



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

**Compuestos nanoestructurados y
polimorfos de silicio como materiales
avanzados para su uso en estructuras
fotovoltaicas**

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

PRESENTA

M. EN C. ELIS MON PÉREZ

Tutor Principal

DR. GUILLERMO SANTANA RODRÍGUEZ

Instituto de Investigaciones en Materiales

Miembros Comité Tutor

DRA. BETSABEÉ MAREL MONROY PELÁEZ[†]

Instituto de Investigaciones en Materiales

DRA. MARÍA DE LAS MERCEDES SÁNCHEZ COLINA

Facultad de Física, Universidad de La Habana

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO DE 2017



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.

OF. PCeIM/407/17

M. en C. ELIS MON PÉREZ.
P R E S E N T E

De acuerdo a su solicitud para presentar su examen de grado de Doctora, correspondiente al Programa de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, en el que defenderá su tesis titulada "**Compuestos nanoestructurados y polimorfos de silicio como materiales avanzados para su uso en estructuras fotovoltaicas**", le informo que el Comité Académico, en su sesión del 29 de marzo de 2017, acordó nombrar al siguiente jurado:

CARGO	NOMBRE	ADSCRIPCION
Presidente	Dr. Mayo Villagrán Muniz	Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico.
Primer Vocal	Dr. Guillermo Santana Rodríguez	Instituto de Investigaciones en Materiales.
Segundo Vocal	Dra. Ma. del Pilar Constanza Ortega Bernal	Facultad de Química.
Tercer Vocal	Dr. Jorge Ricardo Aguilar Hernández	Escuela Superior de Física y Matemáticas -IPN.
Secretario	Dr. Mario Fidel García González	Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas-IPN.

Se le informa al jurado que cuenta con un plazo de 20 días hábiles para evaluar la tesis y emitir su dictamen. Y por acuerdo del Comité Académico del 27 de agosto de 2014, la validez de este jurado será por seis meses.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un saludo cordial.

Atentamente
Cd. Universitaria, Cd.Mx., a 4 de abril de 2017.
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"


DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA.
COORDINADOR

c.c.p.-Integrantes del Jurado

*EXISTEN AMORES QUE VAN MUCHO MÁS ALLÁ DE NUESTRO PROPIO
ENTENDIMIENTO.*

*Para ti y por ti **MI BEBO**, que me prestaste el tiempo que te pertenecía para
terminar este proyecto. Eres la luz de mi vida y el sol de mis días.*

*A mis faros, quienes me enseñaron a derribar montañas para alcanzar la meta.
¡Mi triunfo es el de ustedes! ¡LOS AMO MIS PONES!*

*A **MI NE**, inventor de mi tiempo y mis espacios, mi motor impulsor, mi sostén,
¡**MI AMOR!***

*“...**QUÉDENSE CONMIGO AUNQUE EL CIELO QUE MIREN NO LES ALCANCE...**”*

A G R A D E C I M I E N T O S

A mis PONES, que me dieron la oportunidad irreplicable de vivir, a quienes les debo todo lo bueno que puede haber en mí, los que me mostraron constantemente el camino “correcto” y que el esfuerzo y la dedicación son el pilar de los sueños.

Gracias por estar inamovibles en la primera fila, por la confianza y el apoyo ilimitado de TODA la vida, por el AMOR DE SIEMPRE y por aún desbordarlo con mi mayor tesoro. A mi pipito y a mis Mels por ser una parte MUY importante de mí, GRACIAS.

A la personita de quien aprendo cada día, al dueño de mi corazón. Gracias por los besos de queso y los abrazos de oso, por tu sonrisa bella e inocente de cada mañana y por enseñarme el amor más puro. Eres mi fuente de inspiración y el heredero de este esfuerzo. Espero poder recompensar tus lágrimas de los primeros días de escuela y de las despedidas, y que algún día una copia de este documento, ya vieja y dibujada por ti, en tu librero te haga recordar que también te dediqué lo que sabía hacer, mejor o peor, con todo mi amor.

Gracias por existir MI BEBO HERMOSO, “...una mirada tuya borra mi tristeza, si tú sonrías, si tú me besas...”. TE AMO.

A mi esposo, MI Ne, por hacerme reír invariablemente cada día en nuestro “camino a la realidad” y por ser mejor persona a tu lado, “contigo me hago buena y me hago fuerte”. Gracias por permitirme tenerte en este viaje que emprendimos hace siete años (y contando), no bajas nunca de este barco que hemos podido manejar pese a los esfuerzos que estos tiempos y los tropiezos nos han impuesto como familia, y lo que queda... Gracias por haberme dado alas, por ser parte medular en el logro de mis metas, por la difícil tarea de evitar que me derrumbe durante este periodo cuando parece acabar el camino. Gracias por nuestro mayor tesoro. GRACIAS por TODO y por TANTO. TAI.

A mi asesor, Dr. Guillermo Santana Rodríguez, ¡AGRADECIMIENTOS ESPECIALES! por ser más que un tutor, un amigo, un cuasi-papá. Gracias por estar absolutamente siempre disponible, por los tantísimos conocimientos, los regaños explícitos y sutiles (incluyendo las “p” y los “c”) y por tu paciencia infinita conmigo. Gracias por hacernos parte de tu mundo, por darnos una hermosa familia más. En algún lugar leí (y por supuesto no me acuerdo) que un “profesor” enseña determinados contenidos y que un “maestro” enseña para la vida, GRACIAS por ser mi “maestro”.

*A la Dra. Betsabeé Marel Monroy Peláez† por acogerme tan calurosamente desde el primer momento, por confiar en mí, por las enseñanzas oportunas e inteligentes y por la ayuda incondicional. Es difícil en breves palabras mostrar todo el respeto y agradecimiento con relación a este trabajo y en lo personal. Gracias por ser ejemplo de amor a la ciencia y a la vida, tendré muy en cuenta el camino trazado de indudable conocimiento, experiencia y generosidad.
Donde quiera que estés, GRACIAS.*

A la Dra. María Sánchez Colina, y de las Mercedes, por el antes, durante, después y de por vida (nunca saldrás de mí). Todos estos años sin tus ocurrencias y las risas, más allá de la ciencia, no hubieran sido igual de ricos. Gracias por traerme hasta aquí [que seguro “el jefe” no agradece tanto jijí], por permitirme contar en TODO momento y para TODO con tu ayuda, de magnitud inconmensurable. Yo siempre seré el “conejo” y tú “el tutor”. ¡Gracias mamá!

*A mi familia “putativa” por ser incondicional y estar siempre presente. Gracias mi Alinilla por convertir la mirada “rara” del primer día en cariño del bueno todos los días, por ese plato de frijoles colorados (que siempre pueden quedar mejor) y que me acercó a mi Mona cuando más la necesitaba, y por todos los que han venido después, y vendrán. Gracias por hacer de nuestro bebo el de ustedes. A mi MÁΣ que AMIGA Yas, GRACIAS por ser TAN pero TAN especial,
¡TQM!*

A mi GRAN y linda familia, los que están y los que ya no y que tanto extraño (“despierten que al mundo le hacen falta flores”), los de la isla bella y los de un poquito más arriba. Gracias a TODOS por el calor de familia, por enseñarme, cada uno desde su espacio, el valor del esfuerzo, por ser parte imprescindible de mi vida. Especialmente a MI QUIMBI, GRACIAS por existir para mí SIEMPRE, por parecerme tanto a ti, por el continuo apoyo, incluso en la distancia.

A mi Suegri, ¡“NIÑA!, ¡LOCA!” por la ayuda invaluable y el cariño de madre, por haberme prestado a la mejor persona con quien compartir mi vida, GRACIAS.

*A mis cuasi-hermanas Mady y mi “pulga”, porque aunque lejos siempre están muy cerca para escuchar, impulsar y apoyar, por ser AMIGAS ETERNAS,
GRACIAS.*

A la tropa del lab. GRACIAS por TODOS los momentos: por la ciencia, ayudas, galletas, pizzas, música (ufff Asa), por escucharme siempre hablar de lo mismo hasta el cansancio, especialmente a Jeny por su tiempo extra y los Whats. A mi “hermanito indito” Dr. Ateet Dutt y al M. en C. Carlos D. Ramos Vilchis por la valiosa ayuda de los últimos tiempos y las risas. Al Carli, además, por los primeros tiempos también, aprendí...sobre todo a madrugar ;)

Al Dr. Jaime Santoyo Salazar (CINVESTAV), a la Dra. Estrella Ramos (IIM), a la Dra. Alejandra López Suárez y al Dr. Luis Rodríguez (IF) por su colaboración científica y personal para realizar una parte importante de esta investigación. Al Dr. Mario Fidel García por sus consejos, su ayuda con la parte metodológica y formal de este trabajo y sus minuciosas correcciones. Al Dr. Osvaldo de Melo por su sapiencia y por aceptar que “la papa-ayuda”. Al M. en C. Yoandris L. González Hernández por la ayuda con las mediciones de SPV. GRACIAS.

A los sinodales por acceder a evaluar este trabajo, por la revisión oportuna del documento y las meritorias discusiones que aportan valía al mismo, GRACIAS.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM, por abrirme sus puertas y permitirme ser parte de él. Por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo en sus instalaciones. A los técnicos que ayudaron con su trabajo y experiencia y a las chicas de pre-doctorales, GRACIAS.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales y sus académicos por la formación recibida. A Esther, Diana e Isabel GRACIAS por su apoyo y ayuda.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de doctorado (CVU 517361), GRACIAS.

A los proyectos CONACyT 179632, SENER-CONACyT 151076, DGAPA-UNAM PAPIIT IN-100216, IN-108215 y IN-100914 por el financiamiento otorgado para esta investigación. Al proyecto DGAPA-UNAM PAPIIT IN-107017 por el apoyo financiero que me otorgó durante el periodo de obtención de grado, GRACIAS.

RESUMEN

A pesar de que el silicio (Si) es el semiconductor por excelencia para ser utilizado en la industria fotovoltaica (PV, por sus siglas en inglés *Photovoltaic*), no es aprovechado todo su potencial debido a su baja eficiencia de absorción en la región del rojo e infrarrojo cercano del espectro electromagnético y su baja eficiencia de emisión de luz (Fotoluminiscencia). Sin embargo, en los últimos años, con la intención de aumentar la eficiencia de conversión de los dispositivos PV, se ha potenciado la investigación sobre la obtención de nuevos materiales basados en Si. Particularmente, en forma de películas delgadas de un material nanoestructurado y polimorfo, a partir de las cuales se puede obtener emisión intensa en la región visible y mayor absorción de portadores en la región visible e infrarrojo cercano.

Este trabajo de tesis se enfoca inicialmente en la obtención *in situ*, a partir de un compuesto clorado de Si, diclorosilano (SiH_2Cl_2), de nanocúmulos de silicio (NC-Si) embebidos en una matriz aislante de nitruro de silicio no estequiométrico (SiN_x), $[(\text{NC-Si})\text{SiN}_x]$, para su aplicación como capa convertidora de frecuencia, antirreflejante y pasivante, a la vez, en estructuras PV de nueva generación. El uso de SiH_2Cl_2 como precursor de Si permitió, haciendo uso de la técnica de depósito por vapores químicos asistido por plasma (PECVD, por sus siglas en inglés *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), la síntesis de NC-Si tanto en películas “ricas en silicio” ($\text{SiN}_{x<1.33}$) como en películas “ricas en nitrógeno” ($\text{SiN}_{x>1.33}$); a bajas temperaturas de depósito ($<350\text{ }^\circ\text{C}$) y sin tratamiento térmico posterior. A partir de los resultados experimentales obtenidos y respaldados por los cálculos teóricos realizados por DFT (por sus siglas en inglés *Density Functional Theory*), que permiten simular las reacciones químicas que pueden ocurrir con mayor probabilidad en ambas superficies para dar lugar para la formación de los NC-Si, se realiza una

propuesta de los probables mecanismos que permiten la formación y el crecimiento de los NC-Si en películas de SiN_x.

Además, se obtienen películas de silicio polimorfo (pm-Si) nanoestructurado intrínseco para ser utilizado como emisor (ventana) de una celda solar basada en Si, con una energía de la banda prohibida (*gap* -E_g-) variable (1.9 eV-2.2 eV) originado por el efecto de confinamiento cuántico en los NC-Si que están embebidos en la matriz de silicio amorfo.

A partir de los resultados experimentales obtenidos de la síntesis y caracterización de las películas de (NC-Si)/SiN_x/c-Si y pm-Si/c-Si, se obtiene como contribución final y novedosa una estructura de bicapa [(NC-Si)SiN_x/pm-Si/c-Si] en un único proceso de depósito por PECVD para su uso como capa convertidora de frecuencia, antireflejante y pasivante a la vez. Esta estructura de bicapa puede resultar en un aumento de la respuesta espectral para la fabricación de estructuras fotovoltaicas modernas, con respecto a los resultados que se obtienen para una sola capa con este fin.

ABSTRACT

Silicon is one of the most widely used semiconductor material in the PV industry, though its full potential has not yet been exploited due to the limitation in the absorption of light in the red and near infrared region of the electromagnetic spectrum and its low light emission efficiency (Photoluminescence). However, in recent years, with the intention of increasing the conversion efficiency of the PV devices, research on obtaining new Si-based materials has increased. Especially, Si thin films, in form of a nanostructured and polymorphous material has attracted a vast interest due to intense emission in the visible region and greater absorption of photo-generated carriers in the visible and near infrared region.

The present thesis is focused on obtaining Si thin films with in situ formation of Si nanoparticles (NC-Si) embedded in an insulator matrix of non-stoichiometric silicon nitride (SiN_x) [(NC-Si) SiN_x] for its application as a frequency converting layer, antireflective and passivating at the same time, in photovoltaic structures of second and third generation, using a chlorinated Si precursor (SiH_2Cl_2). The use of SiH_2Cl_2 as the silicon precursor in the PECVD process allows us the synthesis of NC-Si, either in silicon-rich samples ($\text{SiN}_{x < 1.33}$) or nitrogen-rich samples ($\text{SiN}_{x > 1.33}$), at low-temperature deposition (< 350 °C) and without annealing treatment. From the experimental results obtained and even more with the theoretical study carried out using density functional theory, probability of the chemical reactions has been demonstrated which can occur on both kind of surfaces, further a proposal is made for the mechanisms that allow the formation and growth of NC-Si in SiN_x films.

In addition, intrinsic nanostructured polymorph (pm-Si) silicon films have been obtained which can be used as an emitter layer (window) in the new generation of solar cells, with a variable band gap value ($E_g \sim 1.9\text{-}2.1$ eV) due to the quantum confinement effect of silicon nanocrystals embedded in the matrix.

Finally, from the experimental results obtained from the synthesis and characterization (NC-Si)/ SiN_x /c-Si y pm-Si/c-Si, new kind of in situ bilayer structure of [(NC-Si) SiN_x /pm-Si/c-Si] using PECVD has been proposed which can be used as frequency converter, antireflection coating and passivation layer, to increase the spectral response of the modern photovoltaic structures.

ÍNDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	9
II.1. Película de (NC-Si)SiN _x como convertidora de frecuencia	11
II.2. Película de pm-Si como emisor de una celda solar	19
II.3 Estructura de bicapa (NC-Si)SiN _x /pm-Si/c-Si como capa antireflejante	21
II.4. Antecedentes en la UNAM	23
III. JUSTIFICACIÓN.....	27
IV. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	29
IV.1. Objetivo general	29
IV.2. Objetivos particulares.....	29
IV.3. Hipótesis.....	30
V. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
V.1. Síntesis de películas delgadas por la técnica de PECVD.....	31
V.2. Caracterización de películas delgadas	37
V.2.1. Caracterización química.....	38
V.2.1.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	38
V.2.1.2 Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS).....	43
V.2.1.3. Estequiometría.....	46
V.2.2. Caracterización microestructural	46
V.2.2.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	47
V.2.2.2. Perfilometría.....	49
V.2.3. Caracterización óptica	50
V.2.3.1. Elipsometría de nulidad.....	51
V.2.3.2. Espectroscopía de transmisión y reflexión óptica.....	54
V.2.3.2.1. Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis)	54
V.2.3.2.1.1. Reflectancia y Transmitancia	57
V.2.3.3. Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL)	58
V.2.3.3.1. Fotoluminiscencia resuelta en tiempo (TRPL).....	63
V.2.3.4. Espectroscopía de voltaje superficial (SPS)	64
V.2.3.4.1. Voltaje superficial.....	65

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	73
VI.1 Formación <i>in situ</i> , por PECVD, de NC-Si en una matriz de SiN _x a partir del uso de SiH ₂ Cl ₂ como precursor de Si.	74
VI.1.1. Resultados y discusión de la caracterización química de las películas delgadas de (NC-Si)SiN _x /c-Si obtenidas.	78
VI.1.1.1 FTIR	78
VI.1.1.2. RBS.....	82
VI.1.1.3. Estequiometría	84
VI.1.2. Resultados y discusión del probable mecanismo de formación de los NC-Si en películas delgadas de SiN _x	85
VI.1.2.1. Mecanismo de formación <i>in situ</i> de NC-Si en superficies ricas en Si	90
VI.1.2.1.1. Caracterización microestructural por TEM.....	94
VI.1.2.2. Mecanismo de formación <i>in situ</i> de NC-Si en superficies ricas en N	95
VI.1.2.2.1. Caracterización microestructural por TEM.....	98
VI.2 Película de (NC-Si)SiN _x /c-Si como capa convertidora de frecuencia y antireflejante.....	100
VI.2.1. Resultados de la caracterización óptica de películas delgadas de (NC-Si)SiN _x /c-Si.....	100
VI.3. Síntesis y caracterización óptica de la película de pm-Si/c-Si	111
VI.4. Síntesis y caracterización de la estructura de bicapa (NC-Si)SiN _x /pm-Si/c-Si	113
VI.3.1. Resultados y discusión de la caracterización química de la estructura de bicapa (NC-Si)SiN _x /pm-Si/c-si.	114
VI.3.1.1. FTIR	114
VI.3.2. Resultados y discusión de la caracterización microestructural de la estructura de bicapa [(NC-Si)SiN _x /pm-Si/c-Si].....	115
VI.3.1.1. Caracterización microestructural por TEM	115
VI.3.3. Resultados y discusión de la caracterización óptica de la estructura de bicapa (NC-Si)SiN _x /pm-Si/c-si.	116
VII. CONCLUSIONES.....	121
VIII. ANEXOS	125

VIII.1. <u>Anexo 1</u> : Modelo de confinamiento cuántico.....	125
VIII.2. <u>Anexo 2</u> : Modelo computacional utilizado para los cálculos teóricos de las reacciones químicas más probables para la formación de los NC-Si	127
VIII.3. <u>Anexo 3</u> : Modelo teórico para simular la reflectancia	129
VIII.3.1. Modelo para la reflectancia de una estructura de bicapa	129
VIII.3.2. Modelo para la reflectancia de una monocapa	130
IX. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS	131
IX.1. Otras publicaciones	131
X. REFERENCIAS	133

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1. Esquema de la estructura de bandas de un semiconductor de gap indirecto.	3
Figura II.1 Evolución de la eficiencia para celdas solares a partir de diferentes tecnologías, reportadas hasta el 2016.....	10
Figura II.2. Representación esquemática de los principales mecanismos de pérdidas en una celda solar estándar.	13
Figura II.3. (a) Esquemas de una celda solar con una capa superior que actúa como DC o DS y una capa debajo que actúa como UC. (b) Representación esquemática de los diagramas de energía mostrando la absorción de fotones y su posterior proceso DC, DS y UC. Tomado de ⁵⁴	14
Figura II.4. (a) Representación de la respuesta espectral ideal y real de una celda solar basada en Si. Tomada de, (b) EQEs de (i) dispositivos basados en obleas de c-Si ⁶⁷ , unión simple de GaAs ⁶⁸ y c-Si ⁶⁹ , (ii) dispositivos en base a películas delgadas, celdas solares sensibilizadas (DSSC, por sus siglas en inglés Dye-Sensitized Solar Cell) ⁷⁰ , cobre indio galio diselenuro (CIGS, por sus siglas en inglés) ⁷¹ , telurio de cadmio (CdTe) ⁷² , unión triple de a-Si ⁷³ , unión simple de a-Si ⁷⁴ y compuesto orgánico de una mezcla de poli(3-hexiltiofeno) y metil éster del ácido fenil-C61-butírico (P ₃ HT:PCBM) ⁷⁵	17
Figura II.5. Representación gráfica de los beneficios potenciales con el uso de capas DC (DS) y UC para una celda solar de c-Si. Tomada de ⁵⁴	18
Figura II.6. Esquema de la estructura de la celda solar de nueva generación basada en Si que se pretende desarrollar, por capas, en nuestro grupo de trabajo. Las dos capas superiores son las que se obtienen en este trabajo.	25
Figura V.1. (a) Representación esquemática del reactor de acoplamiento capacitivo directo utilizado para el depósito por PECVD. (b) Imagen del equipo de depósito de PECVD que se utiliza en este trabajo. Adaptada de ¹¹⁷	32
Figura V.2. Imagen del equipo que se utiliza en nuestro laboratorio para las mediciones de FTIR de las películas que se obtienen en este trabajo.	41
Figura V.3. Esquema de la retrodispersión de iones. E_0 es la energía de la partícula incidente, Θ el ángulo de dispersión y K el factor cinemático de dispersión.	44
Figura V.4. Diagrama representativo de un acelerador Peletrón. Adaptada de (http://www.fisica.unam.mx/peletron/).....	45
Figura V.5. Representación esquemática de un microscopio electrónico de transmisión.	48

Figura V.6. Perfil representativo de la muestra 1 (rica en Si) con $d=335$ nm. Las flechas indican el intervalo donde se calculó la altura promedio.....	50
Figura V.7. Esquema de la configuración básica de un elipsómetro de nulidad y estados de polarización de la luz durante el proceso. La ampliación expone un esquema de la muestra.	52
Figura V.8. Imagen del equipo de elipsometría de nulidad que se emplea en este trabajo para la medición del índice de refracción y el espesor de las películas que se obtienen.	54
Figura V.9. Imagen del equipo de espectroscopía de transmisión y reflexión óptica que se utiliza en este trabajo.....	58
Figura V.10. Esquema del diagrama de bandas que ilustra los procesos que generan PL en un material (a) de gap directo y (b) de gap indirecto. Los procesos de absorción y emisión de fotones se representan con flechas verticales en el diagrama.....	59
Figura V.11. Representación esquemática del montaje experimental que se utiliza en este trabajo para la medición de PL.....	61
Figura V.12. Imagen del sistema que se utiliza para las medidas de PL en función de la temperatura en este trabajo.....	62
Figura V.13. Esquema simplificado de bandas de energía en un material semiconductor tipo n con superficie empobrecida. E_F representa la energía del nivel de Fermi. Adaptada de ¹⁵⁶	67
Figura V.14. Representación del diagrama de bandas de un semiconductor (a) tipo p y (c) tipo n cerca de la superficie en oscuridad, (b) tipo p y (d) tipo n cerca de la superficie bajo iluminación. Adaptada de ¹⁵⁷	67
Figura V.15. Esquema simplificado del diagrama de bandas de energía de un semiconductor tipo n con una superficie empobrecida en condiciones de (a) iluminación con fotones de energía mayor a la energía del gap del material y (b) iluminado con fotones de energía mayor a la energía del gap del material con trampa selectiva de (i) electrones y (ii) huecos. Adaptada de ¹⁵⁶	69
Figura V.16. Esquema simplificado del diagrama de bandas de energía en un semiconductor tipo n con una superficie empobrecida e iluminada con fotones de energía menor que la energía del gap del material, con excitación desde trampa para (i) electrones y (ii) huecos. Adaptada de ¹⁵⁶	70
Figura V.17. Representación esquemática e imagen del equipo que se utiliza para las mediciones del SPV de las películas obtenidas en este trabajo.	71

Figura VI.1. Espectros de FTIR <i>as grown</i> de las muestras (a) 1 (rica en Si) y 4 (rica en N) y (b) 8 y 9, representativos de las películas de (NC-Si)SiN _x /c-Si que se obtienen en este trabajo.	78
Figura VI.2. Representación de la evolución en el tiempo de los espectros de FTIR de las películas de (NC-Si)SiN _x /c-Si. Los espectros de las muestras 1 a la 4 son representativos de las películas que se obtienen.	80
Figura VI.3. Densidad de enlaces relacionados con hidrógeno (N-H y Si-H) como función del flujo de NH ₃ en las muestras (a) 1 a la 4 y (b) 8 y 9 obtenidas en este trabajo, correspondientes a la película de (NC-Si)SiN _x /c-Si.	81
Figura VI.4. Espectros de RBS y simulación obtenida con el programa SIMNRA, correspondientes a las muestras, <i>as-grown</i> , (a) 1 (rica en Si) y (b) 4 (rica en N), representativas de las películas de (NC-Si)SiN _x /c-Si que se obtienen en este trabajo. Las flechas indican la posición de cada elemento presente en la película.	83
Figura VI.5. Representación gráfica de la estequiometría como función del flujo de amoniaco de las películas de (NC-Si)SiN _x /c-Si que se obtienen en este trabajo.....	85
Figura VI.6. Representación esquemática de la simulación de la extracción de Cl en una superficie de SiN _x para (a) una superficie rica en Si y (b) una superficie rica en N.....	88
Figura VI.7. Representación esquemática de la simulación de (a) la extracción de Cl y (b) la inserción de especies silileno en centros de reacción, en superficies ricas en Si. Se representa la superficie con 4.2% de Cl.	91
Figura VI.8. Fotos de las micrografías que se obtienen por TEM de la muestra 1 (rica en Si). (a) Presencia de NC-Si embebidos en la matriz amorfa de SiN _x , (b) ampliación de la zona donde se encuentra un NC-Si y (c) patrón de difracción de electrones presentando la orientación de los planos cristalinos del NC-Si.....	94
Figura VI.9. Representación esquemática de la simulación de (a) la extracción de Cl y (b) la inserción de grupos silileno en centros de reacción, en superficies rica en N. Se representa la superficie con 5.7% de Cl.	95
Figura VI.10. Fotos de las micrografías que se obtienen por TEM de la muestra 4 (rica en N). (a) Presencia de NC-Si embebidos en la matriz amorfa de SiN _x (b) ampliación de la zona donde se encuentra un NC-Si y (c) patrón de difracción de electrones presentando la orientación del plano cristalino del NC-Si.....	98
Figura VI.11. Histograma de frecuencias para las muestras 1 (rica en Si) y 4 (rica en N), representativas de la película de (NC-Si)SiN _x /c-Si. Los tamaños de los	

	NC-Si varían de 2 nm a 4 nm y de 4 nm y 6 nm para la película rica en Si y rica en N, respectivamente.	99
Figura VI.12.	Índice de refracción de las películas delgadas de (NC-Si)SiN _x /c-Si que se obtienen en este trabajo como función del flujo de NH ₃	101
Figura VI.13.	Espectros de reflectancia de las películas de (NC-Si)SiN _x /c-Si (a) Muestra 1 (rica en Si) y muestra 4 (rica en N) y (b) muestra 8 y muestra 9. La imagen (b) incluye el espectro de reflectancia obtenido a partir de un modelo teórico que usa los valores experimentales del índice de refracción y el espesor de las muestras 8 y 9.	102
Figura VI.14.	Gráficas de Tauc para las muestras (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 y (e) 9, correspondientes a la película de (NC-Si)SiN _x /c-Si.	104
Figura VI.15.	Espectro de PL de las películas de (NC-Si)SiN _x /c-Si correspondientes a las muestras (a) 1 a la 4 y (b) 8 y 9, cuando son excitadas con luz láser de 325 nm a temperatura ambiente.	106
Figura VI.16.	Imágenes del diagrama de cromaticidad del espacio de color CIE 1931 para las muestras representativas que se obtienen en este trabajo de la película de (NC-Si)SiN _x /c-Si.	107
Figura VI.17.	Espectros de la intensidad de PL en función de la longitud de onda para temperaturas entre 10 K y 300 K de (a) la muestra 1 (rica en Si) y (c) la muestra 4 (rica en N). Corrimiento de la posición del pico de PL con la temperatura para las muestras (b) 1 y (d) 4.	108
Figura VI.18.	Espectros de TRPL correspondientes a las muestras (a) 1 (rica en Si) y (b) 4 (rica en N). Estos espectros son representativos de las películas de (NC-Si)SiN _x /c-Si obtenidas.	110
Figura VI.19.	Esquema de las transiciones entre los niveles de energía correspondientes a los NC-Si embebidos en la matriz de SiN _x . Modelo propuesto en nuestro grupo de trabajo.	111
Figura VI.20.	Gráficas de Tauc para las muestras (a) 10, (b) 11 y (c) 12 que se obtienen en este trabajo, correspondientes a la película de pm-Si/c-Si.	112
Figura VI.21.	Espectro de FTIR, <i>as grown</i> , de la estructura de bicapa [(NC-Si)SiN _x /pm-Si/c-Si] que se obtiene en este trabajo.	114
Figura VI.22.	Fotos de las micrografías que se obtienen por TEM, en sección transversal, de la estructura de la bicapa [(NC-Si)SiN _x /pm-Si/c-Si]. (a) Se muestra la presencia de la bicapa, (b) se muestra de la presencia de los NC-Si embebidos en la matriz de SiN _x , (c) magnificación de un NC-Si de d~4 nm mostrando su cristalinidad y (d) patrón de difracción de electrones, presentando la orientación de los planos cristalinos.	115

