80 y 100 sccm de H<sub>2</sub> y temperaturas de 150 a 300 °C.



**Gráfica 3.21.-** Gráfica de  $\sigma_0$  (corriente medida en lo oscuro) vs T, para las cuatro series.

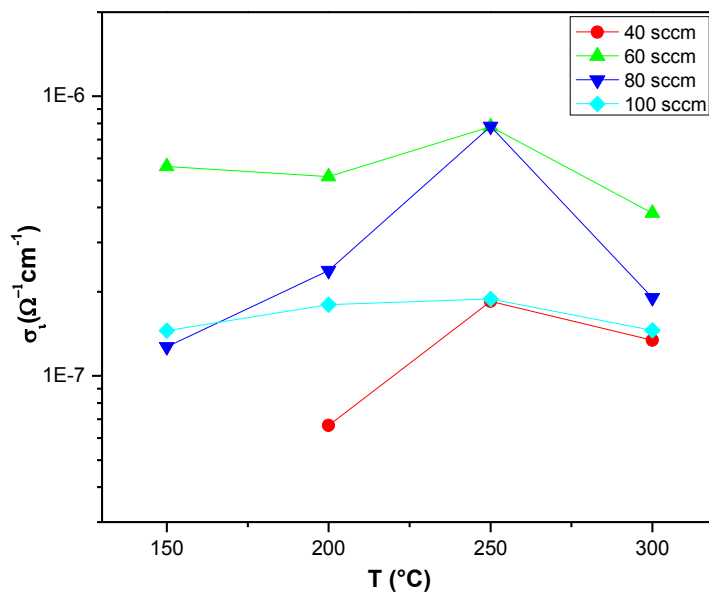
Se observa que estas películas intrínsecas presentan valores de conductividad en obscuro entre  $10^{-6}$  y  $10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Estos valores obtenidos son altos comparados con los valores del silicio amorfo que son de  $10^{-9}$  y  $10^{-11} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [8]. Esto se atribuye a la influencia del desorden estructural causado por la presencia del hidrógeno, así como el tamaño de los nanocristales y el ordenamiento de la fase amorfa.

Para las muestras depositadas con flujos de 40 y 80 sccm de H<sub>2</sub>, se observa un incremento en la conductividad, a medida que aumenta la temperatura, a excepción de la muestra depositada con un flujo de 80 sccm de H<sub>2</sub> y con una temperatura de 300 °C. Una observación importante es que los valores de conductividad obscura de la serie depositada con un flujo de 40 sccm de H<sub>2</sub> presentan conductividad por debajo de las otras series, lo cual se atribuye al alto factor estructura y a una baja fracción cristalina que influye con la disminución en la conductividad. La serie depositada con un flujo de 60 sccm de H<sub>2</sub>, presenta altos valores y no muestra caídas en la conductividad medida en obscuridad. Sin



embargo, en la serie depositada con un flujo de 100 sccm de H<sub>2</sub> se denota una caída.

### 3.9 Conductividad en iluminación

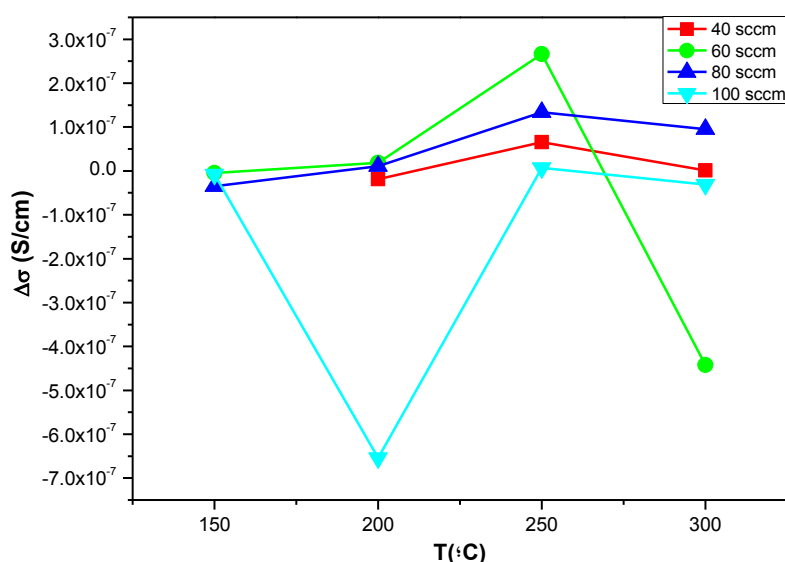


Gráfica 3.22.- Conductividad bajo iluminación en las películas de silicio polimorfo intrínseco.

Cuando se exponen las películas a una radiación electromagnética generada por una lámpara de halógeno equivalente a un sol (100 mW/cm<sup>2</sup>), se observa una variación en la conductividad. En la gráfica 3.22 se muestra la respuesta a la exposición de la luz. Se puede observar para las series depositadas con flujos de 40 y 80 sccm de H<sub>2</sub>, un aumento en la conductividad con iluminación. Para la serie depositada con un flujo de 60 sccm de H<sub>2</sub>, se observa que solo hay un aumento en la conductividad para las muestras depositadas con temperaturas de 200 y 250 °C. Sin embargo, la serie depositada con un flujo de 100 sccm de H<sub>2</sub>, presenta un decaimiento en la conductividad con iluminación. No hay aún alguna explicación para la disminución en la conductividad bajo iluminación.

### 3.10 Fotoconductividad

Como fue mencionado anteriormente, la fotoconductividad es un parámetro muy importante para describir la calidad de un material fotovoltaico. Inyección de portadores mediante excitación óptica, a través de las propiedades de absorción óptica del material semiconductor, genera una densidad de portadores  $\Delta n$ , en la película los portadores libres contribuyen a la conducción eléctrica<sup>[53]</sup>. Se realizó la diferencia con los valores de la conductividad en iluminación y conductividad en oscuro ( $\Delta\sigma$ ) y se obtuvo la fotoconductividad de las películas depositadas con diferentes flujos de 40, 60, 80 y 100 sccm de  $H_2$  con temperaturas de 150, 200, 250 y 300 °C. En la gráfica 3.23 se pueden observar los diferentes valores obtenidos.



**Gráfica 3.23.-** Fotoconductividad en función de la temperatura para las series depositadas con un flujo de 40, 60, 80 y 100 sccm de  $H_2$ .

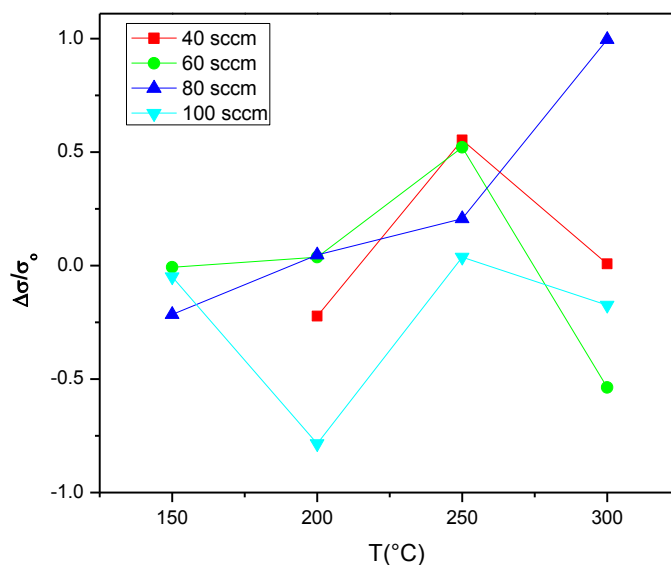
La fotoconductividad para las series depositadas con flujos de 40 y 80 sccm de  $H_2$ , presenta una tendencia creciente a excepción de la temperatura de 300 °C que disminuyen ligeramente. Sin embargo, para las muestras depositadas con una dilución de 100 sccm de  $H_2$ , se pueden observar valores negativos a excepción de la muestra depositada con una temperatura de 100 °C. La serie depositada con un flujo de 60 sccm de  $H_2$ , presenta para 150 y 300 °C valores negativos, por lo que aún está en proceso de estudio este resultado.

Las propiedades de transporte de las muestras son claramente influenciadas por factores importantes que afecta la conductividad del material como son: La variación de la temperatura (debido a que influye en las reacciones químicas de la superficie) y la dilución de  $H_2$  (influye en la formación de enlaces débiles y fuertes), por lo tanto, se tienen muestras influenciadas por una fase amorfa, una baja densidad y un menor tamaño de nanocristales y la presencia de oxígeno afecta la movilidad de los portadores<sup>[79]</sup>.

Cuando se remueve el hidrógeno enlazado se puede formar enlaces sueltos no saturados en la película que actúan como centros de atrapamiento y recombinación para los portadores de carga. El hecho de que las películas sean porosas, cambien su fracción cristalina y su contenido de hidrógeno, tiene una gran influencia en las propiedades eléctricas de las películas. Esto último se ve reflejado en las mediciones de la fotoconductividad de las películas como una función de los parámetros de crecimiento<sup>[24]</sup>.

### 3.11 Fotosensitividad.

En la gráfica 3.24 se observa la fotosensitividad para las muestras depositadas con 40, 60, 80 y 100 sccm de  $H_2$  a diferentes temperaturas de 150 a 300 °C en intervalos de 50 °C.



Gráfica 3.24.- Fotosensitividad en función de la temperatura de películas de silicio pm-Si:H, depositadas con diferentes flujos de  $H_2$

La fotosensibilidad determina el tiempo de movilidad de los portadores y con el coeficiente de difusión se puede relacionar con la longitud de difusión que es directamente proporcional a la fotocorriente del material<sup>[69]</sup>.

Los valores obtenidos de la fotosensibilidad son bajos para el silicio polimorfo, que se encuentran en el intervalo de  $10^3$  a  $10^{13}$ . Se presentaron ocho muestras con respuesta a la excitación óptica que contribuye a la conductividad y siete muestras con una mayor conductividad en oscuro que bajo iluminación. Cabe resaltar que la serie depositada con un flujo 80 sccm de  $H_2$  presenta una tendencia creciente en la fotosensibilidad con el incremento de la temperatura y en la muestra depositada a 300 °C se observa la mayor fotosensibilidad que todas las demás. Las muestras depositadas con flujos de 40 y 60 sccm de  $H_2$ , con una temperatura de 250 °C presentan la mayor fotosensibilidad. La serie depositada con un flujo de 100 sccm de  $H_2$ , presenta valores negativos, esta serie en particular no presenta muy buenas propiedades de fotosensibilidad. Proponemos que se debe a que esos portadores que se están recombinando están generando otros defectos que hace que el material sea más resistivo o están afectando en la movilidad, no hay una explicación definitiva para este comportamiento.

Los valores bajos de la fotosensibilidad se pueden justificar de la siguiente manera. Cuando la película delgada de silicio polimorfo es iluminada, existe una respuesta a la inyección de portadores mediante excitación óptica, la conducción de la película p-n-Si:H depende del tamaño de los nanocristales, la fracción cristalina y la cantidad de defectos en la red amorfa que influyen en la conductividad. Es decir, cuando el material tiene un exceso de portadores y generan pares electrón-huecos se recombinan con estados electrónicos a la mitad del gap óptico, esto se relaciona con desorden y defectos de la red amorfa. Por lo tanto, los portadores en exceso creados por excitación óptica poco contribuyen a la conducción de las muestras.

A continuación se muestran en la tabla 7 todos los resultados obtenidos de las propiedades optoelectrónicas de las muestras depositadas, se presenta la conductividad oscura, conductividad bajo iluminación, fotoconductividad y fotosensibilidad.

Tabla 7.- Valores obtenidos para las series depositadas con diferentes flujos y temperaturas.

Flujo de H <sub>2</sub>	Temperatura (°C)	$\sigma_o$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_i$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\sigma$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Fotosensitividad
40 sccm	150	-	-	-	-
	200	$8.55 \times 10^{-8}$	$6.65 \times 10^{-8}$	$1.90 \times 10^{-8}$	0.29
	250	$1.19 \times 10^{-7}$	$1.85 \times 10^{-7}$	$-6.58 \times 10^{-8}$	-0.36
	300	$1.33 \times 10^{-7}$	$1.34 \times 10^{-7}$	$-9.40 \times 10^{-10}$	-0.01
60 sccm	150	$5.66 \times 10^{-7}$	$5.61 \times 10^{-7}$	$4.49 \times 10^{-9}$	0.01
	200	$4.98 \times 10^{-7}$	$5.16 \times 10^{-7}$	$-1.82 \times 10^{-8}$	-0.03
	250	$5.12 \times 10^{-7}$	$7.79 \times 10^{-7}$	$-2.67 \times 10^{-7}$	-0.34
	300	$8.24 \times 10^{-7}$	$3.82 \times 10^{-7}$	$4.42 \times 10^{-7}$	1.16
80 sccm	150	$1.62 \times 10^{-7}$	$1.27 \times 10^{-7}$	$-3.48 \times 10^{-8}$	-0.21
	200	$2.27 \times 10^{-7}$	$2.38 \times 10^{-7}$	$1.07 \times 10^{-8}$	0.05
	250	$6.46 \times 10^{-7}$	$7.80 \times 10^{-7}$	$1.34 \times 10^{-7}$	0.21
	300	$9.54 \times 10^{-8}$	$1.90 \times 10^{-7}$	$9.50 \times 10^{-8}$	1
100 sccm	150	$1.53 \times 10^{-7}$	$1.45 \times 10^{-7}$	$7.609 \times 10^{-9}$	0.05
	200	$8.34 \times 10^{-7}$	$1.80 \times 10^{-7}$	$6.5386 \times 10^{-7}$	3.63
	250	$1.81 \times 10^{-7}$	$1.88 \times 10^{-7}$	$-6.795 \times 10^{-9}$	-0.04
	300	$1.77 \times 10^{-7}$	$1.46 \times 10^{-7}$	$3.0924 \times 10^{-8}$	0.21

### 3.12 Serie de 80 sccm con 1 hora de depósito.

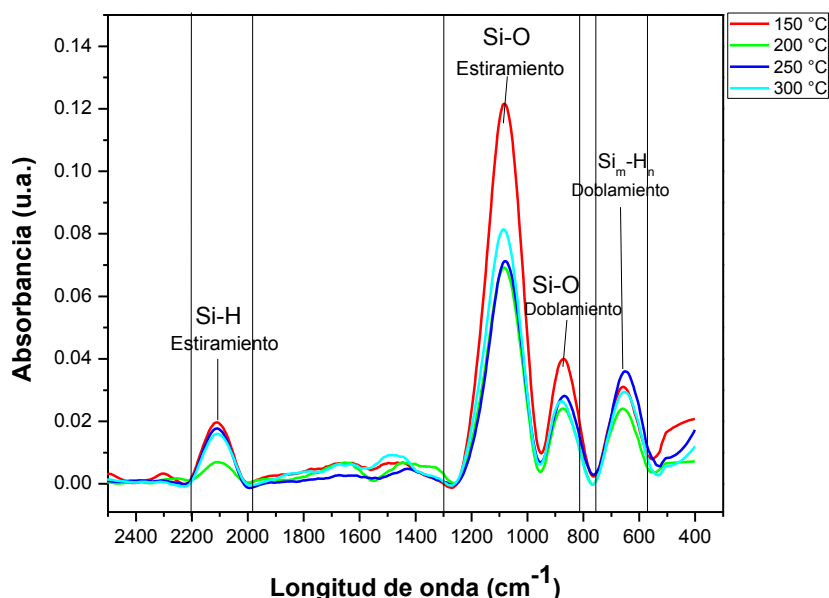
De los resultados anteriores, se puede decir que la serie con las mejores propiedades optoelectrónicas adecuadas para celdas solares, fue la serie depositada con un flujo de 80 sccm de H<sub>2</sub>. De este resultado obtenido se optó por repetir esta serie con los mismos parámetros de depósito a excepción del tiempo. En esta sección se depositaron cuatro películas mediante la técnica de PECVD, también se analizaron las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas y se compararon los resultados con la serie depositada en un tiempo de 30 minutos. Se depositó una serie de cuatro muestras con un flujo de 80 sccm de H<sub>2</sub>, con temperaturas de 150 a 300 °C en intervalos de 50 °C, con una hora de depósito y a una potencia de 10 W

y se mantuvo el gas diclorosilano en un flujo de 7.5 sccm, el flujo de argón en 50 sccm y una presión dentro de la cámara de 500 mTorr.

Anteriormente la tasa de depósito en las películas con una potencia de 10 W y tiempo de 30 minutos dio espesores por debajo de los 150 nm, el propósito de aumentar a una hora el depósito es aumentar el espesor de las películas. Como consecuencia de variar un parámetro se obtuvo una composición química, estructura y propiedades ópticas diferentes.

### 3.13 Análisis de FTIR

Se utilizó la técnica de espectroscopía FTIR con el objetivo de determinar los diferentes tipos de enlaces presentes en estas cuatro películas de silicio polimorfo intrínseco depositadas con diferentes flujos y temperaturas. En la gráfica 3.25 se muestran los espectros obtenidos por FTIR. La gráfica señala posiciones específicas a los modos de vibración de estiramiento de enlaces tipo Si-H y doblamiento  $\text{Si}_m\text{-H}_n$ .