Figura VI.23. Espectros de reflectancia de la estructura de bicapa, experimental y teórico, y de la muestra 9.	116
Figura VI.24. (a) Intensidad de PL y (b) Intensidad de PL normalizada, as grown, para la muestra 9 y la estructura de bicapa obtenidas en este trabajo.	117
Figura VI.25. Gráfica de T_{auc} para estructura de bicapa que se obtienen en este trabajo.	118
Figura VI.26. (a) Espectros de SPV e Intensidad de PL normalizados y (b) espectro de la función derivada de la señal de SPV, para la muestra 9 y la estructura de bicapa.	119
Figura VIII.1. Representación esquemática de los tres regímenes de confinamiento en función de las relaciones entre el radio del NC-Si, el radio del electrón, el radio del hueco y el radio de Bohr. (a) Confinamiento fuerte, (b) confinamiento intermedio y (c) confinamiento débil.	126
Figura VIII.2. Representación esquemática de la vista superior de la supercelda empleada para simular (a) la superficie rica en Si y (b) la superficie rica en N.	128
Figura VIII.3. Representación esquemática de la dispersión de la luz al incidir sobre una estructura de bicapa antirreflejante depositada sobre un sustrato de silicio.	129
Figura VIII.4. Dependencia del índice de refracción del Si, a temperatura ambiente, con la longitud de onda.	130

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla V.1. Números de onda correspondientes a los modos de vibración de la absorción infrarroja de los enlaces de interés, para este trabajo, presentes en una película de SiN_x	40
Tabla VI.1. Valores de los parámetros de depósito relacionados con el flujo de los gases precursores para la obtención de las muestras de la primera serie correspondientes a la película de $(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{c-Si}$	77
Tabla VI.2. Valores de flujos de los gases precursores y tiempo de depósito de las películas de $(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{c-Si}$ optimizadas, correspondientes a la segunda serie de depósitos.	77
Tabla VI.3. Valores de la densidad de enlaces N-H, Si-H y Si-N calculados a partir de la <i>expresión V.1</i> , de la fracción de H_{at} presente en las películas que se obtienen en este trabajo y el espesor de estas.	82
Tabla VI.4. Valores de la fracción atómica de los elementos Si, N y Cl (obtenidos por RBS) y H (obtenidos a partir de los espectros de FTIR de las películas) presentes en las películas de $(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{c-Si}$ y del parámetro estequiométrico correspondiente.	84
Tabla VI.5. Valores de energía de la reacción exotérmica del HCl en una superficie de SiN_x para las superficies ricas en Si y ricas en N.	89
Tabla VI.6. Valores de la energía de disociación de enlace para los enlaces más probables que se forman en la superficie de las películas de $(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{c-Si}$ que se obtienen en este trabajo. Tomado de ¹⁷⁰	89
Tabla VI.7. Valores de la energía de reacción para la inserción de especies silileno en una superficie rica en Si.	92
Tabla VI.8. Representación del rompimiento del enlace Si-Si en el bulto de la película y los valores de energía asociados a las probables reacciones de inserción-eliminación de especies silileno.	92
Tabla VI.9. Valores de la energía de reacción para la inserción de las especies silileno en una superficie rica en N.	96
Tabla VI.10. Valores de R y λ correspondientes al mínimo de reflectancia de los espectros experimentales de las muestras 8 y 9 para la película de $(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{c-Si}$	103
Tabla VI.11. Condiciones de depósito para las muestras 10, 11 y 12 que se obtienen en este trabajo, correspondientes a la película de $\text{pm-Si}/\text{c-Si}$	112
Tabla VI.12. Condiciones de depósito para la estructura de bicapa $(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{pm-Si}/\text{c-Si}$	113

I. INTRODUCCIÓN

De la misma forma que en la prehistoria el hombre abandonó la edad de piedra, no por falta de piedras, sino por el descubrimiento de los metales, se prevé (y urge) que en este siglo el hombre abandone los combustibles fósiles, no por falta de ellos, sino por energías más rentables y ecológicas. En este escenario, la energía solar fotovoltaica es una de las promesas más esperanzadoras, teniendo en cuenta que la luz solar es gratuita, abundante y disponible para todos los países en el mundo.

Como es conocido, la energía solar PV es el proceso de convertir la luz solar directamente en electricidad mediante celdas solares. Se usó inicialmente, en la década de 1960, para aplicaciones espaciales y electrificación en lugares muy remotos y de difícil acceso. Fue necesaria la crisis del petróleo en los años 70 para que la atención mundial se enfocara en la conveniencia de fuentes alternativas de energía para uso terrestre. Es por ello que, en la última década del siglo XX, se convirtió en una tecnología de creciente desarrollo. El interés por incrementar la eficiencia de las celdas solares para aplicaciones terrestres, representa aún para la comunidad de científicos y tecnólogos de esta rama un reto que requiere creatividad, innovación y desarrollo de tecnologías con materiales novedosos.

La abundancia de silicio en el planeta (alrededor del 27.7% de la corteza terrestre)* y el ingente uso que se hace de él en la industria microelectrónica, hace que en la actualidad los dispositivos PV más comercializados a nivel industrial y de forma masiva sean los basados en las diversas formas del Si. Su abundancia en la naturaleza permite garantizar el suministro ante la inminente expansión del mercado PV, y sus múltiples usos en la industria se deben, principalmente, a su estabilidad térmica y mecánica y a

* Tomado de <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/tables/elabund.html>

la posibilidad de impurificarlo de manera controlada. Además, sus compuestos, como dióxido de silicio (SiO_2) y nitruro de silicio estequiométrico (Si_3N_4), pasivan de forma natural la superficie del Si y son excelentes dieléctricos. El Si se utiliza, fundamentalmente, en forma de obleas monocristalino o policristalino. Las obleas de alta y media pureza resulta aún muy caro de producir, por lo que se han buscado nuevas formas de obtención con la intención de bajar los costos de producción. Una de estas es su obtención en forma de películas delgadas sobre sustratos de bajo costo. La forma más tradicional es el silicio amorfo (a-Si) como películas delgadas, el cual se produce de forma masiva por muchos países. Sin embargo, los dispositivos a películas delgadas fabricadas a partir de a-Si presentan problemas de degradación, debido a la alta densidad de defectos y con ello de eficiencia, lo que ha limitado mucho su uso.

Aunque el Si cristalino (c-Si) es el semiconductor por excelencia para ser utilizado en la industria PV, a pesar de ello no se aprovecha todo su potencial. Esto se debe a que presenta una banda prohibida indirecta, donde es necesario la participación de una tercera partícula (un fonón) para que se cumpla el principio de conservación del momento y que se produzca la recombinación radiativa, como se muestra en la [Figura I.1.\(b\)](#), lo que impide la eficiente emisión de la luz. Al mismo tiempo, el hecho de que se trate de un semiconductor de *gap* indirecto y con bajo coeficiente de absorción en la región del visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético, hace que el espesor necesario de la capa absorbente en una celda solar sea grande ($\sim 200 \mu\text{m} - 300 \mu\text{m}$), y que por ello se convierta, también, en un material ineficiente para la absorción de la luz. Todo lo anterior constituye una debilidad considerable del c-Si. Sin embargo, las propiedades físicas del Si cambian drásticamente cuando disminuyen sus dimensiones, poniéndose de manifiesto los fenómenos que se presentan a escalas nanométricas como: los efectos de confinamiento cuántico (ver [Anexo 1](#)) y la presencia

de fenómenos de superficie. En esta dirección, los materiales nanoestructurados abren una nueva era para la industria PV basada en Si, ofreciendo una amplia gama de oportunidades para aplicaciones en esta área del conocimiento.

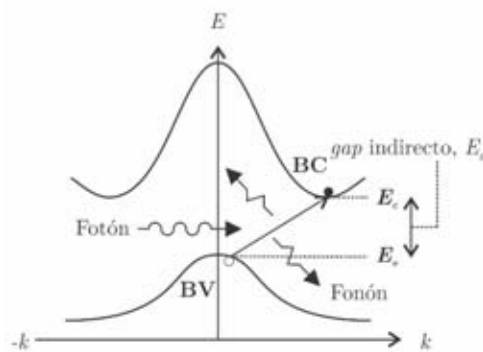


Figura I.1. Esquema de la estructura de bandas de un semiconductor de gap indirecto.

Desde el descubrimiento de la emisión de luz en el silicio poroso (p-Si)¹ se ha incrementado el número de investigaciones sobre los orígenes de la luminiscencia en Si y su optimización. La estructura del p-Si consiste en columnas formadas por nanocristales de silicio (nc-Si) rodeadas de SiO₂ o hidrógeno (H₂), y en la mayoría de los casos se atribuye la luminiscencia principalmente a efectos de confinamiento cuántico^{1,2}. La eficiencia de luminiscencia del p-Si puede alcanzar hasta un 10% en condiciones de mayor porosidad y pasivación de la superficie mediante H₂ u óxido de buena calidad³. No obstante, presenta problemas estructurales debido a su baja resistencia mecánica y poca tolerancia a los tratamientos químicos implicados en el proceso de integración de dispositivos electrónicos. Para solventar este problema los investigadores se han encauzado en la obtención de nuevas formas de Si: películas delgadas de un material nanoestructurado y polimorfo⁴⁻⁹.

En esta dirección, el silicio polimorfo hidrogenado (pm-Si:H) ha sido centro de atención debido a su estructura única intermedia entre las películas delgadas de silicio

amorfo hidrogenado (a-Si:H) y de silicio microcristalino hidrogenado ($\mu\text{c-Si:H}$)¹⁰⁻¹². Este material, pm-Si:H, presenta una amplia e interesante gama de características desde el punto de vista de su absorción. Particularmente, en función de la densidad y tamaño de los NC-Si embebidos en la película, debido al aumento del *gap* óptico que genera el efecto de confinamiento cuántico, cambian considerablemente las propiedades ópticas y eléctricas de estos materiales. Asimismo, controlando el polimorfismo de este material, el *gap* puede variar desde 1.4 hasta 2.1 eV^{7,13,14}, lo que permite que pueda ser utilizado como material absorbente o como material ventana (emisor) en el caso de dispositivos PV a películas delgadas.

Por otro lado, uno de los problemas que limitan el funcionamiento de las celdas solares y con ello su eficiencia, son los diferentes mecanismos de absorción de fotones provenientes del sol y los mecanismos de recombinación de los portadores foto-generados en las interfaces, en el volumen del material y en la superficie de las mismas¹⁵. La absorción de fotones solares en el rango del ultravioleta (UV) al azul, que ocurre en la superficie de las celdas solares (pocos nanómetros independientemente del material) y la posterior recombinación de los portadores fotogenerados en la misma superficie es considerada como uno de los factores fundamentales de las pérdidas de energía en estos dispositivos. En este sentido, la obtención de NC-Si embebidos en una matriz de SiN_x , que actúen modificando la región de absorción del espectro solar (absorbiendo la luz UV-azul y transformándola en otra de longitud de onda mayor) para un mayor aprovechamiento de este, permite aumentar la eficiencia de las celdas solares debido a un aumento en la eficiencia de colección de los portadores fotogenerados en la región del emisor de las celdas. Esto último, sumado a las propiedades antirreflejantes de este tipo de películas (SiN_x), que impiden las pérdidas por efecto de la reflectancia de la superficie expuesta a la luz solar, hace que aumente la eficiencia cuántica externa de las

celdas solares. En el caso de los NC-Si, además de los efectos que produce el confinamiento cuántico, las reglas de selección se relajan aumentando la probabilidad de recombinación radiativa de los portadores de carga y esto a su vez hace que la emisión de luz en el rango visible o infrarrojo cercano sea más eficiente.

Entre las técnicas que permiten la obtención de estos tipos de materiales se encuentran: evaporación¹⁶, pulverización iónica (*sputtering*)¹⁷, implantación iónica¹⁸, ablación laser (PLD, por sus siglas en inglés *Pulsed Laser Deposition*)¹⁹, epitaxia por haces moleculares (MBE, por sus siglas en inglés *Molecular Beam Epitaxy*)²⁰ y las diferentes variantes de la técnica de depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés *Chemical Vapor Deposition*)^{21,22}. Sin embargo, las técnicas CVD han sido las más estudiadas por su compatibilidad con los procesos de fabricación de materiales nanoestructurados basados en Si, su versatilidad y escalabilidad de laboratorio a nivel industrial. Específicamente, a partir de la técnica de PECVD se ha demostrado la síntesis de nanoestructuras de Si embebidas en matrices amorfas como: SiO_x ²³, carburo de silicio (SiC_x)²⁴ o SiN_x ²⁵. Así mismo, permite obtener películas homogéneas a partir de un buen control de la composición de las mismas.

Se ha observado también que la distribución de tamaños, densidad y estructura de los NC-Si, obtenidos *in situ* durante el proceso de depósito por PECVD, depende principalmente de los gases precursores utilizados. Por lo general, los NC-Si embebidos en películas delgadas de SiN_x se obtienen utilizando silano (SiH_4) como precursor de Si^{26,27} y con tratamiento térmico, a altas temperaturas (>900 °C), posterior al depósito^{28,29}. Sin embargo, son muy pocos los trabajos reportados sobre la obtención *in situ* de NC-Si en SiN_x por PECVD usando SiH_2Cl_2 y amoníaco (NH_3) como precursores de Si y N, respectivamente y sin tratamiento térmico posterior^{30,31}; donde se pone de

manifiesto que la química del cloro (Cl) presente en el proceso de depósito es fundamental para la obtención *in situ* de los NC-Si³².

En el contexto de lo descrito, este trabajo de tesis se enfoca en la obtención y caracterización de materiales avanzados y novedosos para su uso en estructuras PV de segunda y tercera generación basadas en silicio: (NC-Si)SiN_x/c-Si, pm-Si nanoestructurado intrínseco y la estructura de bicapa (NC-Si)SiN_x/pm-Si/c-Si.

La estructura del documento se resume a continuación.

Inicialmente, se presenta un compendio de los antecedentes reportados (basados en la amplia revisión bibliográfica realizada) sobre los materiales que se obtienen en este trabajo de investigación, así como la metodología experimental que se utiliza para el depósito de las películas delgadas sintetizadas por PECVD. Particularmente, de la obtención *in situ* de NC-Si embebidos en una matriz aislante de SiN_x para su aplicación como capa convertidora de frecuencia, antirreflejante y pasivante a la vez, en estructuras PV de segunda y tercera generación basadas en Si. Asimismo, se describen las técnicas de caracterización química, microestructural y óptica a partir de las cuales se determinan las propiedades que se le atribuyen a las películas que se obtienen.

Se plantean y discuten los probables mecanismos de formación y crecimiento de los NC-Si en la película de SiN_x, tanto en superficies ricas en silicio (SiN_{x<1.33}) como en ricas en nitrógeno (SiN_{x>1.33}), obtenidas por la técnica de PECVD a partir del uso de SiH₂Cl₂ como precursor de Si, a bajas temperaturas de depósito (<350 °C) y sin tratamiento térmico posterior. Los probables mecanismos de formación de los NC-Si en SiN_x se exponen teniendo en cuenta los resultados experimentales que se obtienen en este trabajo y que se respaldan por cálculos teóricos que permiten simular las reacciones

químicas más probables para cada superficie, utilizando la teoría de funcionales de la densidad.

A continuación, se describe la obtención de películas de pm-Si nanoestructurado intrínseco, a partir de condiciones de depósito ya optimizadas en nuestro grupo de trabajo, para ser utilizada como emisor de una celda solar, con un ancho de banda prohibida variable (1.9 eV - 2.1 eV) originado por efecto de confinamiento cuántico en los NC-Si.

Como contribución final y novedosa, se obtiene la estructura de bicapa [(NC-Si)SiN_x/pm-Si/c-Si] en un único proceso de depósito por PECVD (sin romper vacío) y se investiga, a partir de las diferentes caracterizaciones realizadas: (i) la influencia de la presencia de los NC-Si en las propiedades ópticas de la bicapa, (ii) la conservación de las propiedades de las capas por separado y (iii) el efecto de la interface y la densidad de defectos asociados a la bicapa.

II. ANTECEDENTES

Debido al progresivo interés social en el uso de la energía solar fotovoltaica, la demanda de celdas solares ha crecido rápidamente. Mejorar su eficiencia de conversión de energía a través de la incorporación de nuevos conocimientos y desarrollo tecnológico, es uno de los elementos clave del futuro energético mundial. En los últimos años se han logrado importantes aportes al desarrollo de nuevas estructuras e incremento de la eficiencia en base a innovaciones y novedosos materiales (ver [Figura II.1.](#)). No obstante, el problema principal de los dispositivos fotovoltaicos continúa siendo su alto costo de producción y energético.

La llamada tecnología de primera generación en celdas solares está basada en obleas de Si, lo que genera altos costos de producción debido, fundamentalmente, a los precios de producción de las obleas. Una segunda generación de celdas solares basada en la tecnología de películas delgadas, independientemente del semiconductor que se utilice, produjo un cambio considerable en los costos debido a la eliminación del uso de obleas de Si, así como en términos de eficiencia de conversión³³; aunque generalmente la tecnología de películas delgadas tiene menor eficiencia que las celdas de primera generación. Sin embargo, es necesario aumentar la eficiencia aún más.

En esta dirección, uno de los prototipos más destacados y prometedores en la actualidad lo constituyen las celdas de tercera generación, particularmente las basadas en Si, cuyo objetivo es obtener dispositivos de alta eficiencia y bajo costo. Como se puede ver en la [Figura II.1.](#), las celdas solares de silicio con mayor eficiencia reportada hasta la fecha son las de heterouniones con película delgada intrínseca (HIT, por sus siglas en inglés *Heterojunction with intrinsic thin layer*) que alcanzaron 26.6% de eficiencia en el 2016 (*Kaneka Corporation*).

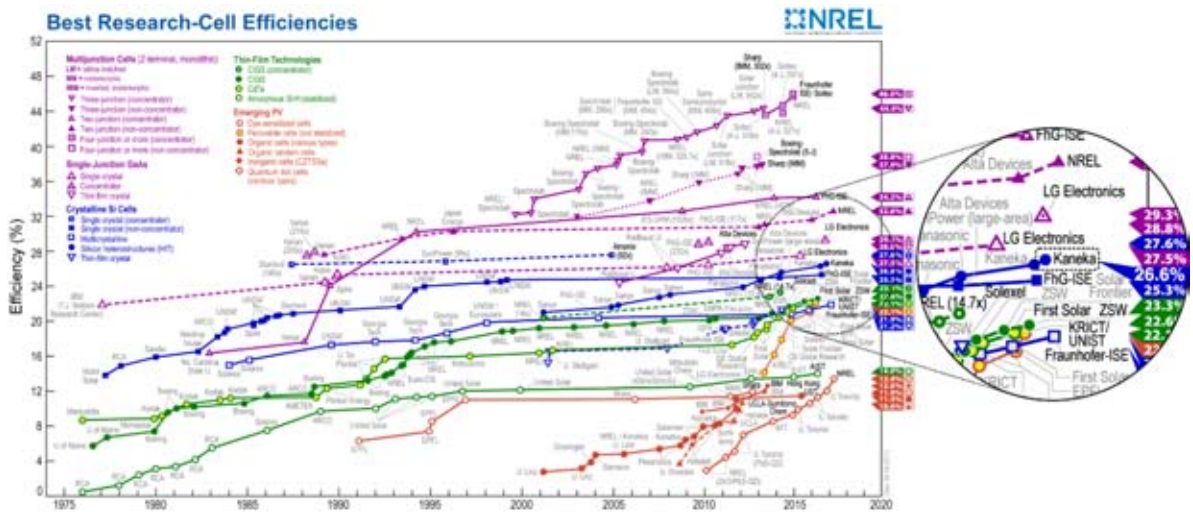


Figura II.1 Evolución de la eficiencia para celdas solares a partir de diferentes tecnologías, reportadas hasta el 2016*.

Para lograr dichas mejoras estos dispositivos deben eludir el límite teórico en torno al 34% que establece Shockley-Queisser³⁴ para la eficiencia de una celda estándar de una sola unión, así como superar los mecanismos de pérdidas. Esto se puede lograr basando su desarrollo en la ingeniería de bandas³³ y en la posibilidad de sintonizar las propiedades físicas de materiales nanométricos, las cuales cambian significativamente cuando disminuyen sus dimensiones. Es por ello que la nanotecnología juega un papel esencial en la realización de estos nuevos conceptos, donde los nanocristales semiconductores han sido reconocidos como pilares para su uso en la nueva generación de celdas solares³⁵.

* Tomado de http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg. La ampliación de la figura está hecha para este trabajo.

II.1. PELÍCULA DE (NC-Si)SiN_x COMO CONVERTIDORA DE FRECUENCIA

Son diversas las estrategias que se han propuesto para el desarrollo de los dispositivos PV de tercera generación³⁶⁻³⁹. Entre los diferentes métodos planteados se destacan^{40,41}:

1. Utilizar materiales o estructuras de celdas con diferentes *gap*

- Celdas solares de uniones múltiples (tándem) basadas en silicio

La producción de celdas fotovoltaicas está dominada por dispositivos de unión simple basados en silicio cristalino⁴². Sin embargo, con las celdas tándem se han obtenido eficiencias superiores al límite de Shockley-Queisser⁴³. Estas celdas, que pueden estar compuestas de diferentes materiales semiconductores, están formadas por un conjunto de celdas individuales con un *gap* diferente y creciente en cada una, que es optimizado para la absorción de una cierta región del espectro solar⁴⁴. La de mayor *gap* se coloca en la parte superior para absorber la mayor cantidad de fotones de alta energía provenientes de la radiación incidente, siendo transparente a los de menor energía que serán absorbidos por la siguiente celda. De esta forma, la selectividad de fotones se alcanza automáticamente y se incrementa el número de niveles de energía.

En las celdas tándem la ingeniería de bandas se puede hacer utilizando pozos cuánticos o puntos cuánticos de silicio embebidos en capas de un dieléctrico basado en silicio como, SiO₂, Si₃N₄, SiO_xN_y o SiC⁴⁵. La eficiencia de estos dispositivos depende del número de subceldas⁴⁶. Para una celda de silicio en bulto con una unión p-n simple, la eficiencia máxima que podría ser alcanzada es del 29%, incrementándose a 42.5% y 47.5% para 2 y 3 celdas tándem, respectivamente⁴⁰. Sin embargo, aún deben ser superados un conjunto de obstáculos técnicos para que esta tecnología compita seriamente con las de primera y segunda generación.

2. b) Diseñar nuevos materiales que permitan maximizar la absorción de los fotones más energéticos provenientes de la radiación solar incidente.

- *Función down-conversion* (DC)
- *Función up-conversion* (UC)

Debido a que una gran fracción de la radiación del espectro solar se absorbe en los primeros nanómetros de la parte superior de la estructura fotovoltaica y a su funcionamiento ineficiente en la región ultravioleta-azul (por efectos muy fuertes de recombinación superficial), las investigaciones actuales se enfocan en la optimización de la superficie frontal de estos dispositivos.

Aumentar el rango de absorción de la radiación incidente proveniente del espectro solar a través de la conversión de energía de los fotones es el método de investigación más notorio, ya que permite aprovechar el intervalo en el que las celdas solares de silicio tienen casi el 100% de eficiencia cuántica interna (zona de carga espacial y unas pocas micras en su entorno). De esta forma, aumenta la densidad de corriente de corto circuito mientras que el voltaje a circuito abierto y el factor de llenado no cambian significativamente, incrementando así la eficiencia de conversión^{47,48}. Además, este método permite reducir los tres mecanismos de pérdidas más importantes en las celdas solares de silicio, mostrado en la [Figura II.2](#).⁴⁹, que surgen de la limitada respuesta espectral de las celdas solares.

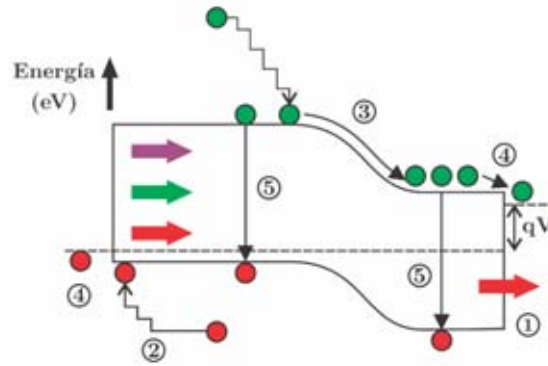


Figura II.2. Representación esquemática de los principales mecanismos de pérdidas en una celda solar estándar.

El primero de los mecanismos de pérdidas lo constituye la termalización (proceso 2 en la [Figura II.2.](#)). Esta se produce cuando se genera un par electrón-hueco con energía mayor a la energía del *gap* del material y el exceso de energía se pierde en forma de calor, debido a que el electrón (hueco) se relaja al borde de la banda de conducción (valencia). Estas pérdidas, del 33%⁴⁰, se pueden reducir con el uso de materiales que permitan la función *down-conversion*, mediante la cual un fotón con el doble de energía del *gap* se convierte en dos fotones, cada uno con la energía del *gap*, como se puede observar en la [Figura II.3.](#) El método DC fue propuesto de forma teórica por primera vez en 1957 por Dexter⁵⁰. Experimentalmente, fue visto de forma independiente veinte años después por Piper *et al.*⁵¹ y Somerdijk *et al.*⁵².

El segundo mecanismo de pérdidas es la no absorción de fotones por la recombinación en la superficie o cerca de ella (procesos 3 y 4 en la [Figura II.2.](#)). Estas pérdidas, que fluctúan entre el 15 % y el 25 %⁵³, se pueden reducir mediante el uso de materiales que permitan la función *down-shifting*. El efecto DS es similar al DC, sin embargo solo se emite un fotón y la energía se pierde debido a la recombinación no radiativa (véase la [Figura II.3.](#)). Estos materiales fueron propuestos por primera vez en

la década de 1970 para ser utilizados en los llamados concentradores solares luminiscentes conectados a una celda solar⁵⁴. En esos concentradores, moléculas de colorantes orgánicos absorben la luz incidente y la reemiten en una longitud de onda corrida al rojo. Además, se sugirió utilizar un conjunto de diferentes moléculas de este tipo, similar al uso de una celda solar tándem, cada una sensible a un rango diferente del espectro solar.

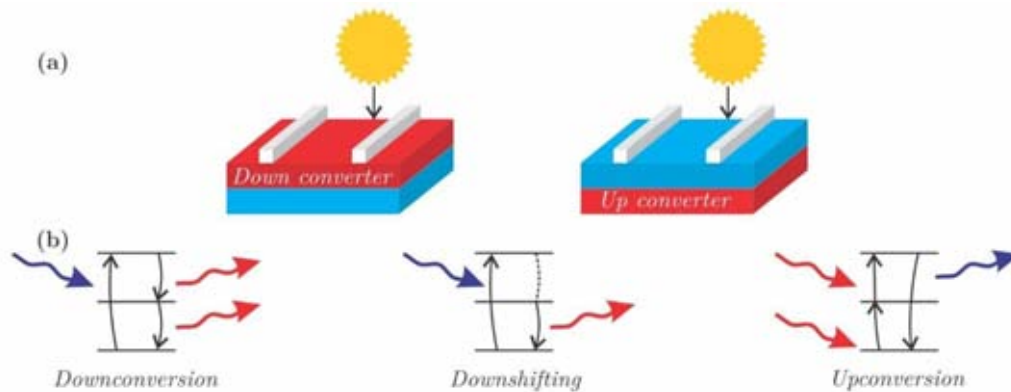


Figura II.3. (a) Esquemas de una celda solar con una capa superior que actúa como DC o DS y una capa debajo que actúa como UC. (b) Representación esquemática de los diagramas de energía mostrando la absorción de fotones y su posterior proceso DC, DS y UC. Tomado de⁵⁴.

Otro tipo de estos materiales (DS) son los formados por emisores embebidos en una matriz transparente. Estos materiales son compuestos de sistemas confinados (nanopartículas) embebidos en matrices dieléctricas, los cuales pueden absorber y emitir fotones de diferentes longitudes de onda en dependencia de su tamaño, de acuerdo con la teoría de confinamiento cuántico⁵⁵. Van Sark utilizó puntos cuánticos de selenuro de cadmio (CdSe) en una matriz transparente⁵⁶, sin obtener considerable mejoría en la respuesta espectral de estas celdas. Reportes más recientes mostraron que nc-Si embebidos en una matriz amorfa transparente como SiO_x o SiN_x pueden ser prometedores para su aplicación como convertidores de frecuencia debido a sus

propiedades ópticas: emiten en la región de 600 nm a 800 nm, excitados por luz de longitud de onda de 400 nm o menor, siendo la matriz amorfa transparente a la luz visible y por tanto no presenta absorción.

La primera observación de luminiscencia en nc-Si fue realizada por Canham en 1991¹. Svrcek *et al.* en el 2004⁵⁷ obtuvieron una mejor respuesta espectral para longitudes de onda más cortas con nc-Si en una matriz de SiO₂, a partir de silicio poroso, alcanzando un aumento de la eficiencia de 1.2%, mientras que experimentalmente mostraron un aumento del 0.4% usando nc-Si de 7nm de diámetro con un espectro de emisión ancho centrado en 700 nm. Yuan *et al.* en el 2011⁵⁸ reportaron una mejora de la eficiencia cuántica interna del 14%, también con una capa de óxido de silicio que contiene nc-Si, colocada en la parte superior de la celda. Sin embargo, resultados teóricos y experimentales sugieren que si se utiliza SiN_x como matriz para los nc-Si, los picos de fotoluminiscencia se desplazan más al azul que los obtenidos a partir de nc-Si embebidos en SiO₂. Este incremento de energía que generan los nc-Si/SiN_x se atribuye a la mejor pasivación de los nanocristales por los átomos de nitrógeno⁵⁹.

Intensa fotoluminiscencia por efectos de confinamiento cuántico han sido reportados para películas de nc-Si/SiN_x^{16-18,21,22,26,60-62}. No obstante, los mecanismos de emisión siguen siendo un tema de discusión actual. A pesar de que el confinamiento cuántico es una de las principales causas a las que se atribuye la luminiscencia en nc-Si (teoría que se asume en este trabajo), existen numerosas observaciones experimentales y cálculos teóricos que demuestran que la pasivación de la superficie influye considerablemente en la longitud de onda de emisión y en su eficiencia^{61,63,64}. De igual forma, los defectos en la interfaz entre los nc-Si y la matriz circundante influyen sobre la luminiscencia^{65,66}.