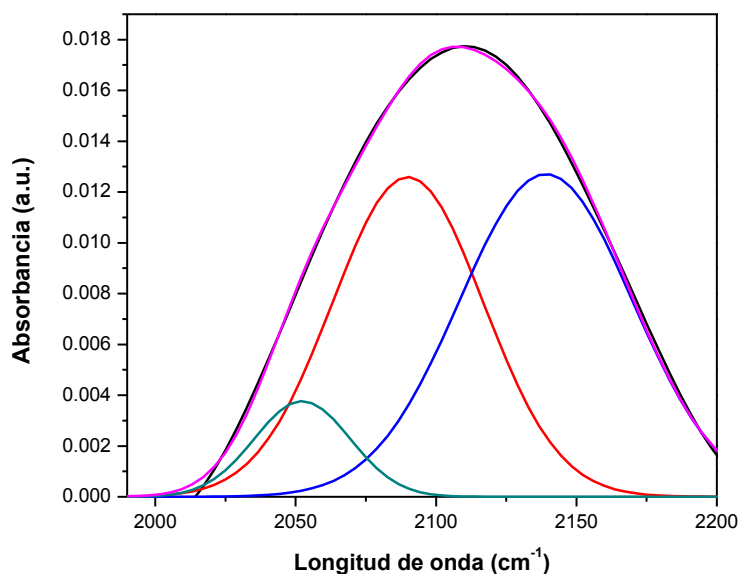


Gráfica 3.25.- Espectros obtenidos por FTIR para las muestras depositadas con diferentes flujos y temperaturas.

Hay que destacar de la gráfica 3.25 los picos correspondientes a los modos de vibración de estiramiento para enlaces tipo Si-H en el rango de 1990 a 2200  $\text{cm}^{-1}$ , se distinguen los picos asociados a enlaces de monohidruros de silicio incorporados en la matriz amorfa. Están presente en todas las muestras los enlaces de tipo doblamiento y estiramiento de Si-O, en el rango de 810 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ . También se observa en el rango de 550 a 750  $\text{cm}^{-1}$  la existencia de enlaces de tipo doblamiento de  $\text{Si}_m\text{H}_n$ <sup>[5,62]</sup>.

De manera similar que en las series anteriores, se puede notar que la muestra depositada a una temperatura de 150 °C tiene una mayor intensidad en el espectro de absorbancia que las demás muestras. Se nota una banda muy pronunciada en el intervalo de 1000 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ ; es decir, tiene una mayor cantidad de enlaces de tipo Si-O, enlaces responsables de que la película sea más inestable que las anteriores.

A continuación se hizo una deconvolución con tres gaussianas en el intervalo de 1900 a 2200  $\text{cm}^{-1}$ , como se muestra en la gráfica 3.26. A partir de las áreas obtenidas se calculó el factor estructura y la concentración de hidrógeno. A continuación se observa en la gráfica 3.26 la deconvolución que se hizo.



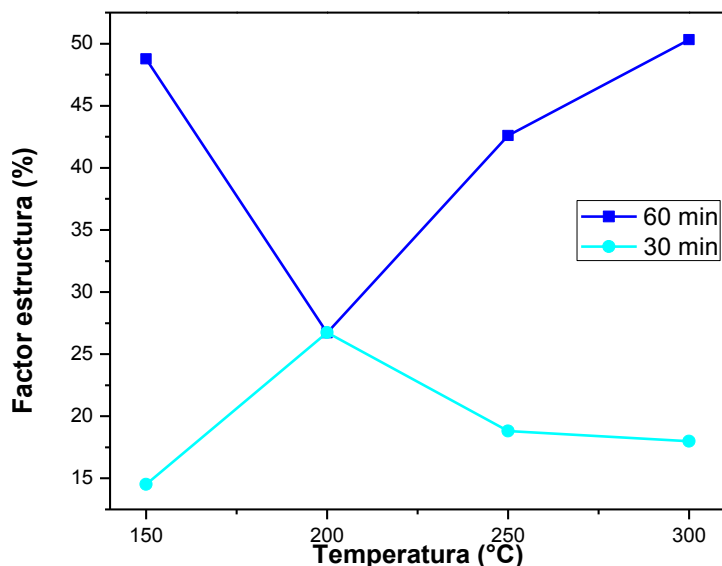
**Gráfica 3.26.- Deconvolución de la muestra depositada con un flujo de 80 sccm de  $\text{H}_2$ , una temperatura de 250 °C, un tiempo de depósito 60 minutos y una potencia de 10 W.**

La gráfica 3.26 es representativa de las demás muestras, con la deconvolución en el rango de 1990 a 2200  $\text{cm}^{-1}$ . A continuación se observa en las



gráficas 3.27 y 3.28 el factor estructura y la concentración de hidrógeno, respectivamente.

### 3.13.1 Factor estructura

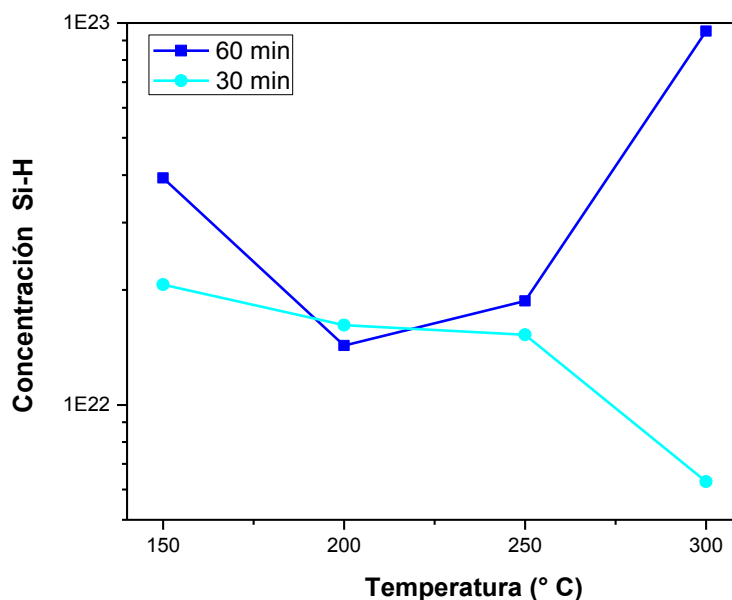


**Gráfica 3.27.- Factor estructura para las series depositadas con 60 y 30 minutos con una potencia de 10 W.**

En la gráfica 3.27 Se observa el factor estructura de las series depositadas con diferente tiempos de 60 y 30 minutos en función de la temperatura. La serie depositada con un tiempo de 60 minutos presenta una disminución en el factor estructura en el rango de 150 a 200 °C; sin embargo, en el rango de 200 a 300 °C se observa una tendencia creciente. Cabe resaltar que la serie depositada con un tiempo de 60 minutos tiene un mayor porcentaje en el factor de estructura que la serie depositada con 30 minutos a excepción de la muestra depositada con una temperatura de 200 °C, cuyo factor estructura es igual. Se le atribuye a que el incremento en el tiempo de depósito de la película genera una mayor cantidad de especies en la superficie y contribuyen a un mayor de desorden en la red amorfa. Los resultados de FTIR muestran un alto contenido de enlaces SiO de manera similar que las muestras anteriores, presentan una cantidad mayor de enlaces débiles de tipo Si-H y se degradan las películas al ser expuestas con el medio ambiente, debido a que el oxígeno se incorpora por una reacción de hidrólisis de modo que forma enlaces Si-O<sup>[59,63]</sup>.

### 3.13.2 Concentración de hidrógeno.

Se puede observar en la gráfica 3.28 la concentración de hidrógeno en las películas de silicio polimorfo intrínseco.



Gráfica 3.28.- Concentración de hidrógeno para las series depositadas con un tiempo de 60 minutos y 30 minutos.

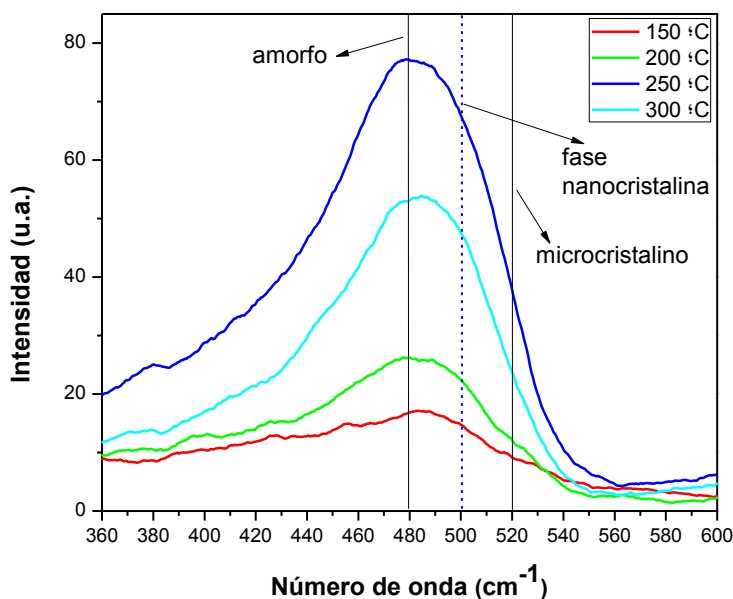
La serie que se depositó en un tiempo de 60 minutos presenta una tendencia creciente en la concentración de enlaces tipo Si-H a partir de la temperatura de 200 °C. A comparación con la serie depositada a un tiempo de 30 minutos, la serie depositada a 60 minutos presenta una mayor concentración de hidrógeno a excepción de la muestra depositada con 200 °C. Como se mencionó anteriormente, el aumento en el tiempo de depósito expone la superficie de la película a un número mayor de especies que contribuyen a la incorporación del hidrógeno en las películas de pm-Si:H y se forma un exceso de enlaces Si-H. Es decir; el incremento del tiempo y de temperatura contribuye a un aumento considerable de la concentración de Si-H debido al largo bombardeo de hidrógeno atómico en la superficie.

Esta concentración de hidrógeno determina las propiedades del gap óptico, el índice de refracción y la conductividad de este material. La variación de la temperatura genera cambios en el factor de estructura y en la concentración de enlaces Si-H; sin embargo, el factor de estructura aumenta con la temperatura

para las muestras crecidas con diclorosilano, caso contrario registrado en la literatura para muestras crecidas con silano<sup>[65]</sup>. A mayores temperaturas la desorción de hidrógeno es mayor y se obtienen películas con una red amorfa más porosa y con una mayor densidad de defectos. Las gráficas 3.27 y 3.28 demuestran que las series depositadas con un tiempo de 60 minutos presentan un mayor desorden de la matriz amorfa en las películas y una mayor cantidad de enlaces de Si-H en comparación con la serie depositada con un tiempo de 30 minutos. Se le puede asociar al aumento de los espesores, debido a que también aumenta la matriz amorfa.

### 3.14 Análisis de espectroscopía Raman

En la gráfica 3.29 se muestran las gráficas de Raman de todas las películas crecidas cambiando la temperatura.

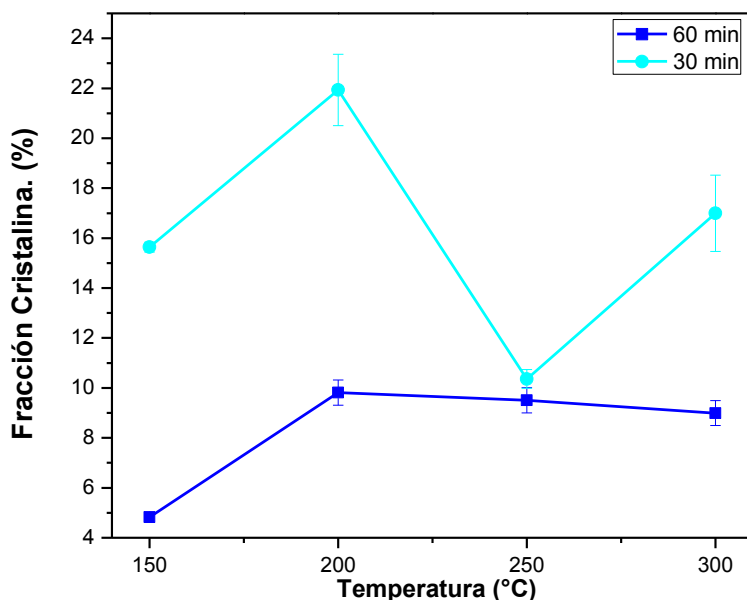


**Gráfica 3.29.-** Espectros de Raman de las películas delgadas crecidas con un flujo de 80 sccm y diferentes temperaturas de 150 °C a 300 °C.

Se puede observar en la gráfica 3.29 cómo la variación de la temperatura modifica la intensidad general de los espectros, lo cual está relacionado con la existencia de las tres fases en la película de silicio polimorfo. A una temperatura de

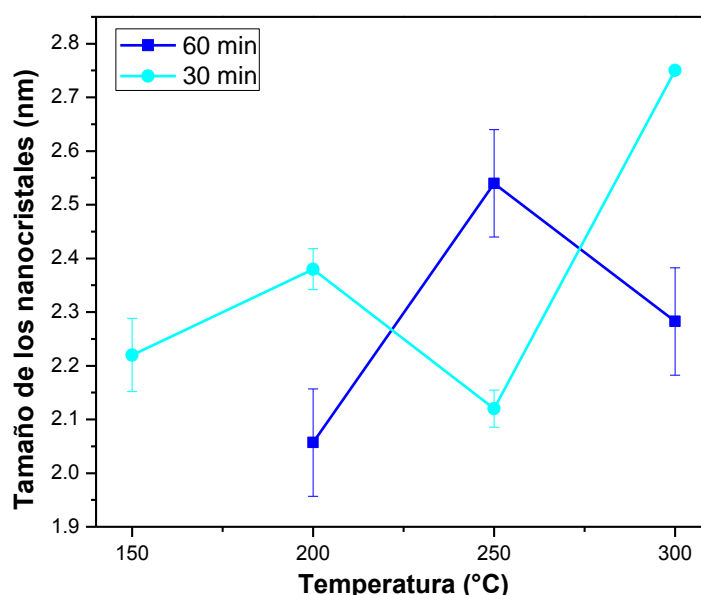
150 °C se presenta una intensidad menor que los demás espectros y una distribución ancha con un centro cerca de 480  $\text{cm}^{-1}$ , lo que indica que la película es predominante amorfa. Este resultado no concuerda con las gráficas 3.27 y 3.28 donde el factor de estructura y concentración de Si-H es alta. Con una temperatura de 200 °C la distribución es de forma casi centrada en 480  $\text{cm}^{-1}$ , el pico se encuentra entre 480 y 520  $\text{cm}^{-1}$ , y se asocia con la existencia de una fase nanocrystalina pero con una fase amorfa predominante<sup>[7]</sup>. Al aumentar la temperatura a 250 °C se observa una distribución ancha centrada en 480  $\text{cm}^{-1}$ . Cabe resaltar que esta distribución ancha es mayor que las demás muestras, lo que indica que la película contiene una mayor presencia de fase amorfa aunque aún se puede observar la presencia de la fase nanocrystalina<sup>[58,44,71]</sup>. Con una temperatura de 300°C, se observa que hay una distribución ancha menor a la muestra depositada a una temperatura de 250 °C, el pico que se encuentra con un corrimiento mayor hacia la fase nanocrystalina y se asocia a la existencia de una fase nanocrystalina y amorfa predominante<sup>[58,44,71]</sup>.

Como se mencionó anteriormente, se hizo una deconvolución con los espectros de Raman y se obtuvo la fracción cristalina y el tamaño promedio de los nanocrystalos. A continuación se muestran las gráficas 3.30 y 3.31 con los comportamientos tanto de la fracción cristalina,  $X_c$ , como el comportamiento del tamaño promedio de los nanocrystalos,  $D_R$ , en función de la temperatura.



Gráfica 3.30.- Comportamiento de la fracción cristalina en función de la temperatura.

La gráfica 3.30 presenta la fracción cristalina de las muestras depositadas con 60 minutos. Estas presentan una tendencia creciente de 150 a 200 °C y después se puede observar una tendencia casi constante, si se toma en cuenta las incertidumbres. Cabe resaltar que esta serie presenta una menor fase cristalina en comparación con la serie depositada con 30 minutos. Este comportamiento se relaciona con la presencia de un alto factor de estructura, es decir, como se observó anteriormente la cantidad de desorden en la red amorfa es alta, por lo que es coherente observar una disminución considerable en la fracción cristalina. El aumento de la fracción cristalina no implica un aumento del tamaño de los nanocristales, esto se confirma en la siguiente gráfica. Se puede observar que el tamaño promedio de los nanocristales es similar a las muestras depositadas con un tiempo de 30 minutos.



Gráfica 3.31.- Tamaño de los nanocristales en función de la temperatura.

En la gráfica 3.31 se observa que no existen cambios tan pronunciados en el tamaño de los nanocristales en función de la temperatura. Cabe resaltar que la muestra depositada con un tiempo de 60 minutos y una temperatura de 150 °C en la deconvolución del espectro Raman no presentó una banda asociada a pequeños nanocristales en la región de 500 a 517  $\text{cm}^{-1}$ . Además, la serie no presenta una tendencia específica debido a que al aumentar la temperatura de 200 a 250 °C existe un incremento en los nanocristales del tamaño de 2.06 a 2.54 nm y posteriormente con una temperatura de 300 °C disminuye el tamaño promedio de los nanocristales a 2.28 nm. Se observa en las películas un valor máximo en el

tamaño promedio de los nanocristales de 2.54 nm, lo cual indica que las propiedades ópticas de las películas están influenciadas por el confinamiento cuántico, y a su vez estará influenciado por la densidad de los nanocristales en la matriz. Es decir; estos resultados de Raman muestran que el aumento de temperatura aumenta o disminuye la fracción cristalina, pero no el tamaño promedio de los nanocristales, lo que podría indicar que la disminución en la fracción cristalina es mayormente influenciado por el aumento de la fase amorfa<sup>5, 80]</sup>. Debido a que hubo un cambio en la fracción cristalina de las películas de silicio polimorfo, es posible obtener cambios en las propiedades optoelectrónicas, aunque no presenten cambios considerables en el tamaño de los nanocristales<sup>80]</sup>. Por lo tanto, es interesante observar cómo este cambio en la morfología repercute en la conductividad medida en oscuridad e iluminada.

### 3.15 Espesores de las muestras de 60 minutos

En total en este trabajo se prepararon 19 muestras, de las cuales sólo las depositadas por un tiempo de 60 minutos tuvieron espesores de 200 a 300 nm. Estos espesores se determinaron por perfilometría y se compararon con las mediciones de elipsometría de nulidad. A continuación se muestran en la tabla 8 los espesores de las series depositadas con un tiempo de 60 y 30 minutos.

**Tabla 8.- Espesores de la serie depositada con un tiempo de 60 y 30 minutos en función de la temperatura.**

Temperatura (°C)	Espesores (nm) [ $\pm 0.3$ nm]	
	Flujo: 80 sccm de H <sub>2</sub> Tiempo: 30 minutos	Flujo: 80 sccm de H <sub>2</sub> Tiempo: 60 minutos
150	106	349
200	78	266
250	80	334
300	150	350

Se observan que los espesores son mayores con un tiempo de depósito de 60 minutos, esto se debe a que hay un aumento en la cantidad de enlaces Si-H en la fase amorfa sobre la superficie de crecimiento, lo que genera las condiciones para que haya un mayor crecimiento de la película.

### 3.16 Índice de refracción

A continuación se observa en la tabla 9 los resultados de del índice de refracción obtenidos por elipsometría de nulidad.

**Tabla 9.- Índices de refracción para las corridas de 80 sccm depositadas a 30 minutos y 60 minutos.**

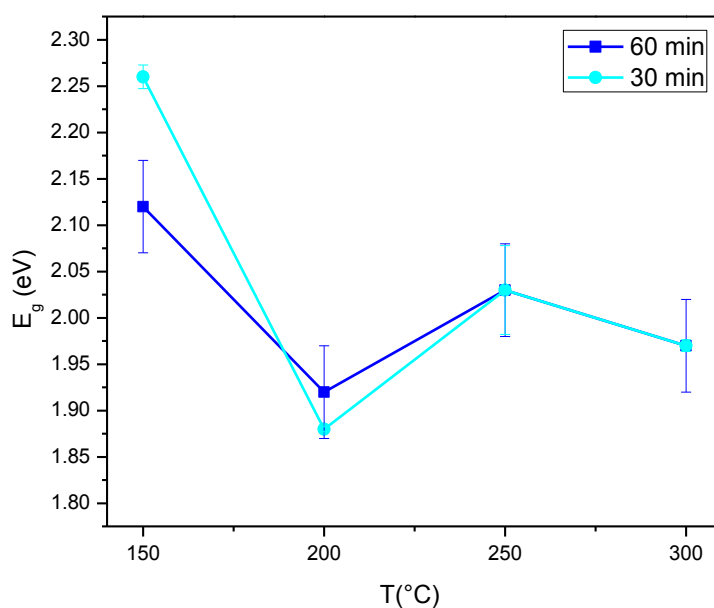
Índice de refracción		
T(°C)	Flujo: 80 sccm Tiempo: 30 minutos	Flujo: 80 sccm Tiempo: 60 minutos
150	1.7 ± 0.1	1.6 ± 0.1
200	1.7 ± 0.1	1.7 ± 0.1
250	2.1 ± 0.1	2.1 ± 0.1
300	2.0 ± 0.1	2.0 ± 0.1

En la serie depositada con un tiempo de 60 minutos se observa en los resultados que existe un cambio en el índice de refracción al aumentar la temperatura, el índice de refracción aumenta de 1.7 a 2.1. Como se mencionó anteriormente los valores del índice de refracción obtenidos para esta serie corresponden a los de una mezcla entre dióxido de silicio 1.5 y el silicio amorfo 3.2<sup>[75,76]</sup>. Algo muy importante que hay que destacar es que el índice de refracción no cambió en comparación con la otra serie depositada con un tiempo de 30 minutos; es decir, el aumento en el grosor de la película de silicio polimorfo no tuvo influencia en el índice de refracción. Aunque exista una mayor incorporación de enlaces Si-H en la matriz amorfa, el índice de refracción se mantiene constante al incrementar la tasa de depósito con 60 minutos.



### 3.17 Gap óptico

Como se dijo anteriormente, se utilizó el modelo de Tauc y se analizaron las gráficas de tipo  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$ , para determinar el gap óptico de las muestras de silicio polimorfo depositadas por PECVD. A continuación se observa en la gráfica 3.32 el comportamiento del gap óptico de las dos series depositadas, la primera corresponde a la que se depositó con 60 minutos y la segunda a 30 minutos.

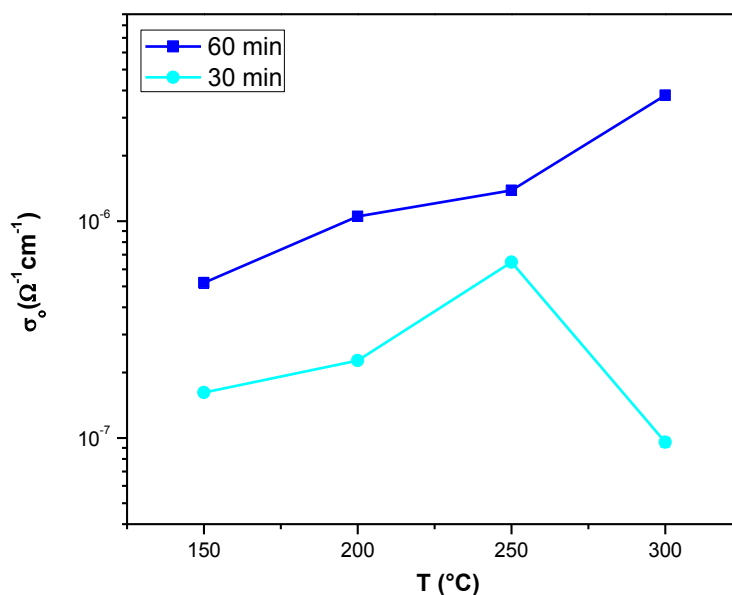


**Gráfica 3.32.-** Valores obtenidos del gap óptico de las series depositadas con 60 y 30 minutos.

Lo que hay que resaltar de esta gráfica es que se observa que el gap óptico de la serie depositada con un tiempo de 60 minutos presenta los mismos valores de la serie depositada con un tiempo de 30 minutos tomando en cuenta la incertidumbre, a excepción de la muestra depositada con una temperatura de 150 °C que presenta un menor gap óptico, de 2.11 eV. De los resultados obtenidos, se puede decir que el comportamiento del gap óptico se atribuye a la red amorfa; es decir, no hay un cambio significativo en la matriz amorfa al incrementar la tasa de depósito. A excepción de la muestra depositada con una temperatura 150 °C. Por lo tanto, se puede reproducir películas con las mismas propiedades ópticas con las mismas condiciones de depósito.

### 3.18 Conductividad en oscuro

Se hicieron las mediciones eléctricas con la técnica de dos puntas. De manera similar que las muestras anteriores, en estas muestras se depositaron contactos de plata sobre las diferentes películas de 1mm de ancho y separación de 0.1 mm. Se hicieron mediciones de corriente en función del voltaje en todas las películas y las mediciones fueron hechas en obscuridad y con iluminación a temperatura ambiente. A continuación se muestran las gráficas obtenidas para las muestras depositadas con un tiempo de 60 minutos y se comparan con las muestras depositadas con un tiempo de 30 minutos.

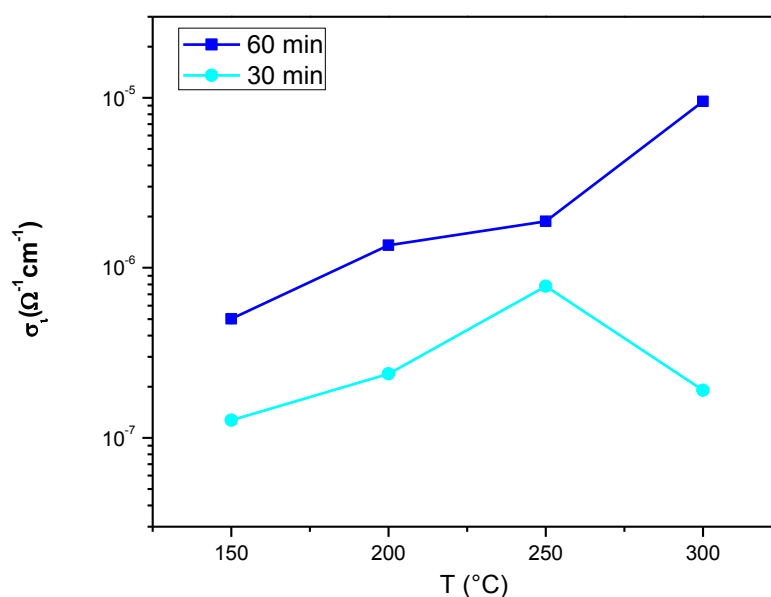


**Gráfica 3.33.-** Conductividad en oscuro para las dos series depositadas con 30 y 60 minutos.

Se observa en la gráfica 3.33 que la serie depositada con un tiempo de 60 minutos tiene una tendencia creciente muy por encima de la muestra depositada con un tiempo de 30 minutos. De manera similar a las muestras anteriores, estas películas depositadas con 60 minutos presentan valores altos comparados con los del silicio amorfo que son de  $10^{-9}$  y  $10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [8]. Cabe resaltar que la muestra depositada con 300  $^{\circ}\text{C}$  de temperatura con un tiempo de 60 minutos tuvo un valor de  $3.8 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  un valor muy por encima del obtenido para la muestra

depositada con 30 minutos con un valor de  $9.5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . La conductividad depende de la estructura de la película, es decir, el aumento en la conductividad medida en oscuro se le atribuye a que las muestras presentan más enlaces sueltos de Si-H, un aumento en el factor estructura, una disminución en la fracción cristalina y un aumento en la fase amorfa

### 3.19 Conductividad bajo iluminación.

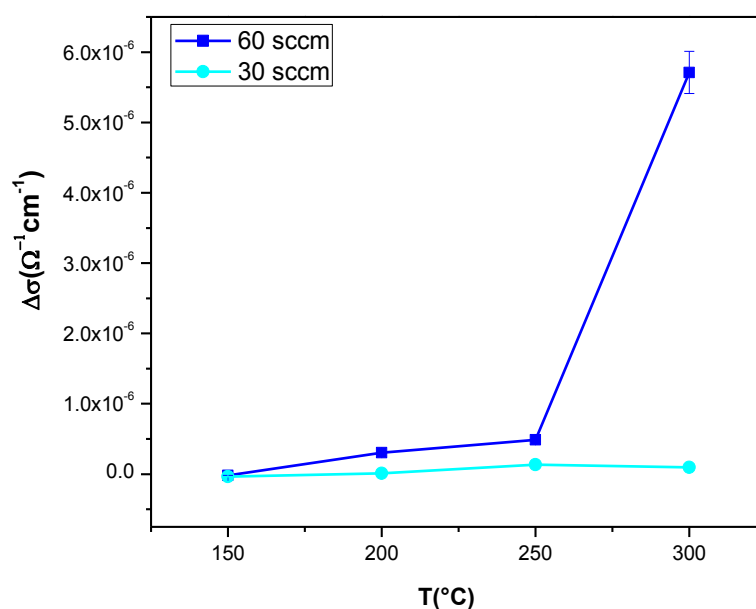


Gráfica 3.34.- Conductividad bajo iluminación para las muestras depositadas en 60 y 30 minutos.

Nótese que en la gráfica 3.34 la serie depositada con un tiempo de 60 minutos presenta una tendencia creciente y tiene una mejor respuesta en la fotoconductividad. Además; del análisis se obtuvieron valores hasta dos órdenes de magnitud por encima de los obtenidos para la serie depositada con 30 minutos. Cabe resaltar que la muestra depositada con un tiempo de 60 minutos y una temperatura de 300 °C tiene la mayor respuesta en la conductividad bajo iluminación con un valor de  $9.51 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , un valor muy por encima de las otras 18 muestras depositadas.

### 3.20 Fotoconductividad

Se realizó la diferencia entre conductividad bajo iluminación y conductividad en oscuro, ( $\Delta\sigma = \sigma_i - \sigma_o$ ), a continuación en la gráfica 3.35 se muestra la diferencia de conductividad en función de la temperatura. Lo primero que resalta es que con el sólo hecho de aumentar la temperatura se induce un incremento en fotoconductividad. También cabe notar que la serie depositada con 60 minutos tiene una tendencia creciente y la muestra depositada con una temperatura de 300 °C presenta un valor de  $5.7 \times 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Estos resultados muestran que las películas de esta serie presentan una mejor respuesta eléctrica al ser expuestas a una luz blanca.



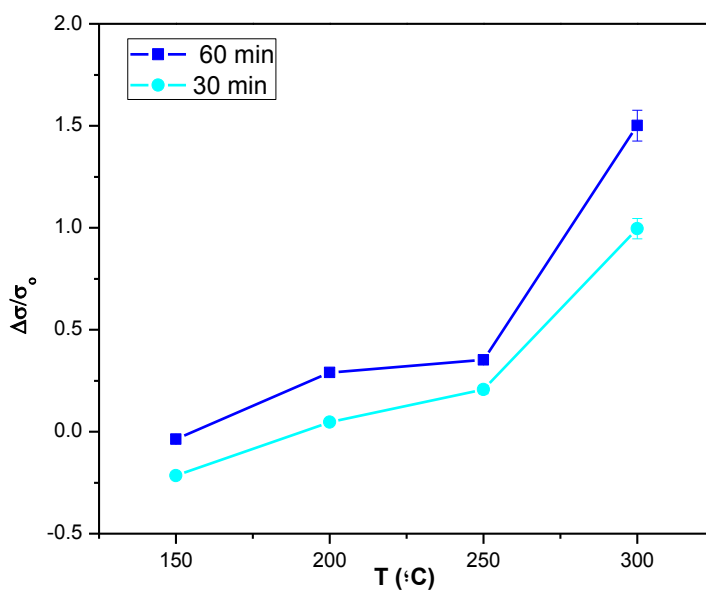
**Gráfica 3.35.- Fotoconductividad de las muestras depositadas con un tiempo de 60 y 30 min.**

Como se ha discutido anteriormente, las muestras depositadas con 60 minutos presentan una baja fracción cristalina, sin embargo, los resultados de las pruebas optoelectrónicas, presentan una mayor conductividad que todas las series depositadas. Esto ha sido reportado por otros autores, encontrando que las películas con menor fracción cristalina y con una mayor fase amorfa son más conductoras en oscuro y bajo iluminación<sup>[51,81]</sup>. La fase amorfa aporta una mayor contribución a la conductividad que la fase cristalina, debido a la baja presencia de la fase cristalina. Sin embargo, existe una contribución de los nanocristales como el tamaño de los nanocristales es menor a los 10 nm, la conducción se atribuye al tuneleo y al salto de los portadores entre las fronteras de los nanocristales<sup>[51,81]</sup>. El

ordenamiento en la fase amorfa repercute en una mayor movilidad de portadores debido a la contribución de diferentes longitudes de enlace, diferentes ángulos de enlaces y la disminución de enlaces sueltos, lo cual influye en el transporte de los electrones<sup>[71]</sup>.

### 3.21 Fotosensitividad

En la gráfica 3.36 se muestran las variaciones de la fotosensitividad en función de la temperatura, para las series depositadas con 60 minutos y 30 minutos respectivamente. Se aprecia una tendencia creciente en la fotosensitividad, a medida que aumenta la temperatura y además los valores obtenidos de la serie depositada con 60 minutos están por encima de la serie depositada con 30 minutos.



**Gráfica 3.36.-** Se observa la fotosensitividad de las series depositadas con 60 y 30 minutos.

La serie depositada con un tiempo de 60 minutos supera a la serie depositada con 30 minutos; la mejor fotosensitividad obtenida fue la que se depositó con una temperatura de 300  $^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, las muestras de silicio polimorfo presentan una baja respuesta en la fotosensitividad. Como ya se dijo anteriormente, esto se asocia a que los portadores en exceso (producto de una

excitación óptica) generan pares electrón-huecos que se recombinan con estados electrónicos a la mitad del gap óptico debido a los defectos en la red amorfa que influyen en la conductividad del material lo cual implica que tiene una baja longitud de difusión.

A continuación se muestra la tabla 10 todos los resultados obtenidos del análisis realizado para cada una de sus propiedades. Se observa en la fracción cristalina, tamaño de los nanocristales, gap óptico, conductividad en oscuro, conductividad bajo iluminación, fotoconductividad y fotosensitividad obtenidos en este trabajo para esta última serie depositada. Con estos resultados se corrobora que con la variación de los parámetros como la temperatura, el flujo de H<sub>2</sub>, el tiempo de depósito, etc., producen diversas estructuras que cambian las propiedades optoelectrónicas del material.