Estudios de modelación sobre la incorporación de capas convertidoras de frecuencia en la parte superior de las celdas solares de unión simple han demostrado que la

eficiencia puede aumentar aproximadamente un 10%. Sin embargo, esto constituye aún un desafío experimental. Además, la estabilidad de los materiales “convertidores” es un tema crítico ya que su vida útil debe ser mayor a 20 años, lo que potencia la actual investigación de estos materiales con el objetivo de optimizarlos⁵⁴.

Las pérdidas por transparencia constituyen el tercer mecanismo (proceso 1 en la [Figura II.2.](#)), donde los fotones con energía menor que el *gap* del material no son absorbidos. Estas pérdidas pueden reducirse mediante el proceso de *up-conversion*, donde dos o más fotones de baja energía se combinan para crear un fotón de energía mayor ([Figura II.3.\(b\)](#)).

En la [Figura II.4.\(a\)](#) se representa la respuesta espectral ideal y real de una celda solar basada en Si, donde se puede observar la incapacidad que existe en el aprovechamiento de la energía de la radiación incidente en la región UV-azul del espectro. Asimismo, la respuesta espectral en función de la longitud de onda de un dispositivo PV puede ser descrita por su eficiencia cuántica externa (EQE, por sus siglas en inglés *External Quantum Efficiency*), definido como la relación entre el número de pares electrón-hueco generado y el número de fotones que inciden sobre la superficie de la celda. La [Figura II.4.\(b\)](#) muestra las EQEs representativas de diferentes tecnologías fotovoltaicas. Se pueden apreciar los comportamientos de cada tecnología, enfatizando, como se ha señalado, que la tendencia común es la reducción de la EQE para las longitudes de onda corta.

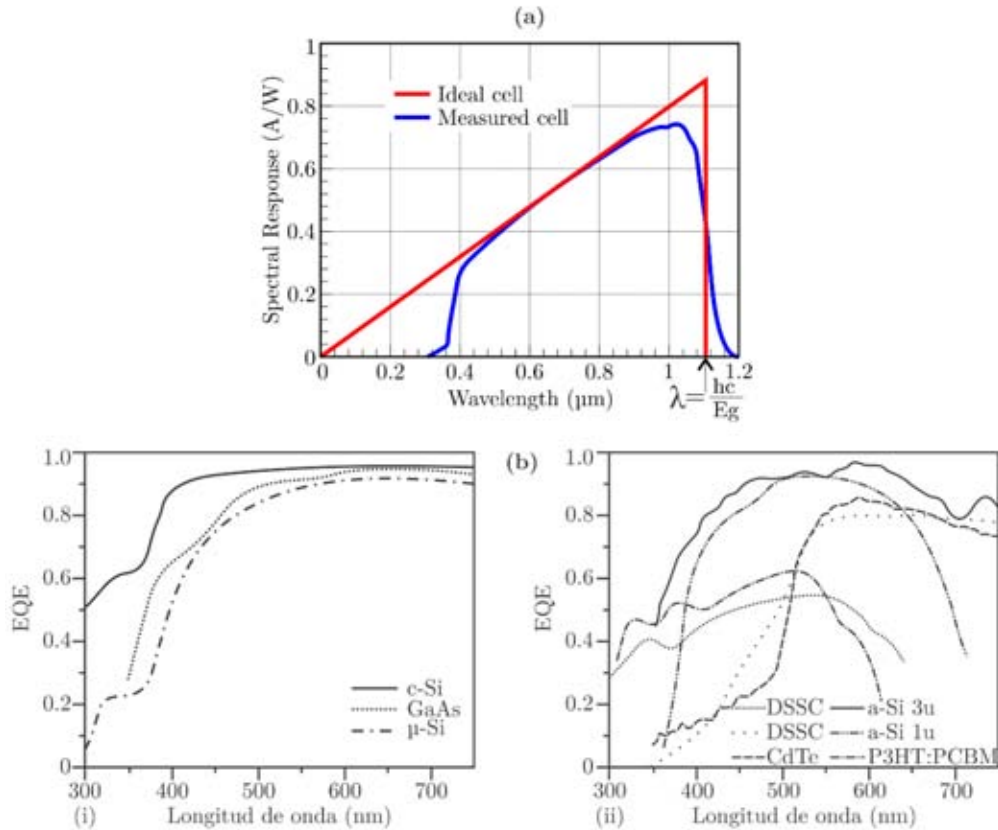


Figura II.4. (a) Representación de la respuesta espectral ideal y real de una celda solar basada en Si. Tomada de*, (b) EQEs de (i) dispositivos basados en obleas de c-Si⁶⁷, unión simple de GaAs⁶⁸ y c-Si⁶⁹, (ii) dispositivos en base a películas delgadas, celdas solares sensibilizadas (DSSC, por sus siglas en inglés Dye-Sensitized Solar Cell)⁷⁰, cobre indio galio diselenuro (CIGS, por sus siglas en inglés)⁷¹, telurio de cadmio (CdTe)⁷², unión triple de a-Si⁷³, unión simple de a-Si⁷⁴ y compuesto orgánico de una mezcla de poli(3-hexiltiofeno) y metil éster del ácido fenil-C61-butírico (P₃HT:PCBM)⁷⁵.

En la [Figura II.5](#), se muestran los beneficios potenciales que se pueden obtener con el uso de materiales DC y UC para una celda solar de silicio, apoyando lo descrito anteriormente. La parte sombreada en color violeta representa el espectro solar AM1.5G* (por sus siglas en inglés, *Air Mass Global*). La porción sombreada en color

* <http://pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/spectral-response>

* Espectro global (incluye la radiación directa y difusa) estándar en la superficie de la tierra. Normalizado a 1 kW/m².

verde refleja la conversión de energía de la parte absorbida del espectro solar para una celda solar de c-Si. La parte sombreada en color rosa alude a la conversión de energía extra si cada fotón con una energía superior a $2E_g$ del c-Si resulta en dos fotones en el infrarrojo cercano. La parte sombreada en color café ilustra la ganancia de energía si cada par de fotones con una energía entre $0.5E_g$ y E_g se convierte en un fotón en el infrarrojo cercano⁵⁴.

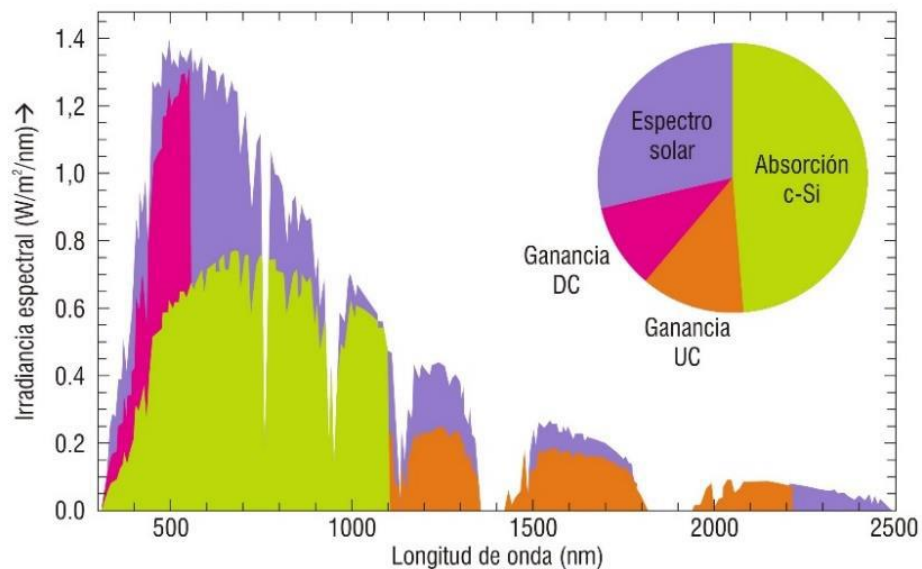


Figura II.5. Representación gráfica de los beneficios potenciales con el uso de capas DC (DS) y UC para una celda solar de c-Si. Tomada de⁵⁴.

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente en esta sección, la incorporación de la capa conveniente en la parte superior de la estructura permite un mayor aprovechamiento de los fotones más energéticos provenientes del espectro solar, lo cual constituye uno de los objetivos de este trabajo. Lo anterior, sin modificar la capa activa ni utilizar estructuras más complejas como las celdas tándem. Sin embargo, estas capas convertidoras de frecuencia no han sido optimizadas como capas antirreflejantes, lo que implica una disminución en su eficiencia⁷⁶. Lograr una mejoría considerable en la

eficiencia solo mediante el uso de nanoestructuras de Si como capa convertidora de frecuencia es insuficiente. Es por ello que la optimización de estas películas, objetivo que persigue este trabajo de investigación, es significativo para garantizar la función óptima como capa antireflejante y convertidora de frecuencia a la vez.

II.2. PELÍCULA DE PM-SI COMO EMISOR DE UNA CELDA SOLAR

Debido a que las propiedades de las celdas solares basadas en silicio cambian con la energía del *gap* del material utilizado como capa ventana (emisor), optimizarlo para lograr una eficiencia de conversión más elevada es objeto de estudio de la comunidad científica entendida en el tema. Existen resultados que muestran que los dispositivos fotovoltaicos con mejor rendimiento y buenas propiedades ópticas son desarrollados con materiales que se encuentran en la transición amorfo-cristalina^{6,12,14,77,78,79}. En esta dirección, varias películas delgadas de Si tales como a-Si:H, pm-Si:H, carburo de silicio hidrogenado (a-SiC_x:H), nc-Si:H y c-Si:H, han sido depositadas como capa ventana en celdas solares de heterounión de Si⁸⁰⁻⁸⁴.

El pm-Si:H, que en lo fundamental consiste de una matriz de a-Si con nanocúmulos de silicio cristalino embebidos en su interior, iguala, desde el punto de vista de absorción óptica, al a-Si:H convencional (coeficientes de absorción mayores a 10^4 cm^{-1} en todo el rango visible). Teniendo en cuenta que la variación de las propiedades ópticas del pm-Si:H dependen, fundamentalmente, del tamaño, la densidad y la estructura de los NC-Si embebidos en la matriz⁸⁵, se pueden obtener diferentes propiedades de absorción en pm-Si:H variando estas características en función de los parámetros de crecimiento, como reportan resultados obtenidos en nuestro grupo de trabajo⁸⁶. La técnica de PECVD permite controlar estas características mediante las condiciones de

depósito^{87,88}, debido a su capacidad para realizar procesos a bajas temperaturas, la facilidad de depositar una película de gran superficie y su compatibilidad con la tecnología del a-Si:H. Así, este nuevo material puede ser utilizado en la fabricación de estructuras fotovoltaicas a películas delgadas, PIN/NIP, tándem y las celdas tipo HIT, con características únicas y que no sufren degradación bajo la luz solar, como sucede con las existentes hasta la actualidad.

Al modificar y controlar el polimorfismo de este material, la energía del *gap* puede variar de 1.4 eV a 2.1 eV, lo que permite su uso como material absorbente o ventana en dispositivos fotovoltaicos. Para su función como material absorbente es necesario maximizar la absorción en la capa de la base, que los nanocúmulos sean del orden de los cientos de nanómetros y su densidad dentro de la película sea de baja a moderada, de forma tal que la mayor parte de la absorción ocurra en las zonas de a-Si (material con alto coeficiente de absorción -1.5 micras es suficiente para absorber el espectro solar) y los portadores generados en esas zonas pasen a los nanocúmulos cristalinos, donde tienen una mayor movilidad y tiempo de vida. Para la película que forma el emisor de la celda solar, objetivo de este trabajo, se desea que tenga una gran densidad de nanocúmulos y que estos sean de tamaño pequeño, entre 5 nm y 10 nm, para que por efecto de confinamiento cuántico aumente su *gap* y actúe como capa ventana, dejando pasar la mayor parte de la radiación a la base de la celda y absorbiendo fuertemente en el rango del ultravioleta-azul.

Los diferentes grupos de investigación a nivel internacional han obtenido películas de pm-Si, en su mayoría, utilizando silano altamente diluido en mezclas de hidrógeno⁸⁹ como precursor del silicio. Sin embargo, el uso de altas diluciones de hidrógeno durante el proceso de PECVD puede contribuir a una incorporación excesiva de enlaces Si-H en las películas de pm-Si, lo que puede resultar en la degradación de las propiedades

optoelectrónicas de las películas. Otro inconveniente de la utilización de altas diluciones de hidrógeno en el proceso PECVD es la erosión de la superficie que produce el hidrógeno atómico, deteriorando así la interfaz entre la película de pm-Si y el sustrato, condición perjudicial para el rendimiento del dispositivo integrado⁸⁷. Sin embargo, se ha demostrado que el uso de un precursor de Si clorado durante el proceso de depósito por PECVD atenúa los efectos no deseados mencionados anteriormente.

Basado en lo descrito en esta sección, se puede concluir que las películas de pm-Si:H tienen el potencial para ser utilizadas como material ventana en celdas solares de Si o en heterouniones con capa delgada intrínseca. En estas últimas, ha sido aplicado de manera satisfactoria con obleas de c-Si tipo n y/o p⁹⁰. Sin embargo, la mayor eficiencia reportada con este tipo de materiales es cercana al 17%, por lo que aún quedan muchos aspectos por explorar para mejorar la eficiencia de estos dispositivos⁸. Asimismo, se ha demostrado que celdas solares eficientes y estables se pueden obtener mediante el uso de pm-Si:H como capa intrínseca de las celdas solares a películas delgadas tipo PIN⁹¹.

II.3 ESTRUCTURA DE BICAPA (NC-Si)SiN_x/PM-SI/C-SI COMO CAPA ANTIREFLEJANTE

Reducir la reflexión óptica de las estructuras PV es una de las técnicas que se utiliza para mejorar su eficiencia de conversión. Se conoce que las películas de c-Si reflejan más de un 30% de la luz incidente. Este fenómeno se puede disminuir texturizando la superficie del c-Si o colocando sobre esta una película delgada de un material dieléctrico que funcione como recubrimiento antireflejante (ARC, por sus siglas en inglés *Anti Reflection Coating*). Si se selecciona adecuadamente el espesor de la capa ARC se puede lograr que la onda reflejada desde la superficie superior de la película antireflejante

interfiera destructivamente con la onda reflejada desde la superficie del c-Si (ondas desfasadas en un cuarto de longitud de onda); efecto que conduce a una disminución considerable de la reflectancia.