Tabla 10.- Resumen de todos los resultados obtenidos para la serie depositada con 150, 200, 250 y 300 °C con un tiempo de 60 minutos y un flujo de 80 sccm de H<sub>2</sub>

<b>Presión = 500 mTorr, Potencia = 10 W, Tiempo = 60 min.</b>							
<b>Flujos, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 7.5 sccm, Ar = 50 sccm y H<sub>2</sub> = 80 sccm.</b>							
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Fracción Cristalina X<sub>c</sub></b>	<b>Tamaño de los nanocristales (nm)</b>	<b>Gap óptico (eV)</b>	<b>σ<sub>o</sub> (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>σ<sub>i</sub> (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Δσ (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fotosensitividad</b>
<b>150</b>	<b>4.8 ± 0.2</b>	<b>-</b>	<b>2.12 ± 0.05</b>	<b>5.2 x 10<sup>-7</sup></b>	<b>5 x 10<sup>-7</sup></b>	<b>-1.9 x 10<sup>-8</sup></b>	<b>-0.04</b>
<b>200</b>	<b>9.8 ± 0.5</b>	<b>2.1 ± 0.1</b>	<b>1.92 ± 0.05</b>	<b>1 x 10<sup>-6</sup></b>	<b>1.4 x 10<sup>-6</sup></b>	<b>3.1 x 10<sup>-7</sup></b>	<b>0.29</b>
<b>250</b>	<b>9.5 ± 0.5</b>	<b>2.5 ± 0.1</b>	<b>2.03 ± 0.05</b>	<b>1.4 x 10<sup>-6</sup></b>	<b>1.9 x 10<sup>-6</sup></b>	<b>4.9 x 10<sup>-7</sup></b>	<b>0.35</b>
<b>300</b>	<b>9 ± 0.5</b>	<b>2.3 ± 0.1</b>	<b>1.97 ± 0.05</b>	<b>3.8 x 10<sup>-6</sup></b>	<b>9.5 x 10<sup>-6</sup></b>	<b>5.7 x 10<sup>-6</sup></b>	<b>1.50</b>

# Conclusiones

Se obtuvieron películas de silicio polimorfo intrínseco con diferentes estructuras internas a través de la técnica de PECVD variando la temperatura del sustrato y la dilución de hidrógeno (con el propósito de estudiar los cambios en la estructura y la influencia del hidrógeno).

El análisis de ERDA y FTIR muestra un alto contenido de hidrógeno en las películas. Pero la mayor parte del  $H_2$  está formando enlaces  $Si-H_n$  que pasivan la superficie de los nanocristales y no contribuye a la degradación del material. Además se observa que se incorpora el oxígeno en las películas por reacciones de hidrólisis al exponer las muestras al ambiente, lo que genera dióxidos de silicio. Esta oxidación degrada la película.

El análisis de Raman comprobó la existencia de la fase cristalina, amorfa y nanocristalina en todas las muestras. Con el análisis deconvolutivo se obtuvieron valores pequeños de la fracción cristalina entre 1.5 y 21.9 % y una mayor presencia de la fase amorfa y valores entre 2 y 3 nm para los tamaños promedio de los nanocristales.

Se obtuvieron valores entre (1.3 a 2.1) en el índice de refracción, esto se asoció a la presencia de dióxidos de silicio que influyen en las propiedades ópticas de la película.

Se obtuvo el Gap óptico con espectroscopía de UV visible y se demostró que el Gap óptico varía entre 1.45 y 2.28 eV al cambiar las distintas condiciones de crecimiento en el sistema PECVD. Se relacionó el comportamiento del gap óptico con el desorden estructural de la fase amorfa y la presencia del oxígeno en las películas.

La conductividad medida en oscuridad quedó en el rango entre  $10^6$  a  $10^8 \Omega^{-1}cm^{-1}$ . Lo cual es mayor al reportado en silicio amorfo, lo cual quiere decir que al crear los nanocristales en la matriz mejoramos las propiedades.

Al iluminar las muestras una parte importante de los casos la conductividad aumenta lo cual es lo esperado. El aumento de la conductividad no fue tan alto como se esperaba debido a los centros de recombinación en la fase amorfa. Sin embargo, algunas muestras disminuyen su conductividad al ser iluminadas lo cual está en proceso de estudio.



La mejor conductividad bajo iluminación y la mejor fotosensibilidad obtenida fue para la serie depositada con un flujo de 80 sccm de  $H_2$ . Por lo que se optó por depositar películas de silicio intrínseco con los mismos parámetros aumentando el tiempo de 30 a 60 minutos.

Con tan sólo variar un parámetro se confirman los cambios que existen tanto en la estructura interna del material como en sus propiedades ópticas y de conducción. Al aumentar el tiempo de depósito de 30 a 60 minutos se obtuvieron espesores entre 266 y 350 nm mucho mayores que los obtenidos a 30 minutos (78 a 150 nm).

El análisis de FTIR demostró que las películas depositadas con un tiempo de 60 minutos y un flujo de 80 sccm de  $H_2$  presentaron la presencia de enlaces Si-O y Si-H. El factor de estructura y la concentración de hidrógeno fueron mayores que la serie depositada con 30 minutos.

El análisis de Raman comprobó la existencia de la fase amorfa, nanocristalina y cristalina, a excepción de la muestra depositada con 150 °C y un tiempo de 60 minutos que no presenta una fase nanocristalina. Con el análisis deconvolutivo se obtuvo el tamaño promedio de los nanocristales y se obtuvo una baja fracción cristalina ( $X_c < 10\%$ ). De manera similar que los nanocristales no superan los 3 nm.

Se obtuvo el mismo  $C_{sp}$  óptico y el mismo índice de refracción para las series depositadas con un tiempo de 60 y 30 minutos. Al aumentar el tiempo de depósito no hay un cambio en las propiedades ópticas.

La conductividad medida en oscuridad estuvo en el rango entre  $10^6$  y  $10^7 \Omega^{-1}cm^{-1}$ , lo cual es mayor para la serie depositada a 30 minutos, esto quiere decir que una presencia mayor de la matriz amorfa contribuye en la conductividad.

Se encontró que el incremento en la conductividad bajo iluminación es mayor en las muestras depositadas a 60 minutos. Debido a que la red amorfa tiene una mayor presencia en el material y contribuye con la conductividad.

Se obtuvo la mayor fotosensibilidad para las películas de silicio intrínseco depositadas con 60 minutos; sin embargo, son valores bajos debido a la baja fracción cristalina presente en las películas a comparación con los registrados en trabajos anteriores.

Todos los resultados obtenidos confirman que la mejor película obtenida en este trabajo fue la que se depositó con un flujo de 80 sccm de  $H_2$  a una temperatura de 300 °C y un tiempo de 60 minutos. Las propiedades como la

estructura, contenido de **II**, defectos, cristalinidad, porosidad, oxidación, etc. tienen un papel importante en las propiedades ópticas y de conducción en las películas.

# Referencias

1. Negocios UDI De. Unidad de Inteligencia de Negocios 2012. [http://mim.promexico.gob.mx/work/sites/mim/resources/LocalContent/42/2/130726\\_DS\\_Energias\\_Renovables\\_ES.pdf](http://mim.promexico.gob.mx/work/sites/mim/resources/LocalContent/42/2/130726_DS_Energias_Renovables_ES.pdf)
2. [http://mim.promexico.gob.mx/wb/mim/energias\\_perfil\\_del\\_sector](http://mim.promexico.gob.mx/wb/mim/energias_perfil_del_sector)
3. Roca I Cabarrocas P, Fontcuberta I Morral et al., Poissant Y. "Growth and optoelectronic properties of polymorphous silicon thin films". *Thin Solid Films*. 2002;403-404:39-46.
4. Longeaud C, Kleider J., Roca i Cabarrocas P, Hamma S, Meaudre R. Meaudre M. "Properties of a new  $\alpha$ -Si:H-like material: hydrogenated polymorphous silicon". *J Non Cryst Solids*. 1998;227-230:96-99.
5. Remolina A, Monroy BM, García-Sánchez MF, et al. "Polymorphous silicon thin films obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition using dichlorosilane as silicon precursor". *Nanotechnology*. 2009;20(24):245604..
6. Álvarez-Macías C, Monroy BM, Huerta L, et al. "Chemical and structural properties of polymorphous silicon thin films grown from dichlorosilane". *Appl Surf Sci*. 2013;285:431-439.
7. Millán AR. Tesis de Doctorado. "Estudio de las propiedades electrónicas y opto-electrónicas de películas de silicio polimorfo nanoestructurado, obtenidas por depósito químico en fase de vapor asistido por plasma (PECVD)". Universidad Nacional Autónoma De México. 2010.
8. Street R. A. *Hydrogenated Amorphous Silicon*. 2005th ed. (Press CU, ed.); 2005.
9. Santos Rodríguez JDS. Desarrollo y caracterización de dispositivos fotovoltaicos p-i-n de silicio amorfo depositados por PECVD. 2012. <http://www.tesisenred.net/handle/10803/101079>.
10. *Photovoltaic Material*, Imperial Collage Press, USA, 1998.
11. Sze S. M. "Semiconductor Devices; Physics and Technology", 2nd edition, John Willey and Sons Inc., Usa, 2002.
12. Trwoga Pf, Kenyon AJ, Pitt CW. "Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters". *J Appl Phys*. 1998;83(7):3789.
13. Monroy Peláez BM. "Obtención de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio: caracterización y estudio de fotoluminiscencia". 2007:95.
14. Park N-M, Choi C-J, Seong T-Y, Park S-J. "Quantum Confinement in Amorphous Silicon Quantum Dots Embedded in Silicon Nitride". *Phys Rev Lett*. 2001;86(7):1355-1357..
15. Futako W, Kamiya T, Fortmann CM, Shimizu I. "The structure of 1.5–2.0 eV band gap amorphous silicon films prepared by chemical annealing". *J Non Cryst Solids*. 2000;266-269:630-634.
16. Vignoli S, Butté R, Meaudre R, Meaudre M, Roca i Cabarrocas P. "Structural properties depicted by optical measurements in hydrogenated polymorphous silicon". *J Phys Condens Matter*. 1999;11:8749-8757.
17. Staebler DL, Wronski CR. "Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si". *Appl Phys Lett*. 1977;31(4):292-294.

18. Kazunobu Tanaka, "Amorphous Silicon". National Institute for Advanced Interdisciplinary Research, Ibaraki, Japan Eiichi Maruyama Hitachi Ltd, Ibaraki, Japan . Wiley, 1999
19. Roca i Cabarrocas P. "Plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous, polymorphous and microcrystalline silicon films". *J Non Cryst Solids*. 2000;266-269:31-37.
20. Poissant Y, Chatterjee P, Roca i Cabarrocas P. "Metastability study and optimization of polymorphous silicon solar cells: The state-of-the-art". *J Non Cryst Solids*. 2002;299-302(PART 2):1173-1178.
21. Lebib S. "Structure and hydrogen bonding in plasma deposited polymorphous silicon thin films". *Eur Phys J Appl Phys*. 2004;26(1):17-27.
22. Lebib S, Cabarrocas PR. "Effects of ion energy on the crystal size and hydrogen bonding in plasma-deposited nanocrystalline silicon thin films Effects of ion energy on the crystal size and hydrogen bonding in plasma-deposited nanocrystalline silicon thin films". 2004;104334(2005).
23. Shim J, Im S, Cho N. "Nanostructural features of nc-Si: H thin films prepared by PECVD". 2004;234:268-273.
24. Balas lh. Tesis de Doctorado "Influencia del hidrógeno en las propiedades optoelectronicas de películas delgadas y dispositivos de silicio polimorfo". Universidad Nacional Autónoma de México. 2015.
25. Santana G, de Melo O, Aguilar-Hernández J, et al. "Optical and morphological properties of SiNx/Si amorphous multilayer structures grown by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition". *Phys Status Solidi*. 2005;2(10):3698-3701.
26. Monroy BM, Remolina Millán A, García-Sánchez MF, Ponce A., Picquart M, Santana G. "Structure and Optical properties of silicon nanocrystals embedded in amorphous silicon thin films obtained by PECVD". *J Nanomater*. 2011;2011(i):1-9.
27. Kim S, Chung J, Lee H, Park J, Heo Y, Lee H. "Solar Energy Materials & Solar Cells Remarkable progress in thin-film silicon solar cells using high-efficiency triple-junction technology". *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2013;119:26-35.
28. Hamui L, Monroy BM, Kim KH, et al. "Materials Science in Semiconductor Processing Effect of deposition temperature on polymorphous silicon thin films by PECVD: Role of hydrogen". 2016;41:390-397.
29. Roca I Cabarrocas P, Hamma S, Sharma SN, Viera G, Bertran E, Costa J. "Nanoparticle formation in low-pressure silane plasmas: Bridging the gap between a-Si:H and  $\mu$ c-Si films". *J Non Cryst Solids*. 1998;227-230(PART 2):871-875.
30. Monroy BM, Santana G, Aguilar-Hernández J, et al. "Photoluminescence properties of SiNx/Si amorphous multilayer structures grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition". *J Lumin*. 2006;121(2 SPEC. ISS.):349-352.
31. Takai M, Nishimoto T, Kondo M, Matsuda A. "Chemical-reaction dependence of plasma parameter in reactive silane plasma". *Sci Technol Adv Mater*. 2001;2(3-4):495-503.
32. Sihanugrist P, Suzuki H, Konagai M, Takahashi K. "High-Rate Preparation of Amorphous-Silicon Solar Cells with Monosilane". *Jpn J Appl Phys*. 1986;25(Part 1, No. 3):440-443.
33. Jaggi N, Vij DR. "Fourier transform infrared spectroscopy". *Handb Appl Solid State Spectrosc*. 2006:411-450.
34. Müllerová J, Jurečka S, Šutta P. "Optical characterization of polysilicon thin films for solar applications". *Sol Energy*. 2006;80(6):667-674.

35. Lincovska G., Tsu, D.V. (1987).
36. Dumariu T., Tshata A., Mizutani T. 'Structure of amorphous and microcrystalline silicon thin films prepared at various gas pressures and gas flow rates by hot-wire chemical vapor deposition'. *Thin Solid Films*. 2002;501(1-2):102-106.
37. Waman VS, Kamble MM, Premod MR, et al. 'Influence of the deposition parameters on the microstructure and opto-electrical properties of hydrogenated nanocrystalline silicon films by IIV CVD'. *J Non Cryst Solids*. 2011;357(21):3616-3622.
38. Santana O, Lobib S, Kuznetsov A V., Longaud C, Roca I Cabarrocas R. 'Structural, optical, and electronic properties of hydrogenated polymorphous silicon films deposited from silane-hydrogen and silane-helium mixtures'. *J Appl Phys*. 2003;93(11):9371-9379.
39. Vignoli S, Butté E, Maunio R, Maunio M, Roca I Cabarrocas P. 'Structural properties depicted by optical measurements in hydrogenated polymorphous silicon'. *J Phys Condens Matter*. 1999;11:8749-8757.
40. Roca I Cabarrocas P, Merral AF, Lobib S, Poissant Y. 'Plasma production of nanocrystalline silicon particles and polymorphous silicon thin films for large area electronic devices'. *Pure Appl Chem*. 2002;74(3):359-367.
41. ICPSEM. Microcrystalline, Propiedades del Silicio. Inc 3-79.
42. Monroe BM, Santana G, Benami A, et al. 'Photoluminescence of As Grown Silicon Nanocrystals Embedded in Silicon Nitride: Influence of Atomic Hydrogen Abundance'. *J Nanosci Nanotechnol*. 2009;9(5):2902-2909.
43. Boeman D, Tsu R, Thorpe M. 'Structural information from the Raman spectrum of amorphous silicon'. *Phys Rev B*. 1983;32(2):874-878.
44. Viera G, Huel S, Bouffendi L. 'Crystal size and temperature measurements in nanostructured silicon using Raman spectroscopy'. *J Appl Phys*. 2001;90(8):4175-4183.
45. Richter H, Wang ZP, Ley L. 'The one phonon raman spectrum in microcrystalline silicon'. *SPIE Milestones Ser*. 180:257-261.
46. Campbell IH, Laucht PM. 'The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors'. *Solid State Commn*. 1986;58(10):739-741.
47. Shalimova K V. 'Física de Los Semiconductores'. MHR; 1975.
48. Wood DL, Taue J, Weak. 'Absorption Tails in Amorphous Semiconductors' *Phys Rev B*. 1972;5(8):3144-3151.
49. Lizano JAS. 'Optimización de películas delgadas de ZnO dopadas con Al mediante Radio Frecuente Ultrasónicas para su aplicación como TCO en una celda solar'.
50. Sze SM. 'Semiconductor Device'; Physics and Technology. 2 nd. (Inc JW and S, a.), USA; 2002.
51. Bube RH. 'Photoelectronic Properties of Semiconductors'. 1992nd ed. (Press CUP 1992. ed.).
52. Annam A H, Bekhtari A, Kuchal A H, Menari H, Mandou L, Mazoudi M. 'Sub-lattices and Microstructures Determination of the suitable refractive index of solar cells silicon nitride'. 2014;73:224-231.
53. Alvarez C. Tesis de Doctorado. 'Estudio de las propiedades optoelectrónicas y de la fotodegradación de películas delgadas de silicio polimorfo' Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.



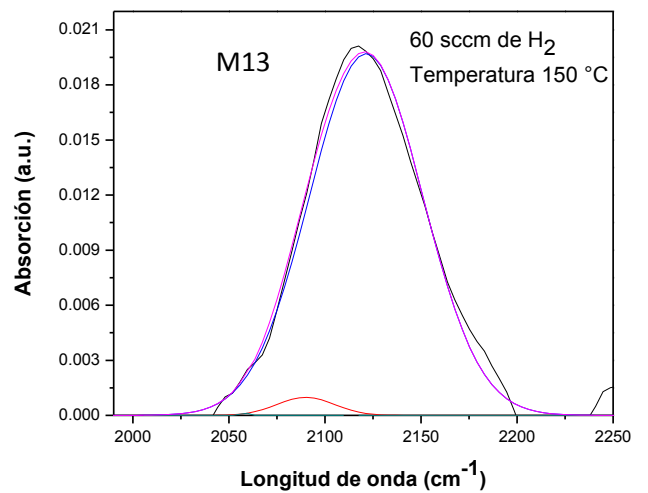
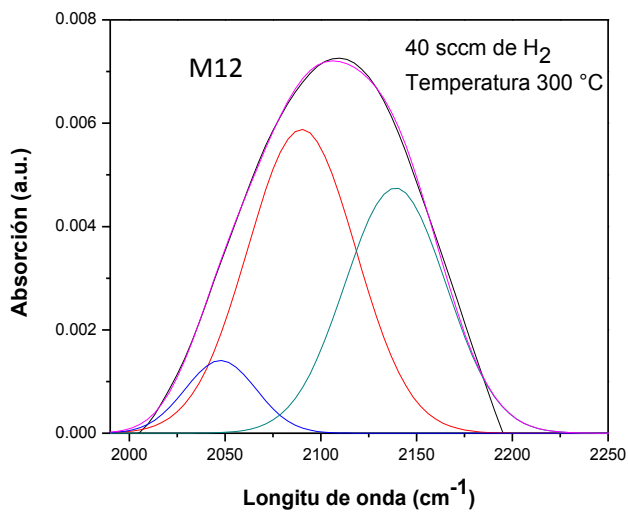
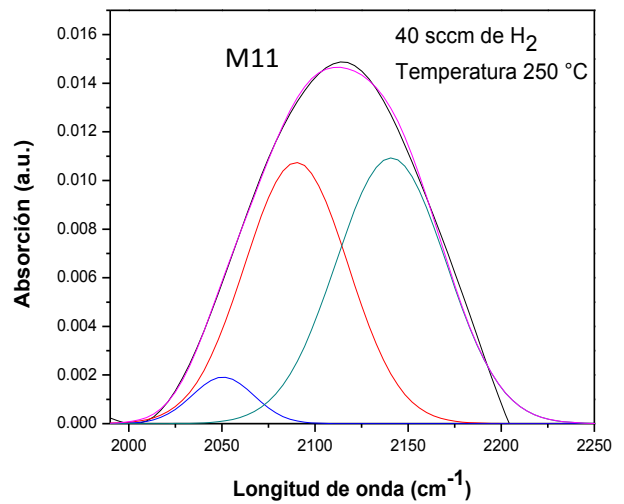
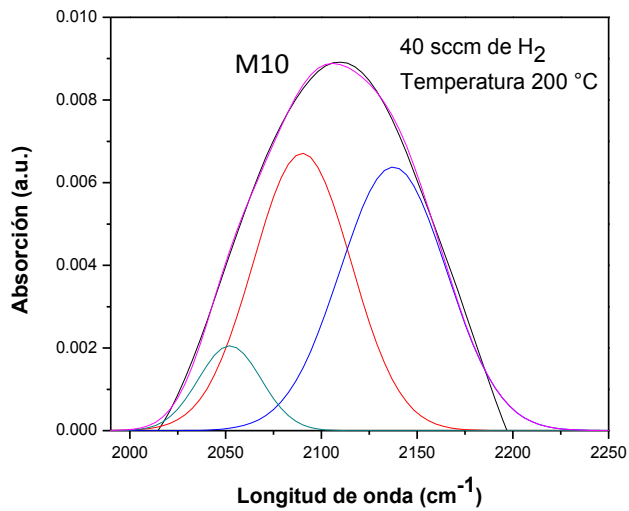
54. Shirai H, Ito T, Ikeda Y. 'Disorder induced nucleation in the nanocrystalline silicon film growth from chlorinated materials by rf plasma enhanced chemical vapor deposition'. *J Non Cryst Solids*. 2004;338:340:115-118.
55. Zhang L, Gao JH, Xiao JQ, Wen LB, Gong J, Sun C. 'Low-temperature (120°C) growth of microcrystalline silicon films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition from SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gases: Microstructure characterization'. *Appl Surf Sci*. 2012;258(7):3221-3226.
56. Budini N, Rinaldi PA, Schmidt JA, Area BD, Buitrago RH. 'Influence of microstructure and hydrogen concentration on amorphous silicon crystallization'. *Thin Solid Films*. 2010;518(18):5349-5354.
57. Rivillon S, Cahol YJ, Webb LJ, et al. 'Chlorination of hydrogen-terminated silicon (111) surfaces'. *J Vac Sci Technol A Vacuum, Surfaces, Films*. 2005;23(4):1100.
58. Shim JH, Gao MH, Kim YJ, et al. 'Nanostructural and Optical Features of nc-Si:H Thin Films Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Techniques'. *Vac Sci Forum*. 2006;510-511:962-963.
59. Shirai H, Fukui C, Sakuma Y, Moriya Y. 'Growth kinetics of nanocrystalline silicon from SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> by plasma enhanced chemical vapor deposition'. *J Non Cryst Solids*. 2000;266-269:131-135.
60. Kumar Saha J, Oiso N, Hamada K, et al. 'Fast deposition of microcrystalline Si films from SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> using a high-density microwave plasma source for Si thin-film solar cells'. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2010;94(3):524-530.
61. Rivillon S, Cahol YJ, Webb LJ, et al. 'Chlorination of hydrogen-terminated silicon (111) surfaces'. *J Vac Sci Technol A Vacuum, Surfaces, Film*. 2005;23(4):1100.
62. Li SB, Wu ZM, Li W, Lico NM, Jiang YD. 'Investigation of the microstructure and optical properties of hydrogenated polycrystalline silicon films prepared with pure silane'. *Philos Mag*. 2007;87(35):5569-5549.
63. Ali AM. 'Origin of photoluminescence in nanocrystalline Si:H films'. *J Lumin*. 2007;126(2):614-622.
64. Aguiar H, Barroso L, Pereira L, Viana AS, Fortunato E, Martins H. 'Role of the rf frequency on the structure and composition of polycrystalline silicon films'. *J Non Cryst Solids*. 2004;335:320:183-187.
65. Knight JC. (invited) 'Characterization of Plasma Deposited Amorphous Si:H Thin Films: EPR of Amorphous silicon and solar cells'. *Japanese J Appl physics Suppl*. 1979;18(2):101-108.
66. Chandhru P, Ray S, Barua AK. 'The effect of mixing hydrogen with silane on the electronic and optical properties of hydrogenated amorphous silicon thin films'. *Thin Solid Films*. 1984;113(1):261-270.
67. Shirafuji J, Nagata S, Kuzagaki M. 'Effect of hydrogen dilution of silane on photoelectric properties in glow discharged hydrogenated silicon films'. *J Appl Phys*. 1983;58(9):3661.
68. Okamoto S, Hishikawa Y, Tada S. 'New interpretation of the effect of hydrogen dilution of silane on glow-discharged hydrogenated amorphous silicon for stable solar cells'. *Jpn J Appl Phys*. 35(LA): 20-33.
69. Kisilewski-Kammerich C, Beyer W. 'Hydrogen desorption from crystalline silicon and its modification due to the presence of dislocations'. *J Appl Phys*. 1989;66(2):552.
70. Saad S, Velichenko VI, Ahaman Yp, Mazanik A V., Fedotov ak, Fedotova v v. 'Modeling of Hydrogen diffusion in silicon crystals'. *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. 253(1-2):118-121.

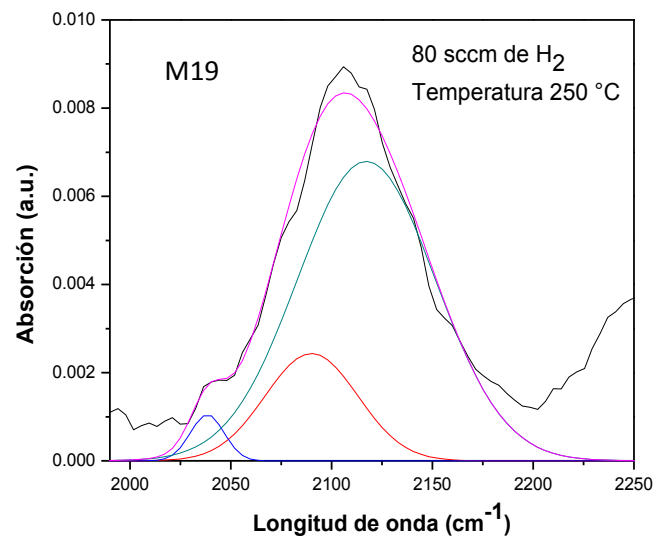
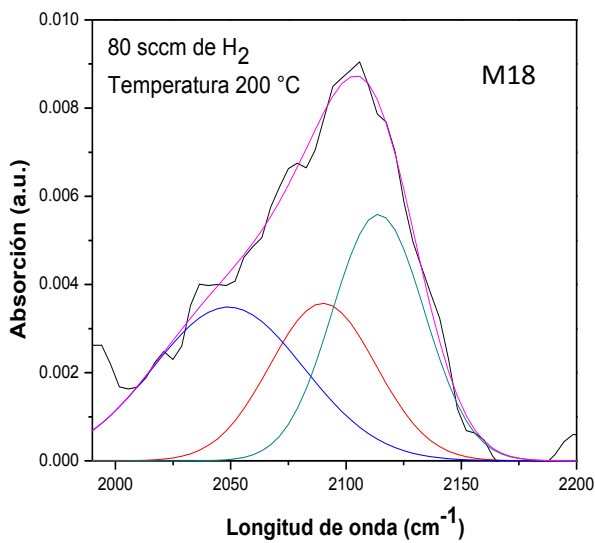
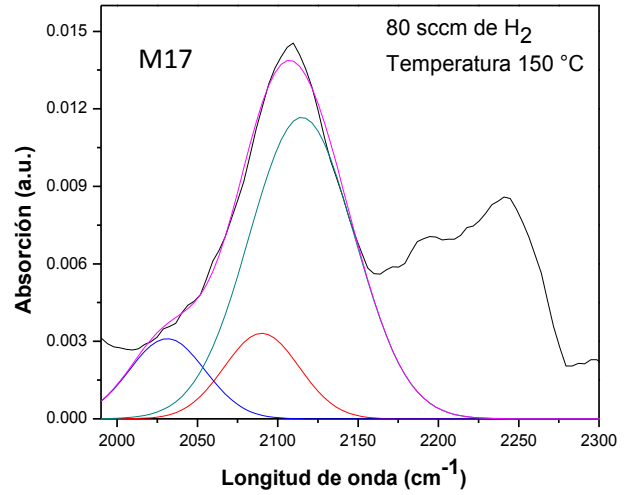
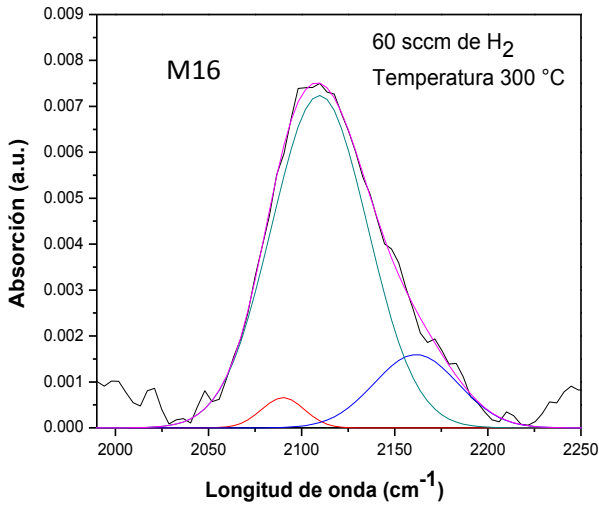
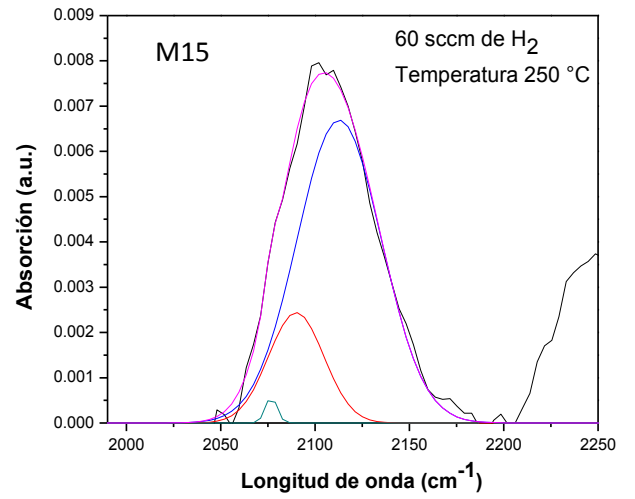
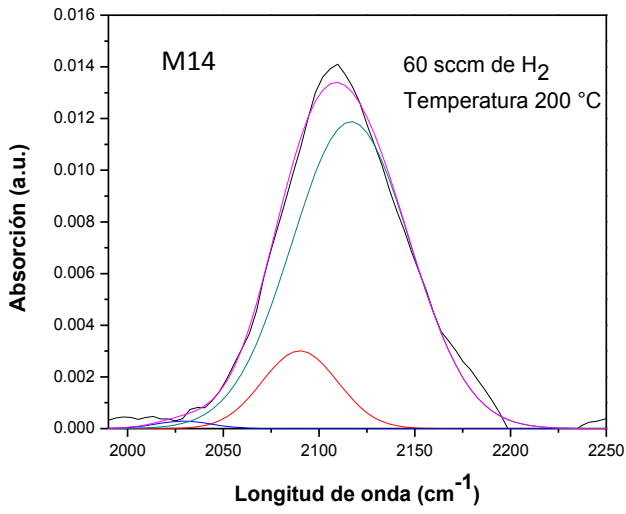
71. Gope J, Kumar S, Parashar A, et al. 'Amorphous and nanocrystalline silicon made by varying deposition pressure in PECVD process'. *J Non Cryst Solids*. 2009;355(15-17):2228-2232.
72. Liu S, Zeng X, Peng W, et al. 'Improvement of amorphous silicon n-i-p solar cells by incorporating double-layer hydrogenated nanocrystalline silicon structure'. *J Non Cryst Solids*. 337(1):121-125.
73. Han D, Wang K, Owens JM, et al. 'Hydrogen structures and the optoelectronic properties in transition films from amorphous to microcrystalline silicon prepared by hot wire chemical vapor deposition'. *J Appl Phys*. 2003;93(7):3776-3783.
74. Kopin M, Plazek E, Kobayashi H, et al. 'On a presence of Si-H<sub>n</sub> clusters in a-Si:H/c-Si structures'. *Appl Surf Sci*. 2006;252(21):7722-7725.
75. Pantelides ST, Harrison WA. 'Electronic structure, spectra, and properties of 4:2 coordinated materials. I. Crystalline and amorphous SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub>'. *Phys Rev B*. 1976;13(6):2667-2691.
76. Zhu C-S, Hemley RJ, Mao H, Duffy JS, Meade C. 'Acoustic velocities and refractive index of SiO<sub>2</sub> glass to 57.5 GPa by Brillouin scattering'. *Phys Rev B*. 1991;50(18)
77. Gogoi P, Jha HS, Agarwal P. 'High band gap nanocrystallite embedded amorphous silicon prepared by reactive chemical vapour deposition'. *Thin Solid Films*. 518(23):6818-6828.
78. Takami A, Wada T, Fujikake S, Yoshida T, Ohno T, Barbier S. 'Chlorine containing hydrogenated amorphous silicon without optical band gap widening'. *Energy Convers*. 2003;1619-1622.
79. Lips K, Karschat P, Fuhs W. 'Defects and recombination in microcrystalline silicon'. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2003;78(1-4):513-541
80. Deng X, Schiff B, et al. 'Amorphous Silicon - Based Solar Cells'; 2003.
81. Min C, Weijis Z, Tianmin W, Fei J, Guohua L, Kun D. 'Nanocrystalline silicon films with high conductivity and the application for PIN solar cells'. *Vacuum*. 2006;81(1):126-128.