Los materiales más estudiados para la fabricación de estos recubrimientos sobre c-Si son: SiO_2 , SiN_x , pentóxido de tantalio (Ta_2O_5), sulfuro de zinc (ZnS), ZnO, fluoruro de magnesio (MgF_2) y dióxido de estaño (SnO_2)⁹²⁻⁹⁸. Actualmente, el SiN_x es el material más utilizado como capa antirreflejante en la industria PV basada en Si. Su uso, inicialmente, tenía el inconveniente de la fuerte dependencia que presentaba con el ángulo de incidencia de la radiación. Para solucionar este problema, se diseñaron estructuras multicapas formadas por películas delgadas con gradientes en el índice de refracción (GRIN, por sus siglas en inglés *Graded refractive Index*) o superficies nanoestructuradas^{99,100}. Asimismo, se destaca que la obtención de las películas ARCs de $\text{SiN}_x\text{:H}$, particularmente por la técnica de PECVD, no solo pueden reducir la reflexión óptica de las estructuras PV basadas en Si, sino que también permite una buena pasivación de la superficie y de los defectos en el volumen del c-Si¹⁰¹⁻¹⁰³.

Una mayor reducción de la reflectancia se puede alcanzar a través de un recubrimiento antirreflejante de doble capa (DLARC, por sus siglas en inglés *Double Layer Anti Reflection Coating*), debido a la posibilidad de ajustar los espesores de cada película antirreflejante, lo que provoca una reflexión óptica menor que la de las películas ARC de una sola capa. Recientemente, se han obtenido resultados prometedores al respecto¹⁰⁴⁻¹⁰⁸, particularmente con las estructuras de bicapa de $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ y $\text{SiN}_x\text{:H}/\text{SiN}_x\text{:H}$ ¹⁰⁹⁻¹¹¹. En esta última estructura, además de la disminución en la reflectancia, con respecto a las de una sola capa antirreflejante, la capa inferior de $\text{SiN}_x\text{:H}$ con mayor índice de refracción también puede proporcionar una mejor pasivación superficial sobre el c-Si¹¹². No obstante, debe tenerse en cuenta que un mayor n implica

mayor absorción óptica^{95,112}, particularmente en el rango de longitudes de onda corta. Por tanto, tener una mayor absorción en las películas antireflejantes puede afectar negativamente la transmisión óptica en la estructura. Este compromiso pudiera ser resuelto a partir de una estructura de bicapa formada por una película de SiN_x con NC-Si embebidos y una película de pm-Si [(NC-Si)SiN_x/pm-Si)], donde la presencia de los NC-Si permite hacer más eficiente el proceso de absorción de la radiación del UV-azul al reemitirla en longitudes de onda mayor. Por tanto, esta estructura de bicapa, que hasta la fecha no ha sido reportada en la literatura científica y es el objeto de estudio de este trabajo de investigación*, permitiría cumplir la función de capa antireflejante, convertidora de frecuencia y pasivante a la vez, para su uso en estructuras PV de nueva generación basada en Si.

II.4. ANTECEDENTES EN LA UNAM

Desde hace más de diez años en los laboratorios de Materiales Avanzados para su uso en Energías Renovables (MAVER) del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM, se ha trabajado en la obtención y estudio de diversos compuestos de Si por la técnica de PECVD. Esta técnica, que se implementa actualmente en la fabricación de los prototipos de estructuras fotovoltaicas, por su versatilidad y sencillez permite la obtención de una gran variedad de materiales basados en Si a partir de la descomposición en un plasma de distintos compuestos como, haluros de silicio (SiH₄, SiF₄, SiCl₄, SiH₂Cl₂) y compuestos que contienen oxígeno o nitrógeno en sus diferentes fases. Específicamente, en estos laboratorios se han realizado investigaciones para la

* Artículo enviado para su publicación: E. Mon-Pérez, A. Dutt, J. Santoyo-Salazar, M. Sánchez and G. Santana. “*Double stack layer structure of SiN_x/pm-Si thin films for down-shifting and antireflection properties*”. “Accepted” en Materials Letter (Enviado el 5 de abril de 2017).

obtención de NC-Si embebidos en diferentes matrices de compuestos de Si para su uso en dispositivos fotovoltaicos de nueva generación. En particular, se ha trabajado en su obtención embebidos en matrices de a-Si y SiN_x.

En resultados de nuestro grupo de trabajo se ha observado que el uso de SiH₂Cl₂ como gas precursor de Si en el proceso de PECVD permite obtener inclusiones de NC-Si en una matriz amorfa, a bajas temperaturas de depósito y sin la necesidad de tratamiento térmico posterior al depósito^{11,30,113}. Los precursores metaestables como el SiCl_xH_y son muy reactivos con el hidrógeno atómico (H_{at}) promoviendo reacciones exotérmicas que conducen a la formación de HCl, lo cual genera un calentamiento local y ayuda a la cristalización de los NC-Si a bajas temperaturas de depósito³². La [Figura II.6.](#) muestra la estructura tipo que se estudia y se pretende desarrollar en nuestro grupo de trabajo, donde la obtención de las dos capas superiores (como estructura de bicapa) es el objetivo de este trabajo de investigación. Una de las ventajas más importantes que tiene la obtención del sistema de bicapa, es que puede ser utilizado en diferentes estructuras fotovoltaicas, no solo en estructuras tipo HIT, sino también en estructuras a películas delgadas tipo PIN o NIP, pues el sistema de bicapa se puede depositar sobre un sustrato de Si monocristalino o policristalino tipo n o p.

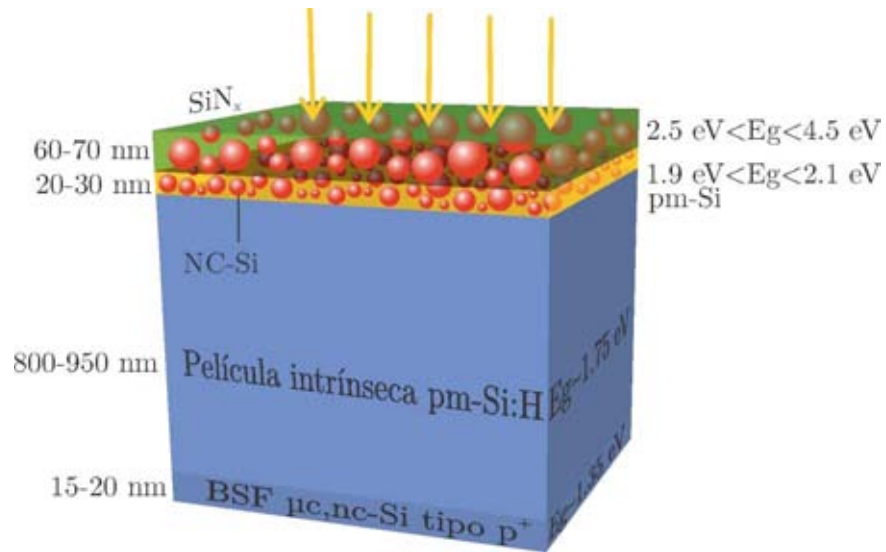


Figura 11.6. Esquema de la estructura de la celda solar de nueva generación basada en Si que se pretende desarrollar, por capas, en nuestro grupo de trabajo. Las dos capas superiores son las que se obtienen en este trabajo.

III. JUSTIFICACIÓN

La necesidad de buscar nuevas fuentes de energía y su diversificación para ser aplicadas en el territorio nacional, a partir de la implementación de tecnologías limpias, modernas, viables y de alto valor agregado para el desarrollo de dispositivos PV, ofrece un marco de justificación sustentable a los objetivos que se plantean en este trabajo. Teniendo en cuenta, además, la importancia de realizar investigación y desarrollo de alto nivel en el país que permita introducir procesos y metodologías propias para alcanzar un lugar en el mercado internacional, inexistente aún, en el ámbito de las energías renovables.

Como se puede observar en la [Figura II.4.\(a\)](#) de este trabajo, la respuesta espectral real de una celda solar basada en Si muestra un exiguo aprovechamiento de la radiación solar incidente para las longitudes de onda corta (región violeta-azul del espectro solar). Debido a esto, obtener nuevos materiales que permitan utilizar eficientemente dicha energía constituye un reto científico actual, dirección en la que se encuentra enfocado nuestro trabajo. El mismo, plantea sintetizar materiales novedosos para el diseño de capas multifuncional (antirreflejante, convertidora de frecuencia y pasivante a la vez) en estructuras PV tipo HIT de tercera generación, que además pueden ser utilizadas también en estructuras PV tipo PIN y NIP de segunda generación. Debe destacarse que nuestro grupo de trabajo es pionero en el uso de SiH_2Cl_2 como precursor de Si en la obtención de estos materiales y que la estructura de bicapa que se obtiene [(NC-Si)SiN_x/pm-Si/c-Si] no ha sido reportado aún en la literatura científica. De esta forma, nuestro trabajo de investigación se enmarca en la frontera del conocimiento en una temática de gran actualidad: las energías renovables a partir de estructuras PV de nueva generación, lo cual enfatiza la importancia y pertinencia del mismo.

IV. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

IV.1. OBJETIVO GENERAL

Obtener, por la técnica de PECVD y utilizando SiH_2Cl_2 como precursor de Si, condiciones óptimas para la síntesis de películas delgadas de SiN_x y pm-Si con NC-Si embebidos para formar la estructura de bicapa $(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{pm-Si}/\text{c-Si}$, que cumpla la función de capa antirreflejante, pasivante y convertidora de frecuencia en estructuras PV de nueva generación.

IV.2. OBJETIVOS PARTICULARES

1. Obtener *in situ*, por la técnica de PECVD, nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio no estequiométrico.
2. Analizar cómo afecta la química del Cl introducida en el proceso de depósito a la formación *in situ* de los nanocúmulos de silicio.
3. Encontrar, a partir de las diferentes caracterizaciones, condiciones de depósito óptimas que permitan obtener películas de $(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{c-Si}$ con intensa luminiscencia y que emitan en un amplio rango del espectro visible bajo excitación ultravioleta, para su uso como capa antirreflejante, convertidora de frecuencia y pasivante en estructuras fotovoltaicas de nueva generación.
4. Obtener la estructura de bicapa $(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{pm-Si}/\text{c-Si}$ en un único proceso de PECVD y caracterizarla desde el punto de vista óptico: reflectancia, transmitancia y fotoluminiscencia, para su uso como capa antirreflejante (minimizar la reflectancia de la estructura) y convertidora de frecuencia (ajuste entre el índice de refracción y el espesor de la película).
5. Comparar las propiedades ópticas de la estructura de bicapa con las de las capas de $(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{c-Si}$ por separado.

6. Analizar cualitativamente el efecto de la interface y la densidad de defectos asociados a la estructura bicapa a partir de los resultados que derivan de la caracterización por SPV, para su uso como capa pasivante (saturación de enlaces y defectos en la interface).

IV.3. HIPÓTESIS

La presencia de átomos de cloro, a partir del precursor de silicio que se utiliza en este trabajo (SiH_2Cl_2), en la síntesis por PECVD de las películas delgadas de SiN_x y pm-Si favorece la formación *in situ* y la cristalinidad de los NC-Si embebidos en las matrices correspondientes; a bajas temperaturas de depósito y sin necesidad de tratamiento térmico posterior. De esta forma, las propiedades estructurales y ópticas de las películas se modifican permitiendo que la película de $(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{c-Si}$, además de su conocido uso como capa antirreflejante en celdas solares, sea utilizada como capa convertidora de frecuencia y pasivante a la vez. Esta funcionalidad mejora la respuesta espectral de las celdas PV de nueva generación, basadas en Si, en la zona del UV-azul del espectro electromagnético.

El pm-Si ha sido ampliamente utilizado como capa absorbente en la estructura fotovoltaica, pero no así como emisor de la misma. La presencia de NC-Si y su distribución de tamaños permiten que la película de pm-Si actúe como capa ventana con un *gap* variable (1.9 eV - 2.1 eV).

Además, el control de las condiciones de depósito de las capas que forman la estructura de la bicapa $[(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{pm-Si}/\text{c-Si}]$, influye en el ajuste de las propiedades ópticas (espesores e índices de refracción adecuados) para su uso como capa convertidora de frecuencia, antirreflejante y pasivante, conservándose las propiedades de las capas por separado, para celdas solares de segunda y tercera generación basadas en silicio.

V. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

V.1. SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS POR LA TÉCNICA DE PECVD

Se ha observado que las propiedades químicas y físicas de los NC-Si embebidos en películas delgadas de SiN_x dependen del método de crecimiento y de los parámetros de depósito^{16-19,21,22,88}. La técnica de CVD es la más extendida en la industria microelectrónica para la síntesis de películas delgadas de SiN_x. En particular, el CVD asistido por plasma, PECVD, permite realizar depósitos a bajas temperaturas (<350 °C), lo que amplía la variedad de sustratos que se pueden utilizar. Además, los parámetros de depósito son fácilmente controlables, se obtienen películas de buena calidad, homogéneas, reproducibles para diferentes aplicaciones y permite altas tasas de depósito (1 nm/s - 10 nm/s, o más).

En la [Figura V.1.\(a\) y \(b\)](#) se muestra una representación esquemática básica de la cámara de depósito (acero inoxidable 304) del reactor de PECVD de acoplamiento capacitivo directo y una imagen del equipo utilizado en este trabajo, fabricado por la empresa Intercovamex, S. A. de C. V., respectivamente. Cuenta con una conexión para la introducción de los gases precursores, a través de las diferentes líneas de gases, y otra conexión para evacuar los gases de desecho. Con una bomba mecánica, con potencia de ¼ de hp, se establece el vacío primario de 10⁻³ Torr de presión (p) en la cámara de depósito, donde una válvula de conductancia variable permite regular la presión. Para alcanzar condiciones de alto vacío (p~10⁻⁵ Torr) se utiliza una bomba turbomolecular Pfeiffer modelo TMH 261P. Los electrodos son dos placas paralelas de acero inoxidable 316 de 128 cm² con una distancia entre ellos ajustable a través de un nivelador, ya que existe una relación directa entre la distancia interelectródica y la calidad del material que se obtiene¹¹⁴⁻¹¹⁶. En este trabajo la distancia entre los electrodos se fija en 1.5 cm.



Figura V.1. (a) Representación esquemática del reactor de acoplamiento capacitivo directo utilizado para el depósito por PECVD. (b) Imagen del equipo de depósito de PECVD que se utiliza en este trabajo. Adaptada de¹¹⁷.

A diferencia del CVD térmico, la activación de las diferentes especies químicas que formarán el depósito se produce mediante una descarga de radiofrecuencia (RF), por lo que la temperatura aplicada al sustrato (T_s) es mucho menor. El electrodo inferior está conectado a una resistencia que permite su calentamiento hasta una temperatura específica a través de un controlador asociado al calefactor. Una fuente de RF conectada al electrodo superior (aislado eléctricamente) permite la creación del plasma entre los dos electrodos de la cámara, con una frecuencia de excitación de 13.56 MHz. El cable que transmite la RF al sistema está cubierto con una malla de acero como aislante electromagnético y a la vez, un recubrimiento de fibra de vidrio con porcelana que lo hace inerte a las reacciones químicas que se producen. Además, se puede regular la potencia de RF incidente para controlar la temperatura y la densidad electrónica dentro del plasma. Esto se relaciona directamente con la densidad y el tipo de especies activas dentro de la zona de la descarga. Asimismo, se puede acoplar manualmente la impedancia del sistema para minimizar la potencia reflejada en el plasma.