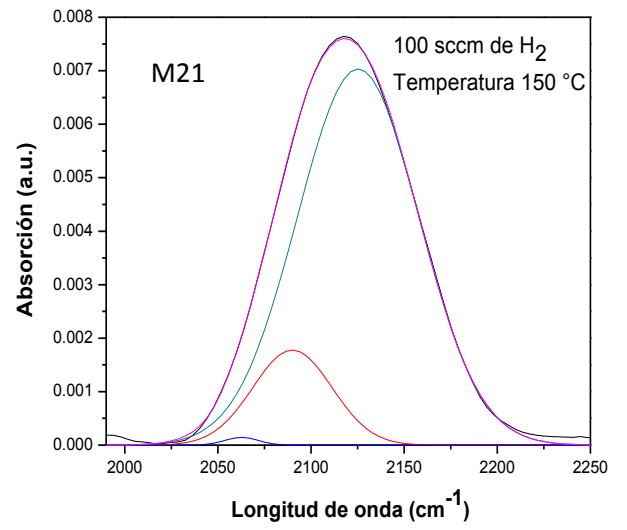
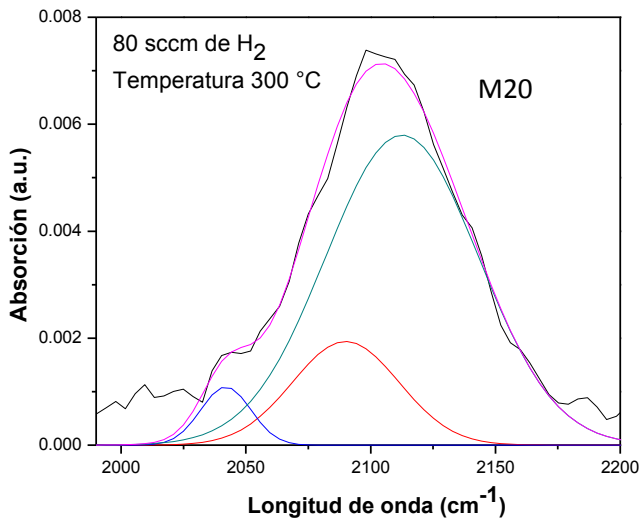


# Anexos

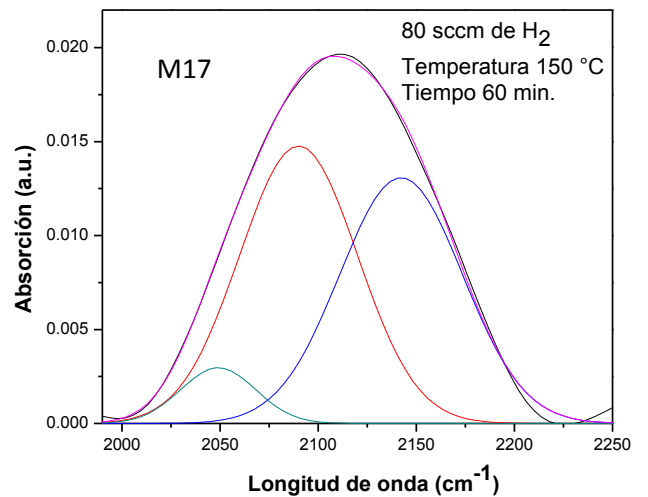
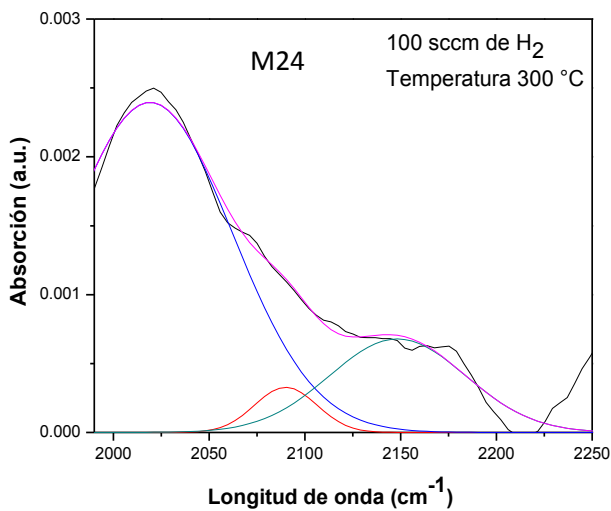
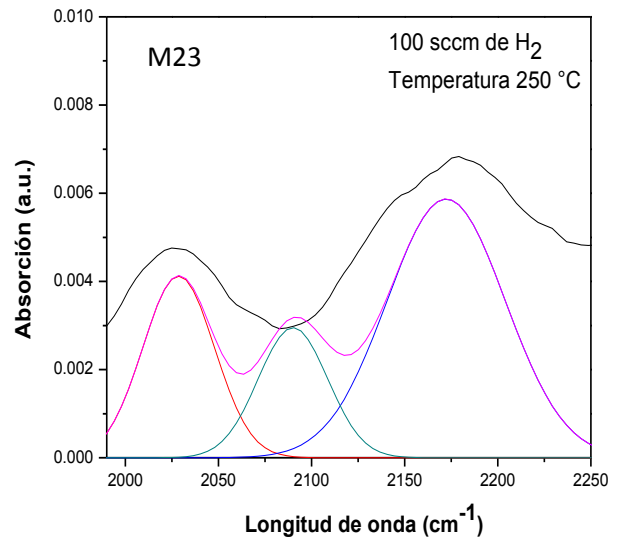
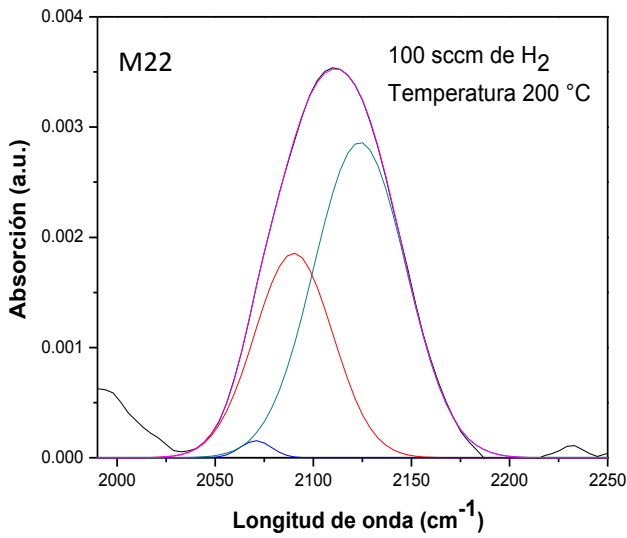
## 6.1 Deconvolución de FTIR

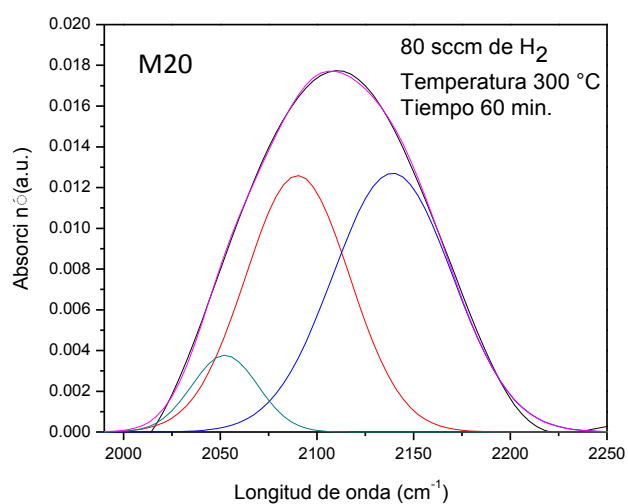
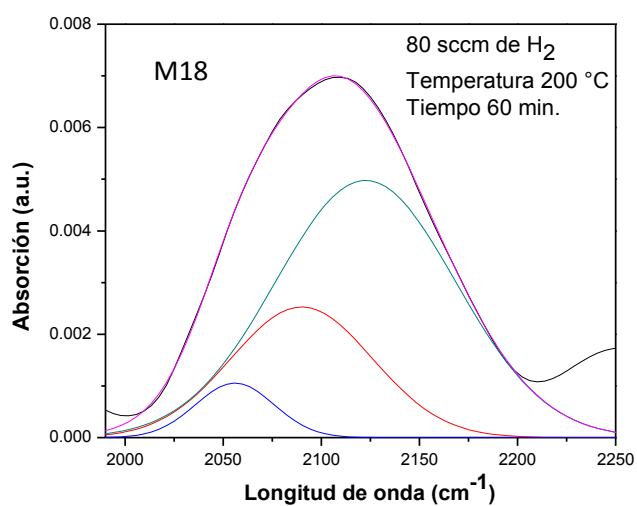




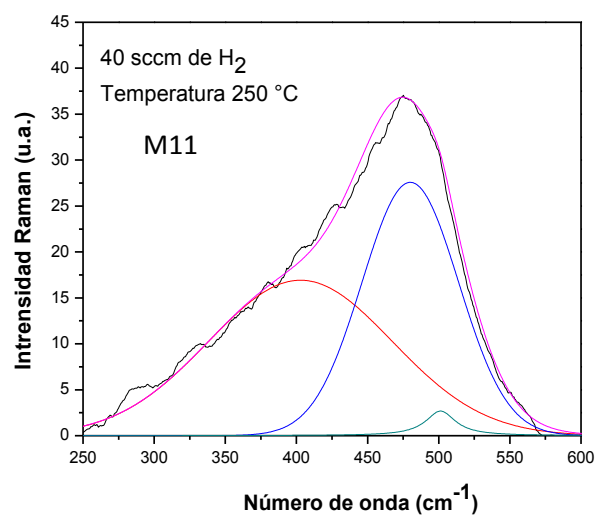
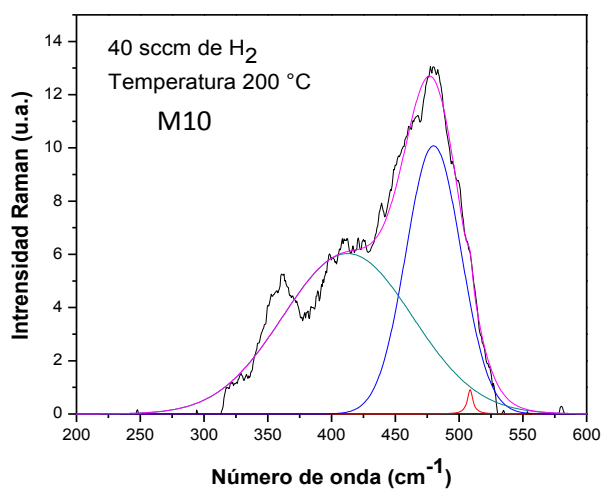


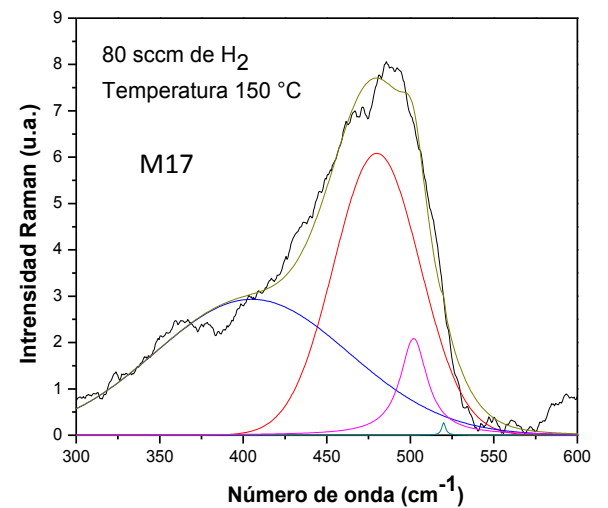
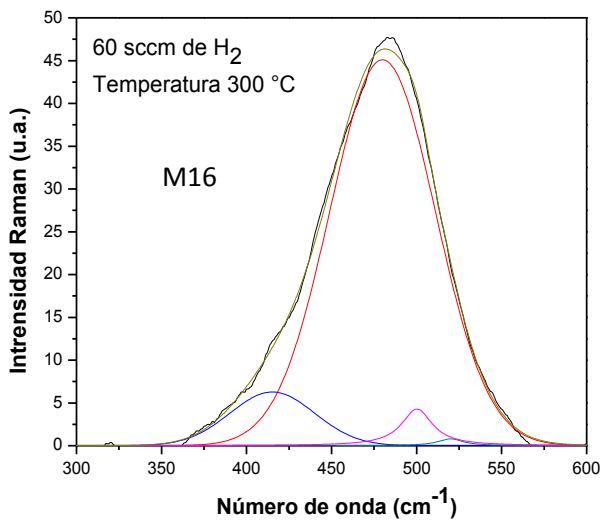
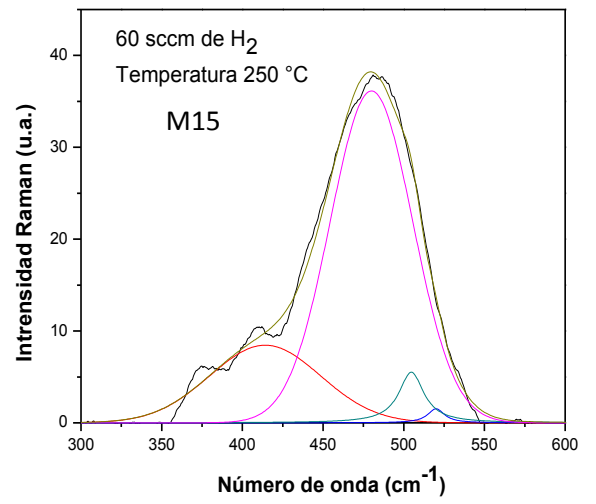
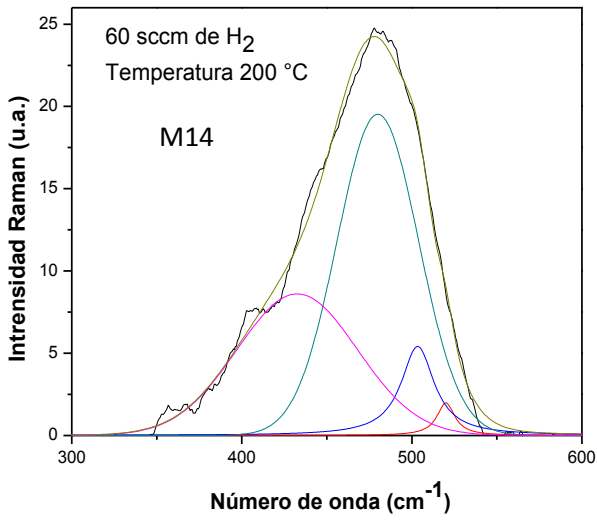
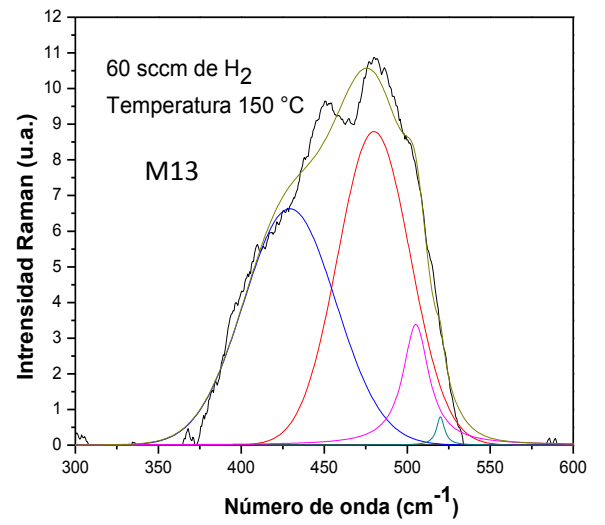
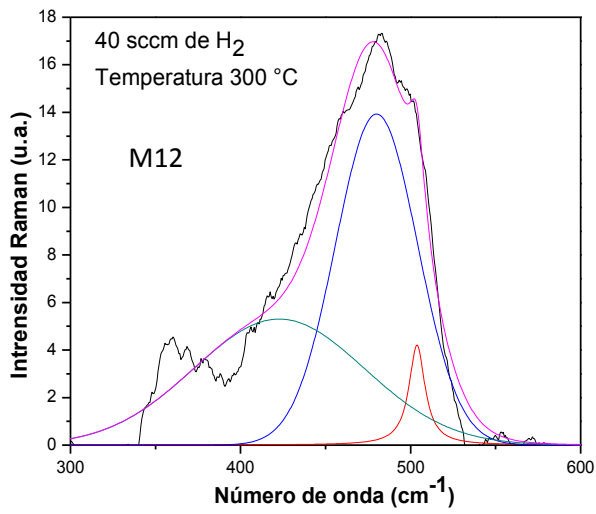
# M18

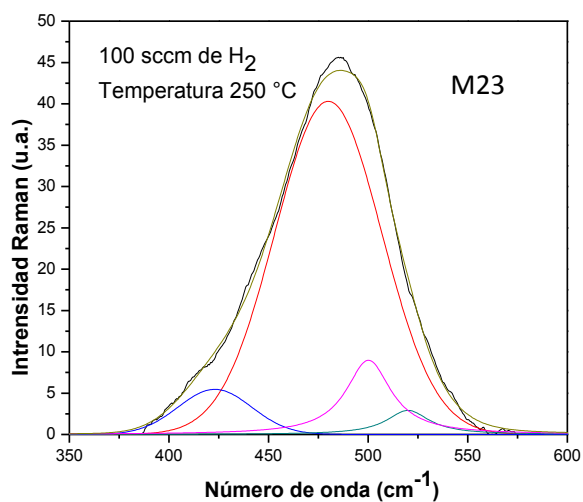
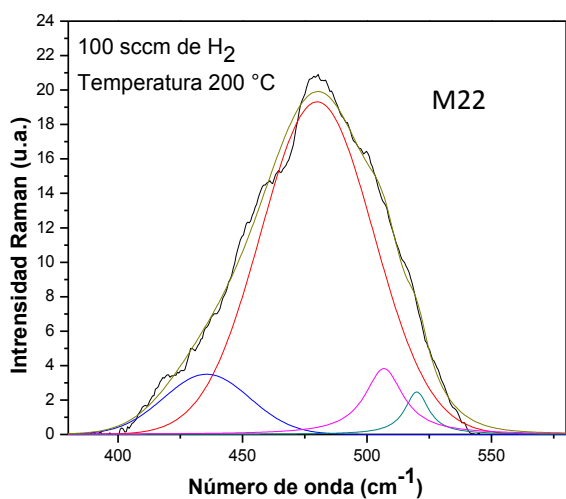
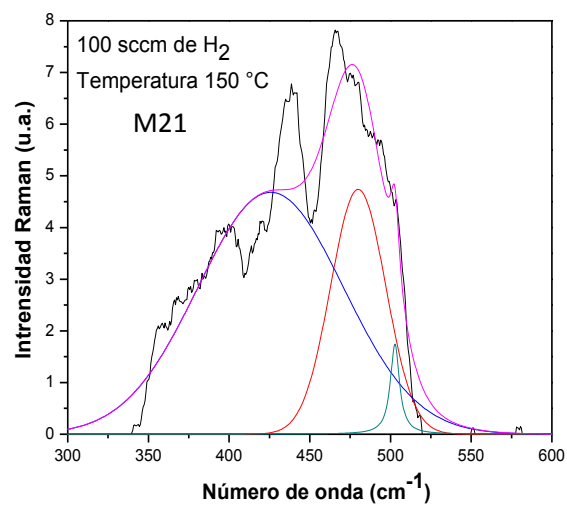
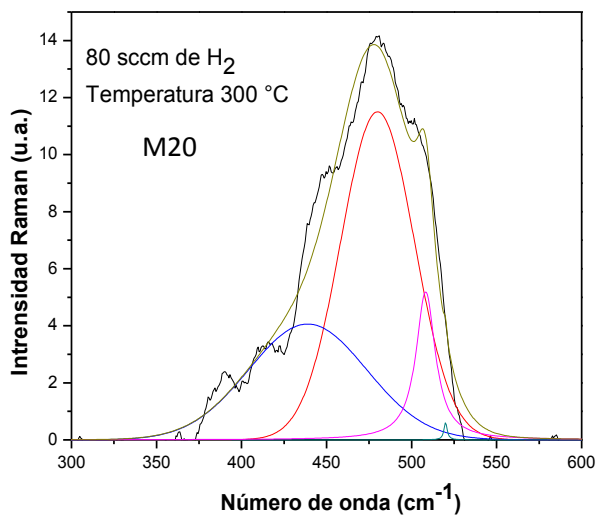
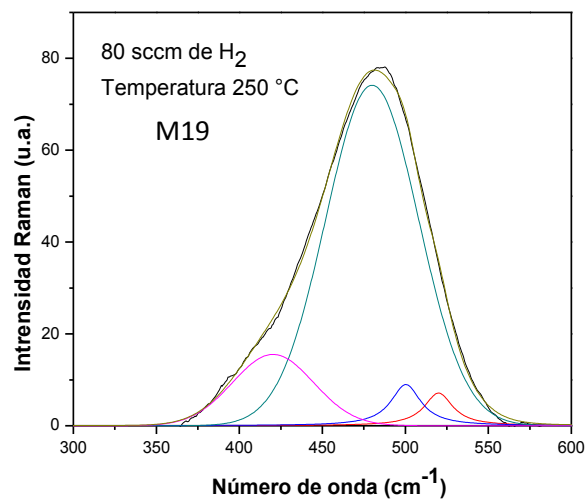
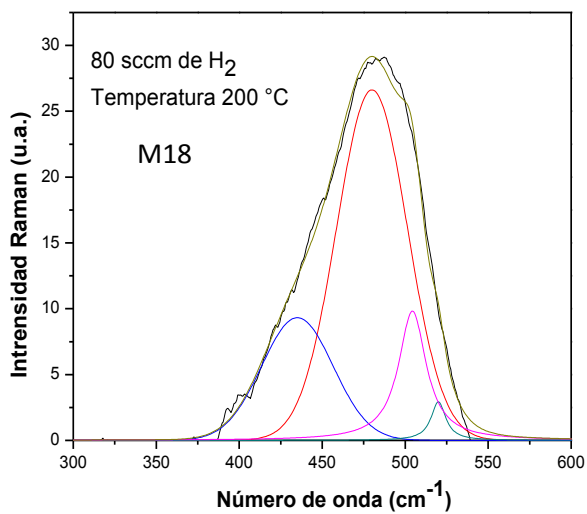


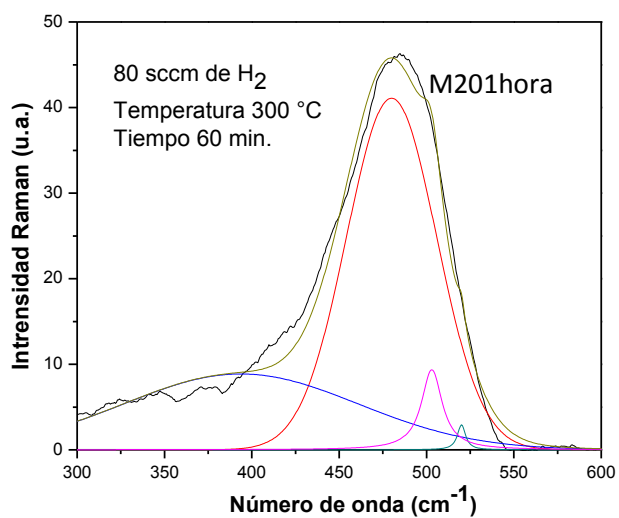
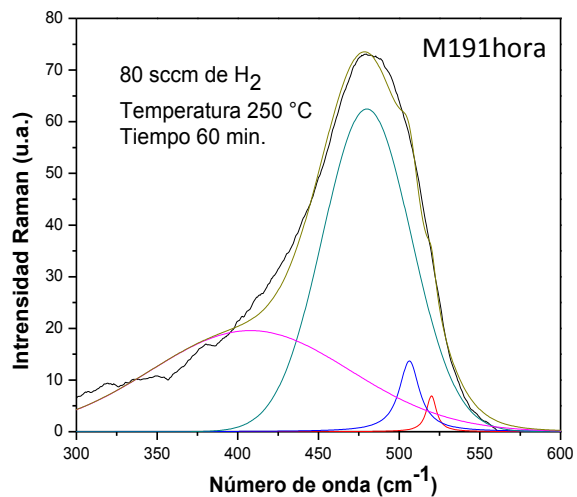
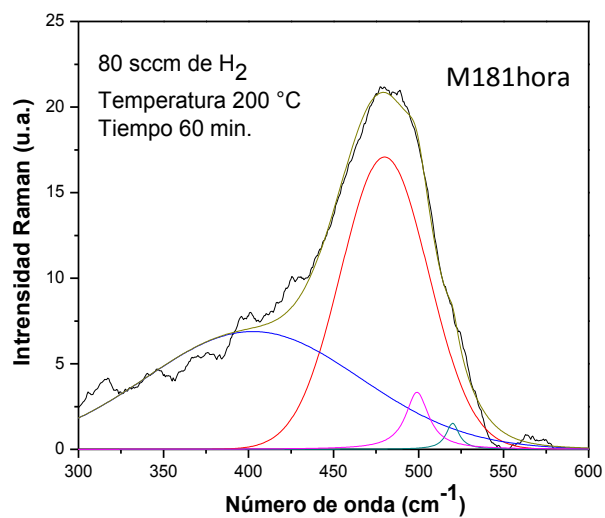
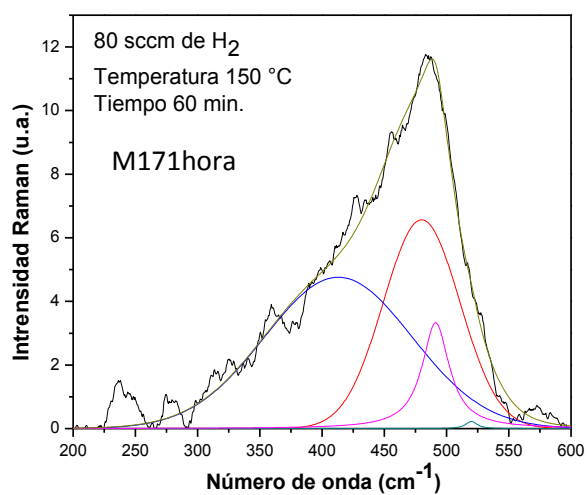
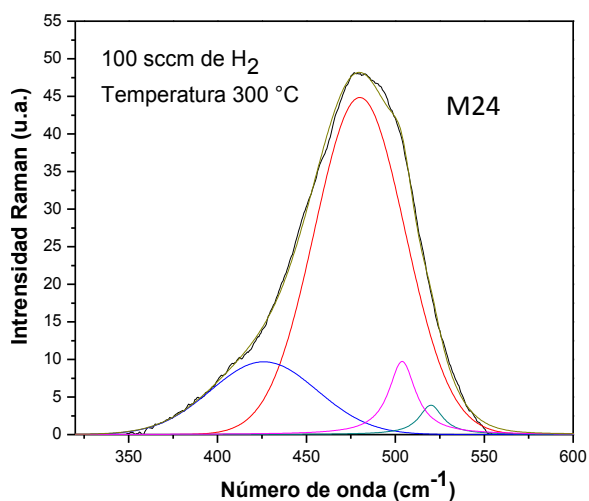


## 6.2 Deconvolución de Raman



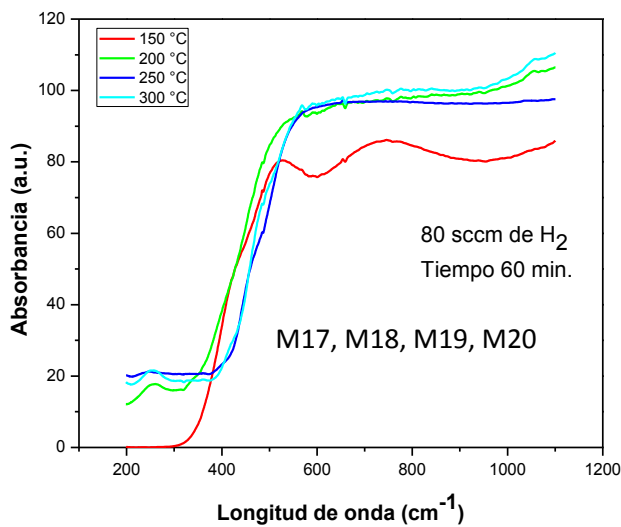
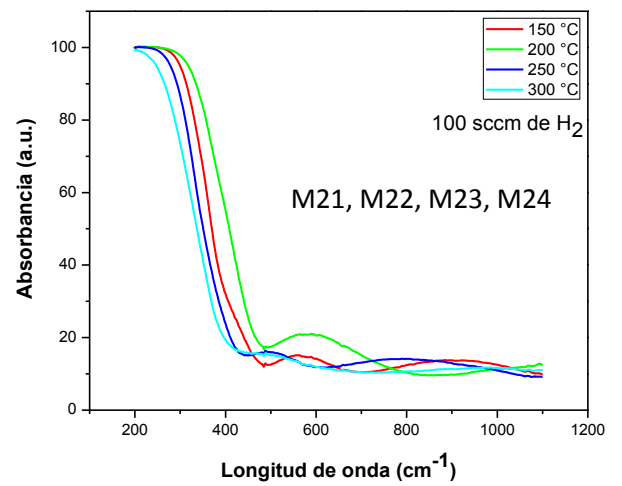
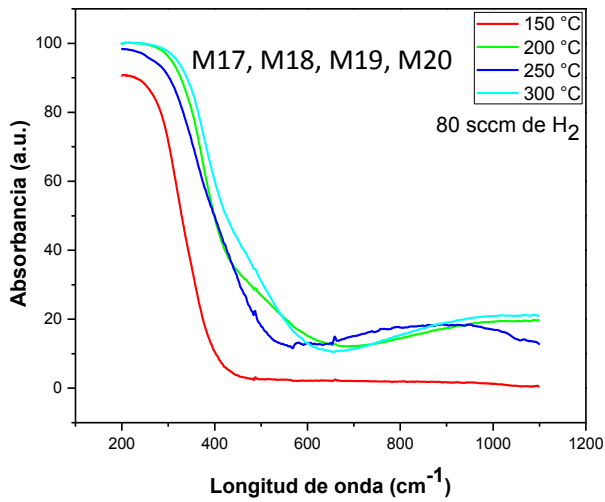
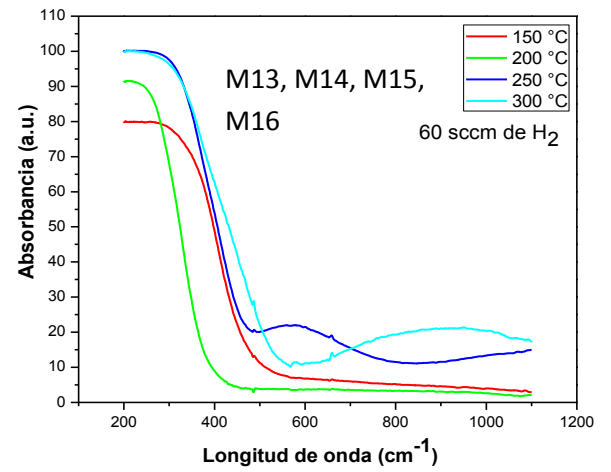
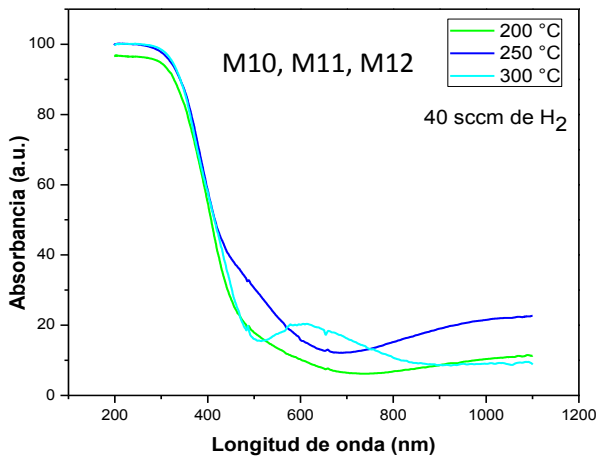




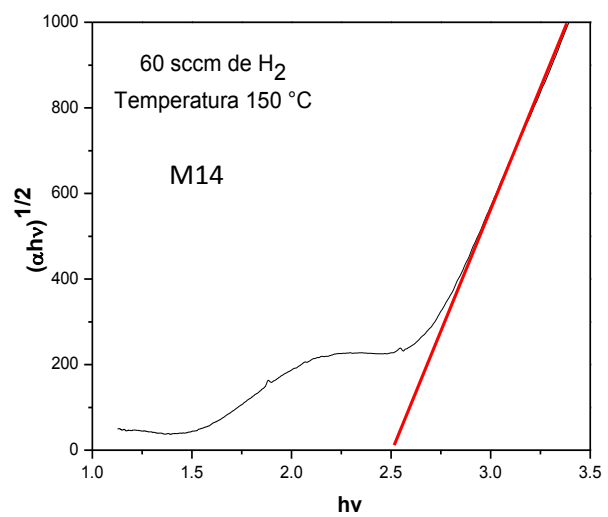
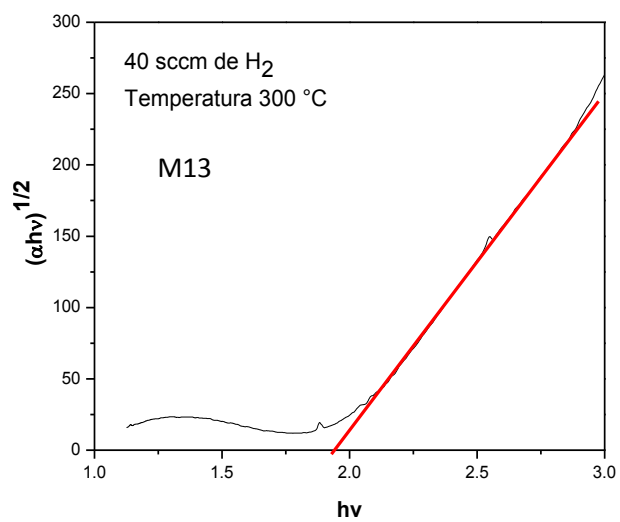
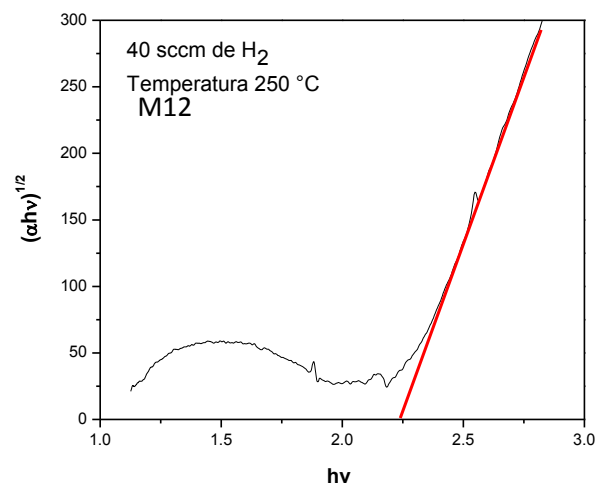
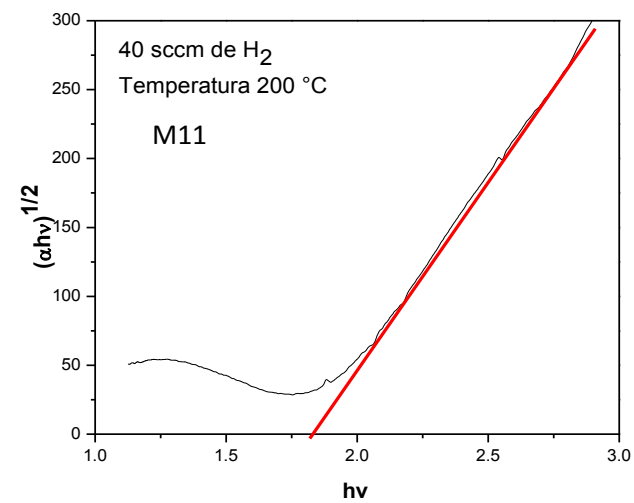