Es importante destacar que durante el proceso de PECVD las reacciones químicas que se producen en el plasma se llevan a cabo fuera del equilibrio termodinámico y quedan restringidas por las especies que se crean, entre las cuales se destacan: especies químicamente activas (fragmentos moleculares y radicales libres) y especies energéticas (electrones, iones y fotones). Debido a que la temperatura electrónica en el plasma puede alcanzar los 2000 K, muchos de los procesos pueden ser energéticamente favorables.

Los mecanismos que se llevan a cabo, de forma general, para realizar los procesos de depósito por PECVD se indican a continuación:

- (i) Introducción de los gases precursores a la cámara de depósito: el flujo de cada gas es regulado mediante un controlador de flujo másico, previamente calibrado, que permite controlar la concentración de cada gas.
- (ii) Activación del plasma, donde los átomos presentes en la fase gaseosa, al ser sometidos a un campo eléctrico, pueden ionizarse liberando electrones al medio con la energía suficiente para colisionar con otras especies químicas, generando así una cadena de reacciones químicas en fase gaseosa.
- (iii) Generación de especies reactivas en el plasma con barreras energéticas inferiores a las especies precursoras, promoviendo reacciones químicas a bajas temperaturas sobre el sustrato.

La movilidad de las especies en la superficie de crecimiento depende principalmente de la T_s y, además, de la morfología de este (rugosidad). Ello se debe a que la T_s controla en gran medida la cinética de adsorción y desorción de las especies químicas que se

generan en el plasma, siendo determinante para el control de la cantidad de defectos en el material. Las especies neutras que se generan en el plasma durante el proceso de depósito se difunden en todas las direcciones hasta llegar a la superficie del sustrato, incorporándose en este mediante adsorción física* o química[▲]¹¹⁸. En dependencia de la energía con que las especies llegan a la superficie del sustrato (o que pueden obtener a partir de la temperatura de la superficie) pueden moverse sobre esta. Los átomos buscan sitios favorables que minimicen la energía total del sistema, tales como, enlaces sueltos, defectos o regiones donde exista afinidad química. Para T_s muy bajas, la longitud de difusión de las especies químicas disminuye, dificultando que los nuevos átomos de Si que llegan a la superficie puedan situarse de forma ordenada. Asimismo, T_s altas (sin alcanzar la temperatura de cristalización >600 °C) provoca la efusión de gran parte del hidrógeno, lo que disminuye considerablemente el efecto de pasivación de los enlaces no saturados¹¹⁹. Como se demuestra en este trabajo, para las condiciones de depósito que se manejan, la T_s utilizada es adecuada para obtener un equilibrio entre los fenómenos descritos.

Como se ha mencionado, y se describe a continuación, los parámetros de crecimiento afectan directamente las propiedades de las películas que se obtienen. La tasa de flujo másico de los gases precursores determina la abundancia relativa de las especies que se forman, controlando así la densidad de cada una en la cámara y por tanto la composición química de las películas. La temperatura del sustrato influye en la movilidad de las especies generadas en el plasma sobre la superficie de crecimiento. La potencia de RF define la tasa de ionización y el tipo de especies generadas en el plasma y la presión

* fisisorción: la especie incidente interacciona con el sustrato mediante fuerzas de Van der Waals –energías del orden de meV-.

▲ quimisorción: la especie incidente forma enlaces químicos con el sustrato –energías >1 eV-.

determina la velocidad y homogeneidad de difusión de las especies en fase gaseosa hacia el sustrato. El tiempo de depósito permite controlar el espesor de la película, siendo la tasa de depósito de la película regulada mediante las tasas de flujo másico de los gases precursores, la presión en la cámara o la potencia de RF disipada en el plasma.

La mezcla de gases más utilizada en el proceso de depósito por PECVD, reportada en la literatura, para la obtención de NC-Si sobre matrices de SiN_x o SiO_x son: $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2$ ¹²⁰, $\text{SiH}_4/\text{N}_2/\text{NH}_3$ ¹²¹, $\text{SiH}_4/\text{N}_2/\text{Ar}$ ²⁶, SiH_4/N_2 , SiH_4/NH_3 ^{27,122}, $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$ ¹²³, $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{Ar}$ ^{124,125}. Como se evidencia, el silano es el precursor de silicio más utilizado para la obtención de estos materiales, a pesar de los inconvenientes que puede generar su uso¹¹⁷. Entre las ventajas que presenta el SiH_4 , y que potencian su empleo, podemos señalar: su descomposición a energías relativamente bajas, su fácil generación como subproducto de la obtención del Si grado electrónico, genera especies altamente reactivas (radicales) que favorecen las altas tasas de depósito y su menor costo, comparado con otros gases precursores. No obstante, la obtención de NC-Si en SiN_x a partir de SiH_4 requiere de tratamiento térmico posterior al depósito a altas temperaturas, como se mencionó anteriormente.

Sin embargo, son pocos los estudios que reportan el uso de precursores clorados de Si para la obtención de estos materiales¹²⁵⁻¹²⁷, y muy escasos (exceptuando los de nuestro grupo de trabajo^{30,31}) los que utilizan, particularmente, el SiH_2Cl_2 ^{126,128}. Se ha demostrado que al utilizarlo en el proceso de PECVD, permite la obtención de NC-Si en matrices de SiN_x a bajas temperaturas de depósito y favorece la cristalinidad de los nanocúmulos, sin necesidad de tratamiento térmico posterior al depósito, como se muestra más adelante en este trabajo. Entre las ventajas que presenta el SiH_2Cl_2 , con respecto al SiH_4 , se pueden citar: su menor toxicidad, arde solo en condiciones de temperatura y

presión elevada o en presencia de agua y favorece la disminución del contenido de hidrógeno incorporado en la película, en condiciones de alta presión (~1 Torr - 2 Torr) y baja temperatura (100 °C - 350 °C), así como la cristalinidad de los nanocúmulos.

Las mezcla de gases precursores, de alta pureza, elegidos para realizar los depósitos de las películas que se obtienen en este trabajo son: $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{Ar}$ y $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ para la película de SiN_x con NC-Si y pm-Si, respectivamente. El diclorosilano se utiliza como precursor de Si, del cual se aprovecha las ventajas antes mencionadas sobre el silano, para la obtención y cristalinidad de los NC-Si. El amoniaco se emplea como precursor de N, el argón favorece energéticamente la ionización y junto al hidrógeno se utiliza para diluir. Como se verá más adelante en este trabajo, el control de la concentración del H_{at} y la forma en la que este se incorpora en la estructura del material que se forma durante el proceso de depósito, desempeña un papel fundamental en la formación de los NC-Si y la obtención de una película de buena calidad.

Para realizar las diferentes caracterizaciones, los depósitos se realizan sobre sustratos de obleas de Si monocristalino [100] tipo n de alta resistividad (200 Ωcm - 400 Ωcm) y placas de cuarzo. Previo al depósito, se realiza la limpieza húmeda de los sustratos sobre los que se va a depositar. Inicialmente, se hace una inspección visual de la superficie del sustrato y si se observan partículas de polvo, se frota la superficie con una solución jabonosa y se enjuaga con abundante agua común. A continuación, se limpian consecutivamente con:

- (i) solución de tricloroetileno para el desengrase de la superficie: se someten a baño de ultrasonido (us) durante 3 minutos y posteriormente se sopla con nitrógeno de alta pureza,
- (ii) solución de acetona para la disolución de sales: se realiza el mismo procedimiento de us y soplado que en (i),

- (iii) solución “p” ($\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{HF}$; 100:10:1), solo en el caso de sustratos de c-Si, durante 1 minuto, para la eliminación del óxido nativo de la superficie (decapado ligero de la superficie), después se enjuaga con abundante agua desionizada y se sopla con nitrógeno de alta pureza, finalmente,
- (iv) solución de alcohol isopropílico para la eliminación de moléculas de agua y luego se sopla con nitrógeno de alta pureza.

De igual forma, la cámara de depósito se limpia inicialmente con agua desionizada, para eliminar las sales que se forman como consecuencia del depósito anterior, y subsiguientemente con alcohol isopropílico para remover las partículas de agua que pueden quedar. Asimismo, antes de iniciar la introducción de los gases precursores para el depósito, se realiza un ataque de plasma con Ar (50 sccm, $p=500$ mTorr, $P=50$ W y $t=5$ min) para la limpieza de la cámara y del sustrato.

Antes, durante y posterior al proceso de depósito, se sigue un protocolo de trabajo, establecido en nuestro laboratorio, que ayuda al buen funcionamiento de la infraestructura física con la que contamos y a mantener las medidas de seguridad para preservar la integridad del capital humano.

V.2. CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

En la síntesis de nuevos materiales, sus propiedades no solo dependen de los materiales de partida, sino de las específicas que adquiere el nuevo material que se forma. Dichas propiedades se determinan a partir de las distintas caracterizaciones que permiten obtener y complementar información del material. Para la caracterización química, microestructural y óptica de las películas que se obtienen en este trabajo se utilizan

diferentes técnicas, cuyos fundamentos y la información que se puede obtener de cada una de ellas se describen a continuación. Las técnicas de caracterización que se utilizan en este trabajo se eligen en función de las características esperadas del material que se investiga, mencionadas anteriormente, para su aplicación específica en celdas PV de nueva generación basadas en Si.

V.2.1. Caracterización química

La caracterización química de las películas que se obtienen en este trabajo permite identificar y cuantificar los elementos que están presentes en ellas. Esta caracterización se realiza haciendo uso de las técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) y espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS, por sus siglas en inglés *Rutherford Backscattering Spectroscopy*).

V.2.1.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Una característica muy importante para la aplicación de películas delgadas en dispositivos PV es su estabilidad. El uso de precursores clorados en el proceso de PECVD puede ser un inconveniente para la estabilidad química de las películas, teniendo en cuenta la reactividad de Cl. El exceso de Cl incorporado en las películas puede provocar su degradación debido a las reacciones de hidrólisis con la humedad presente en el ambiente, lo que genera HCl o sales de amonio, promoviendo así el proceso de oxidación³⁰. Asimismo, una alta incorporación de hidrógeno (al incrementar la cantidad relativa de hidrógeno en el plasma –flujo de NH₃-) en las películas puede desencadenar el proceso de oxidación de esta al interactuar con el ambiente. Las

moléculas de agua presentes en el ambiente pueden romper los enlaces Si-N-Si y Si-N-H formando enlaces más estables termodinámicamente: Si-O-Si y Si-O-H¹²⁹. Además, la manera en que el hidrógeno se incorpora en la estructura del material que se forma determina propiedades importantes como la energía del *gap*¹³⁰ y la estabilidad relacionada con la degradación debido al efecto Staebler-Wronski^{130,131}.

Esta técnica permite analizar las características de vibración de las moléculas, grupos funcionales y estructuras cristalinas¹³². Está basada en la interacción de la radiación infrarroja (IR) con la materia: cuando la radiación es absorbida por la materia provoca la vibración de los enlaces moleculares que la constituyen. Las vibraciones corresponden a cambios energéticos que se producen debido a las transiciones entre distintos estados vibracionales y rotacionales de las moléculas: estiramiento (*stretching*), doblamiento (*bending*) y balanceo (*rocking*)¹³². La oscilación interatómica produce cambios en el momento dipolar del enlace con una frecuencia que está determinada por la masa y el tipo de interacción de los átomos involucrados. Prácticamente todos los compuestos muestran características de absorción en la región espectral del IR, lo que permite un análisis cualitativo y cuantitativo de su composición.

En un sólido, la absorción de radiación IR se produce, principalmente, por enlaces atómicos presentes en la red. Cuando la frecuencia de la radiación IR coincide con una de las frecuencias características de vibración de los enlaces atómicos presentes en la red, ocurre el fenómeno de resonancia con la consecuente absorción de energía. Debido a que la red solo puede absorber energía a determinadas frecuencias, su espectro de absorción IR consiste en una serie de bandas localizadas alrededor de esas frecuencias características (o número de onda) en el espectro de absorción. Por medio de estas bandas se puede identificar la presencia de los diferentes tipos de enlaces en el material.

Cada uno de los enlaces presentes en la red equivale a un centro de absorción con su sección transversal σ que puede tener varias frecuencias características. La intensidad de las bandas de absorción está determinada por la densidad del enlace en el material.

Por tanto, debido a la sensibilidad de esta técnica con respecto al tipo, concentración y configuración de los átomos enlazados en el material, se utiliza en este trabajo para obtener información sobre la estructura de los enlaces presentes en las películas que se obtienen, particularmente los relacionados con hidrógeno. De esta forma, se determina la composición química de las películas y su estabilidad en el tiempo; esta última mediante el monitoreo del estado de oxidación de la película en periodos de tiempo diferentes.

La [Tabla V.1.](#) muestra la posición correspondiente a las bandas de interés, para esta investigación, en el espectro de absorción IR. Las posiciones de las bandas pueden variar según la composición de las películas.

Enlace	Modo	Número de onda (cm ⁻¹)
Si-Si	Balanceo	460 ¹³³
Si-Cl	Doblamiento	527 ¹³⁴
Si-Cl	Estiramiento	584 ¹³⁴
Si-N	Balanceo	473 ¹³⁵
Si-N	Estiramiento	830 y 972 ^{133,136}
Si-O	Doblamiento	810 ^{133,135}
Si-O	Estiramiento	1040 y 1070 ^{133,135}
Si-H	Estiramiento	2150-2220 ^{133,135}
N-H	Doblamiento	1175-1200 ^{133,135}
N-H	Estiramiento	3350-3360 ^{133,135}

Tabla V.1. Números de onda correspondientes a los modos de vibración por la absorción infrarroja en los enlaces de interés, para este trabajo, presentes en una película de SiN_x.

El equipo de FTIR utilizado en este trabajo, mostrado en la [Figura V.2.](#), es marca Nicolet-560. Los espectros de absorción IR se obtienen en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} , con sensibilidad de 0.125 cm^{-1} , resolución espectral de 0.35 cm^{-1} y se visualizan a través del programa OMNIC, versión 6.1. El equipo emplea un interferómetro y evalúa a posteriori la transformada de Fourier de la señal resultante. En el proceso de conversión se debe tener en cuenta que la curva de transmitancia que se obtiene se ve afectada por la contribución del sustrato utilizado, así como las posibles reflexiones de la radiación incidente dentro de la película y del sustrato. Es por ello que, previamente, se obtiene un espectro de referencia, correspondiente al sustrato de Si utilizado para el depósito de las películas, lo que permite sustraer la contribución de este y tener solo la información que corresponde a la película depositada.



Figura V.2. Imagen del equipo que se utiliza en nuestro laboratorio para las mediciones de FTIR de las películas que se obtienen en este trabajo.