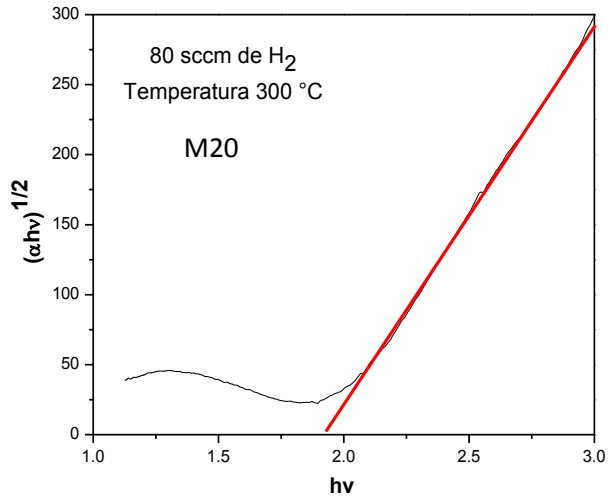
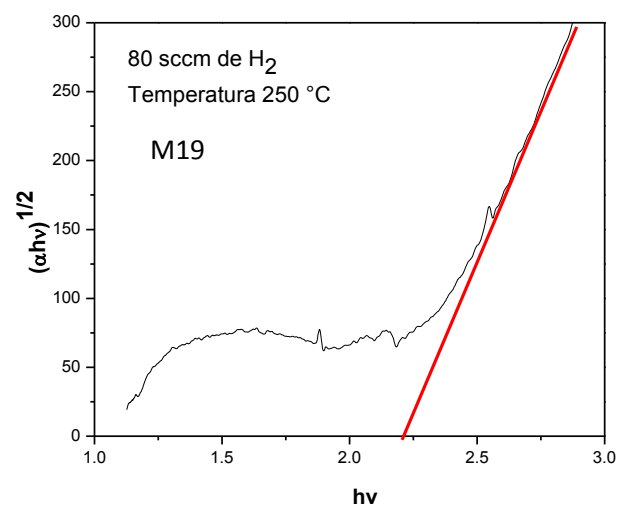
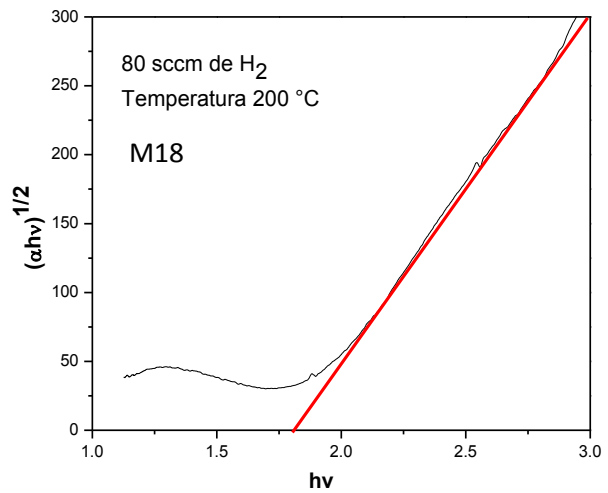
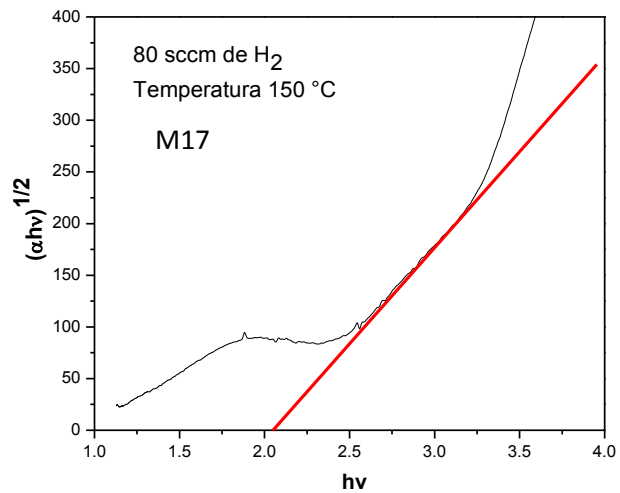
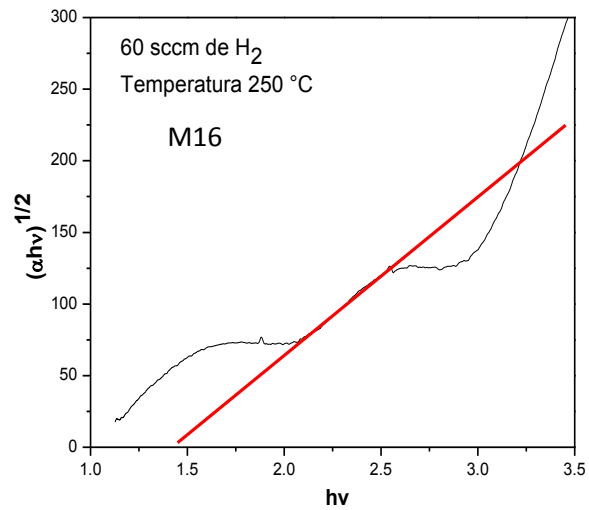
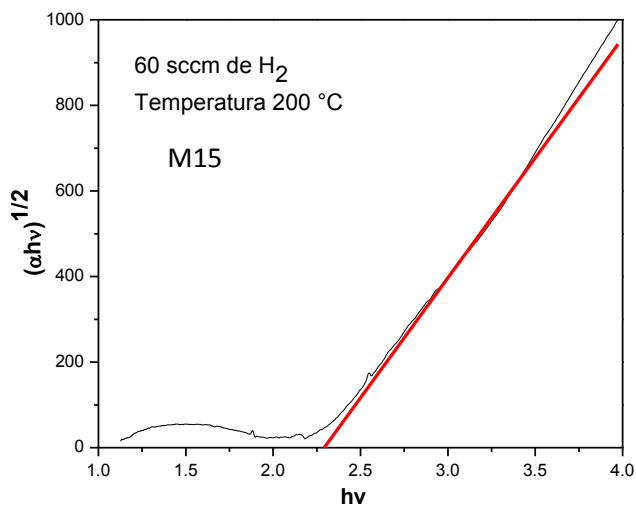


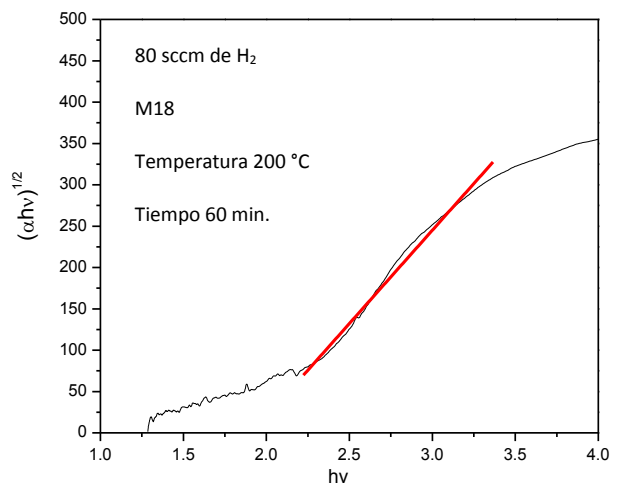
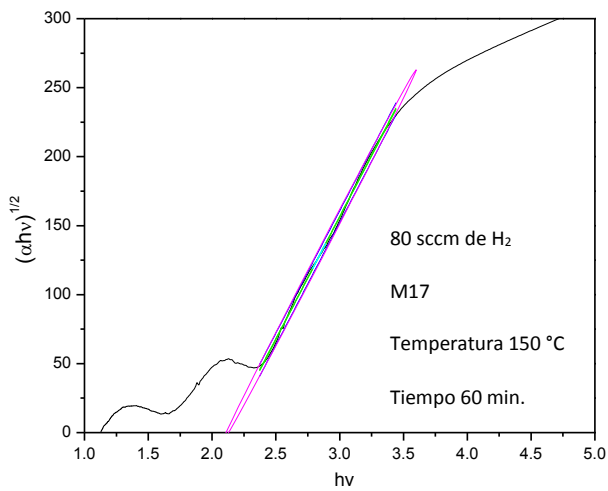
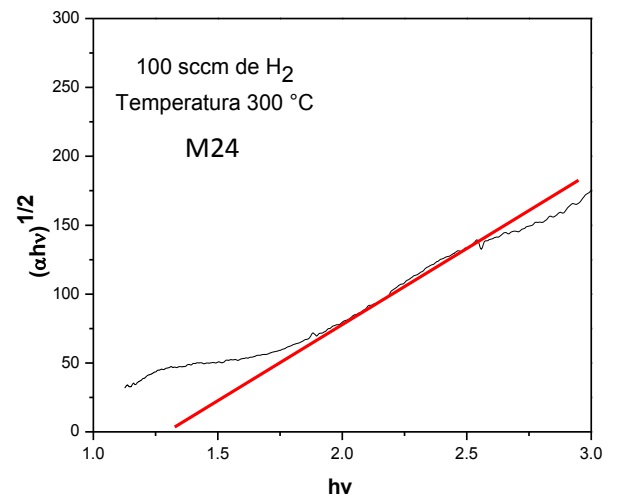
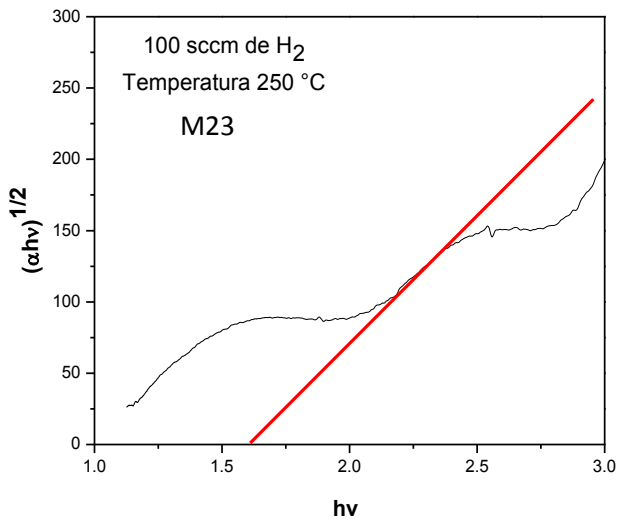
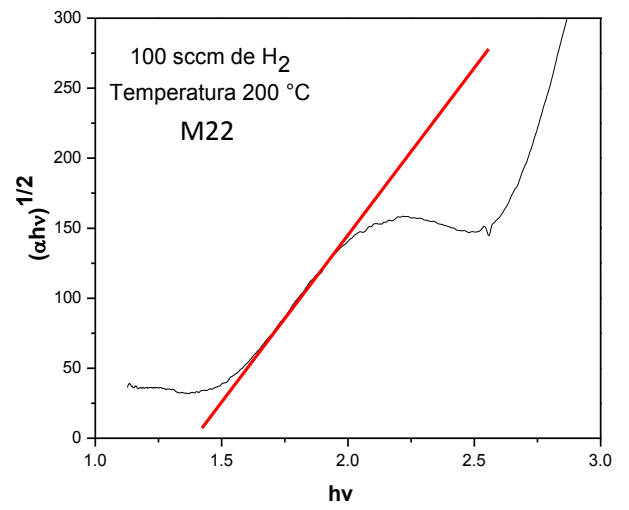
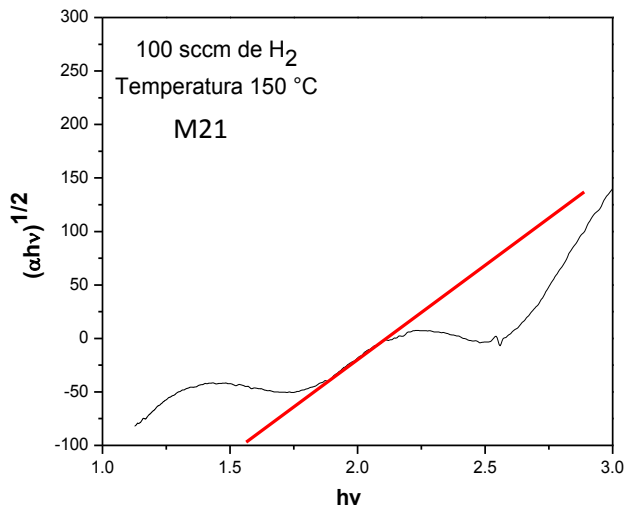
### 6.3 Espectros obtenidos de UV visible

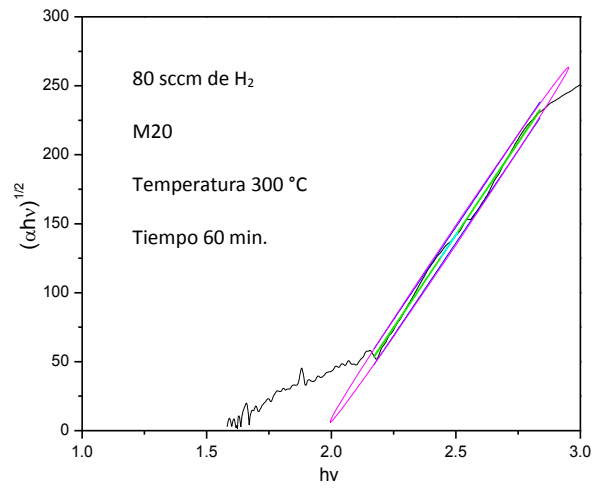
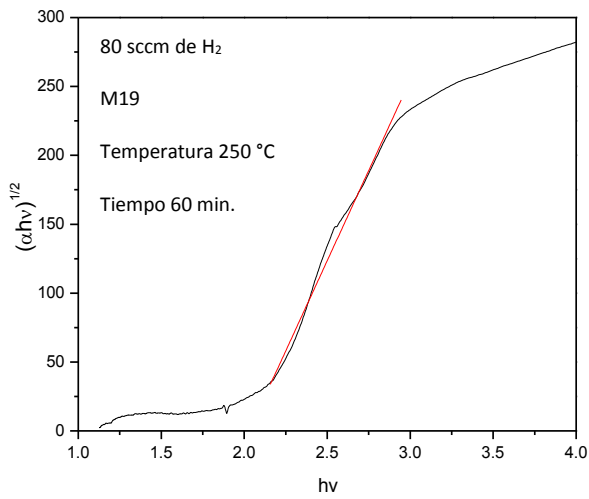


## 6.4 Modelo de Tauc para obtener el Gap óptico

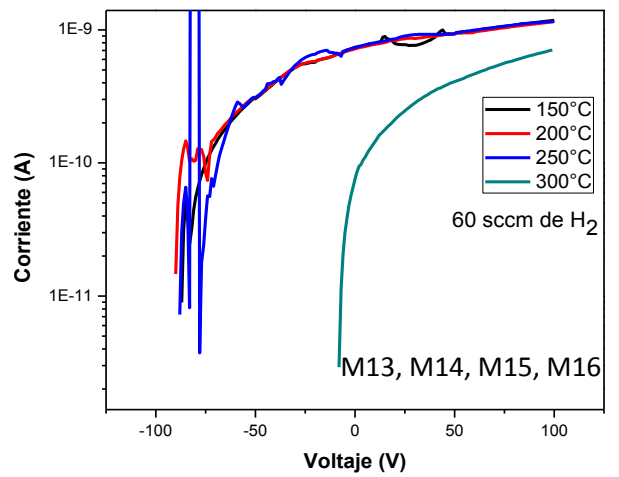
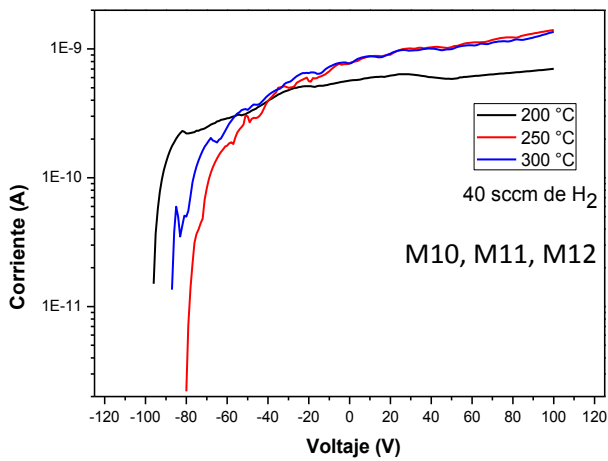


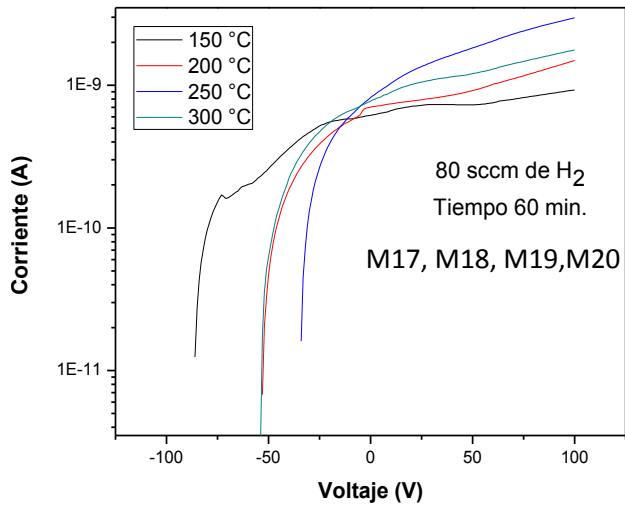
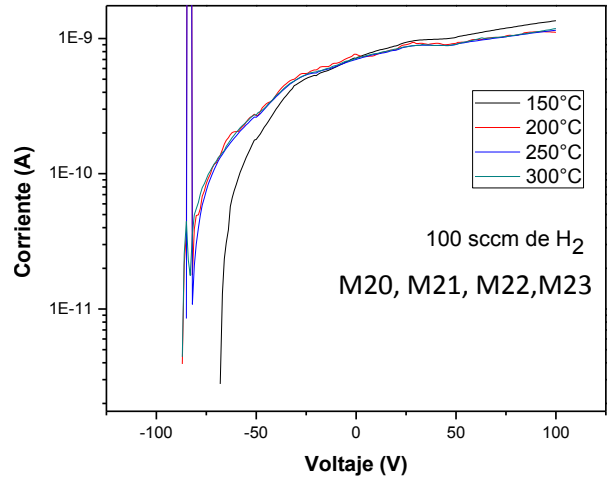
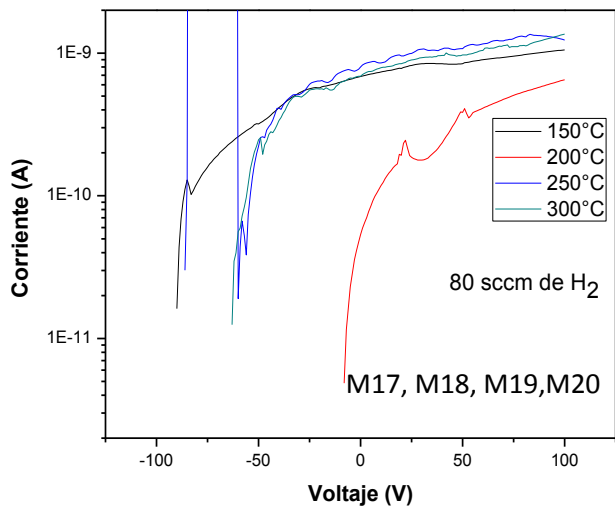






### 6.5 Medidas obtenidas de corriente en función del voltaje en oscuridad





## 6.6 Medidas obtenidas de corriente en función del voltaje bajo iluminación