Además del análisis cualitativo, los espectros de FTIR que se obtienen permiten realizar el análisis cuantitativo de la concentración de los enlaces relacionados con el hidrógeno, [Si-H] y [N-H]. Estos se calculan utilizando la siguiente expresión¹³⁷,

$$[C_1 - C_2] = \frac{\ln 10}{d} k_{[C_1-C_2]} \int A(w)dw , \quad (V.1)$$

donde $[C_1 - C_2]$ corresponde a la concentración de los enlaces relacionados con hidrógeno, d es el espesor de la muestra (en cm), $A(w)$ es la absorbancia de cada banda como función del número de onda w (siendo $\int \alpha(w)dw$ el área de cada banda de absorción normalizada y $\alpha = \frac{\ln 10}{d} A$ el coeficiente de absorción). $k_{[C_1-C_2]}$ es una constante empírica definida como $k = \frac{1}{\ln 10 \sigma}$ con valores de $k_{[Si-H]} = 5.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ y $k_{[N-H]} = 8.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ ¹³⁷, para las bandas correspondientes a los modos de estiramiento de los enlaces [Si-H] (2200 cm^{-1}) y [N-H] (3360 cm^{-1}), respectivamente¹³⁵.

A partir de los valores que se obtienen de la concentración de enlaces relacionados con el hidrógeno, se calcula la fracción atómica de hidrógeno en las películas haciendo uso de la siguiente expresión¹³⁸,

$$\text{Fracción } H = \frac{[Si-H] + [N-H]}{[Si-H] + [N-H] + [Si-N]} \quad (V.2)$$

donde $k_{[Si-N]} = 1.82 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ es el valor para la banda correspondiente al modo de estiramiento del enlace [Si-N]¹³⁹.

V.2.1.2 Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS)

La espectroscopía RBS brinda un método de análisis de la materia que permite determinar la composición elemental de un material y su espesor. Consiste en bombardear un blanco (muestra del material que se desea analizar) con un haz de iones de alta energía, usualmente iones ligeros como partículas alfa, y analizar, básicamente, las energías de los iones retrodispersados por colisiones elásticas con los núcleos de la muestra. Un acelerador de partículas acelera los iones incidentes a altas energías, usualmente entre 1 MeV y 3 MeV, que luego son colimados por electroimanes para generar un haz de partículas cargadas. Al incidir este haz sobre la superficie de la muestra, unos iones son retrodispersados y otros penetran una profundidad “ l ”, donde a su vez son retrodispersados, como se muestra en la [Figura V.3](#). Los iones retrodispersados son detectados debido a una señal que estos generan de acuerdo a su energía (energía de retrodispersión). Esta señal pasa por un amplificador que le permite ser analizada posteriormente por un analizador multicanal que cuenta el número de iones que llegan al detector con energía entre E y $E + \delta E_1$, siendo δE_1 el ancho del canal ($\delta E_1 = \Delta E = kE_0 - E_1$) y asignándole a cada intervalo un número de canal. El espectro que se obtiene está conformado por el número de cuentas de cada canal. Para llevar a cabo la medición de los espectros, se calibra inicialmente el analizador multicanal colocando una muestra patrón, de composición conocida, para conocer a qué elemento corresponde cada energía del espectro.

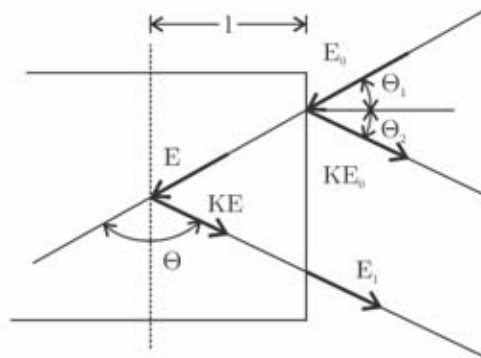


Figura V.3. Esquema de la retrodispersión de iones. E_0 es la energía de la partícula incidente, Θ el ángulo de dispersión y K el factor cinemático de dispersión.

Para el análisis por RBS de las películas que se obtienen en este trabajo se utiliza un acelerador de partículas *Tandem* Peletrón modelo 9SDH-2 con configuración estándar (véase la [Figura V.4.](#)), del Instituto de Física (IF) de la UNAM. Este acelerador funciona con un proceso de doble aceleración de los iones. Un haz de iones negativos se produce en una fuente fuera del tubo donde se produce la aceleración. Consecutivamente, los iones se inyectan al tubo acelerador, a través de un electroimán inyector, donde se encuentran una serie de platos equipotenciales cuyo voltaje positivo es cada vez mayor. La terminal de alto voltaje se encuentra a la mitad del tubo acelerador, donde la máxima diferencia de potencial que se puede obtener es de 3 MV. La terminal de alto voltaje se carga mediante una o más cadenas formadas por barras (“*pellets*”) alternadas de metal y de plástico. Cuando los iones negativos han sido acelerados hasta la terminal pasan por otro gas (o láminas delgadas de carbón) donde se le arrancan sus electrones convirtiéndolos nuevamente en iones positivos. Estos son ahora repelidos por la terminal de alto voltaje y son acelerados nuevamente. Después de la terminal se encuentra otra serie de platos equipotenciales cuyo voltaje va disminuyendo hasta llegar a cero en la salida del tubo acelerador, donde otro electroimán enfoca nuevamente el haz. Posteriormente, el haz es desviado a la línea

deseada mediante un electroimán analizador que selecciona las partículas de acuerdo a su masa, estado de carga y energía*.

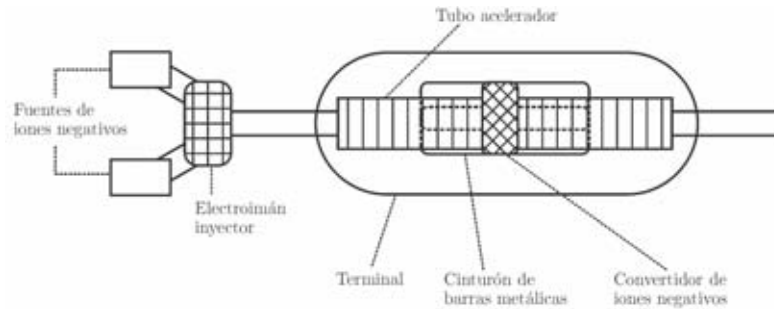


Figura V.4. Diagrama representativo de un acelerador Peletrón. Adaptada de ¹.

Particularmente, para este trabajo, las mediciones se realizaron utilizando un haz de iones ${}^4\text{He}^+$ con una energía de 3.045 MeV. Esta energía es 25 veces mayor que la sección transversal de Rutherford correspondiente a la energía de resonancia de la dispersión elástica del ${}^{16}\text{O}(\alpha, \alpha){}^{16}\text{O}$, lo cual permite obtener una alta sensibilidad en la medición del oxígeno. La detección de las partículas retrodispersadas se realiza con un detector de barrera superficial marca OXFORD a un ángulo θ de 167° . Para el cálculo, simulación teórica y análisis de los espectros de RBS se utiliza el programa SIMNRA. Este análisis permite cuantificar la concentración atómica de los elementos presentes en las películas. El programa utiliza como base una propuesta de los elementos que componen el material, la calibración (energía incidente, ángulo de detección y masas atómicas del proyectil) y los parámetros experimentales. La concentración atómica de hidrógeno (obtenida del análisis de los espectros de FTIR) se utiliza también como parámetro de entrada en el programa. El espectro de RBS teórico obtenido a partir de

* Tomado de <http://www.fisica.unam.mx/peletron/>.

la simulación con una sola capa, lo que implica que la concentración de los elementos es homogénea en profundidad, se comprara con el experimental, refinándose paulatinamente la propuesta de la composición del material hasta que estos coinciden y la composición del material se considera entonces determinada.

V.2.1.3. Estequiometría

La estequiometría de las películas de SiN_x con NC-Si embebidos que se obtienen en este trabajo, donde $x = \frac{[\text{N}]}{[\text{Si}]}$, se determina a partir de las concentraciones atómicas obtenidas por RBS para los elementos N y Si. Siendo 1.33 el valor ideal de x para una muestra estequiométrica de nitruro de silicio (Si_3N_4) y teniendo en cuenta los resultados que se obtienen, y que se detallan en la [sección VI.1.1.3.](#), se clasifican las películas como “ricas en silicio” ($\text{SiN}_{x < 1.33}$) y “ricas en nitrógeno” ($\text{SiN}_{x > 1.33}$).

V.2.2. Caracterización microestructural

La caracterización microestructural de las películas que se obtienen en este trabajo se realiza a través de la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés *Transmission Electron Microscopy*), obteniendo el tamaño, densidad y estructura cristalina de los NC-Si. También, se realizan mediciones de perfilometría para corroborar el espesor de las películas que se obtiene por la técnica de elipsometría de nulidad (descrita en la [sección V.2.3.1.](#)).

V.2.2.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión utiliza un microscopio que hace uso de los fenómenos atómicos que se ponen de manifiesto cuando un haz de electrones, lo suficientemente acelerado, colisiona con los átomos de una muestra delgada. Algunos electrones atraviesan la muestra directamente y otros son dispersados (elásticamente) de forma selectiva en función del grosor de la muestra y del tipo de átomos que la forman. Inmediatamente, todos los electrones son modulados por un conjunto de lentes electromagnéticas que permiten dirigir y enfocar el haz para formar una imagen final, sobre un sensor *CCD* (por sus siglas en inglés, *charge-coupled device*), con distintas intensidades de gris que corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. Las imágenes que se adquieren permiten obtener información sobre la estructura de la muestra, sea esta amorfa o cristalina. Si la muestra presenta una estructura de planos periódica, es cristalina, y varias familias de planos difractan coherentemente la onda electrónica incidente, se genera entonces un patrón de difracción característico. Este patrón de difracción es una imagen de puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aporta información sobre la orientación y estructura de los cristales presentes en la muestra. Asimismo, se observa un patrón de anillos concéntricos en caso de que la estructura sea amorfa. En la [Figura V.5.](#) se muestra una representación esquemática de un microscopio electrónico de transmisión.

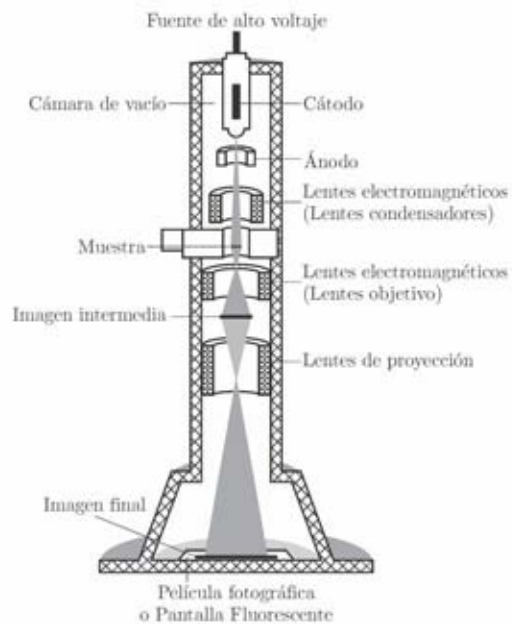


Figura V.5. Representación esquemática de un microscopio electrónico de transmisión.

La calidad de formación de la imagen que se obtiene la define la resolución del equipo. El límite de resolución de un microscopio, “s”, se determina mediante la expresión,

$$s = \frac{0.61 \times \lambda}{NA} \quad (V.3)$$

donde λ es la longitud de onda de los electrones del haz, que depende del voltaje de aceleración con el que trabaja el microscopio, y NA es la apertura numérica, del orden de 0.01 debido a la imperfección de las lentes electromagnéticas¹⁴⁰.

Teniendo en cuenta lo anteriormente descrito, esta técnica permite demostrar la presencia de los NC-Si embebidos en las películas de SiN_x y medir el tamaño y la densidad de los mismos, determinando, además, su estructura cristalina. Las micrografías de TEM que se obtienen en este trabajo se realizaron con un microscopio

de emisión de campo JEOL (JEM-2010), del Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV/IPN), con filamentos de hexaboruro de lantano (LaB_6), un voltaje de aceleración de 200 kV, una corriente de 110 μA , una longitud de onda de 0.0027 nm y una resolución teórica de 0.20 nm. Los patrones de difracción se obtienen en áreas seleccionadas con una distancia de 20 cm. Como es necesario que el haz de electrones atraviese las muestras, para la medición se raspa la superficie de la película y se coloca sobre una rejilla estabilizada de Lacey Formvar/carbón 400 mesh, Cu.

V.2.2.2. Perfilometría

La perfilometría es una técnica de análisis superficial (2D) que permite medir espesores de películas delgadas. Su funcionamiento se basa en el recorrido de una punta móvil, aplicando una fuerza constante (ajustable para diferentes superficies), sobre la superficie de la película. La punta está conectada a un sistema de medición que registra los desplazamientos verticales que se producen en ella durante el recorrido a lo largo de la superficie, determinando así cambios en el espesor de la misma. El conjunto de datos que se obtienen da lugar a un perfil lineal que permite calcular el espesor a partir de la altura promedio que se mide en la zona de depósito de la película.

En este trabajo se realizan mediciones de perfilometría para corroborar los valores del espesor de las películas, obtenido por la técnica de elipsometría de nulidad. Para obtener una medida más certera, previo al depósito, se cubre una zona del sustrato formando un “escalón”. El perfilómetro que se utiliza es marca *Sloan Dektak IIA*. La [Figura V.6.](#) muestra un perfil representativo de los datos que se obtienen en la medición.

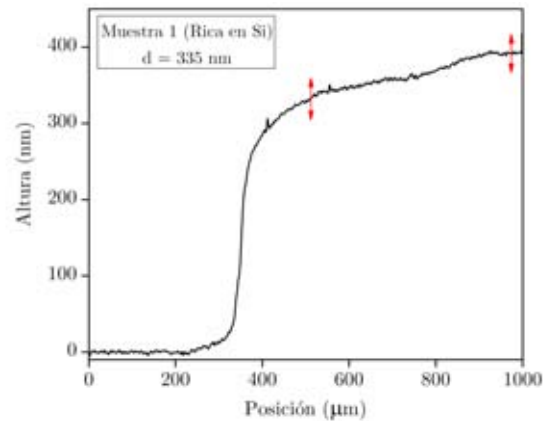


Figura V.6. Perfil representativo de la muestra 1 (rica en Si) con $d=335$ nm. Las flechas indican el intervalo donde se calculó la altura promedio.

V.2.3. Caracterización óptica

La caracterización óptica de las películas que se obtienen en este trabajo es esencial para su optimización. Las diferentes caracterizaciones se llevan a cabo mediante las técnicas que a continuación se citan. Elipsometría de nulidad, a partir de la cual se obtiene el índice de refracción (n) y espesor de las películas (d), este último se comprueba a través de la técnica de perfilometría y, además, por TEM en el caso de la estructura de bicapa. Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis), para determinar la energía del *gap* óptico a partir de las medidas de transmitancia del material y la reflectancia del mismo. Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés *Photoluminescence*), para conocer los mecanismos probables de emisión en las películas y el rango en que se produce, así como estimar el *gap* efectivo de los NC-Si embebidos en las películas que se obtienen. Espectroscopía de voltaje superficial (SPS, por sus siglas en inglés *Surface Photovoltage Spectroscopy*), para la caracterización de la superficie de las películas y la interface de la estructura de bicapa. Además, permite estimar los valores de energía correspondientes a las transiciones fundamentales que se

producen, complementándose así con los resultados que se obtienen de las técnicas anteriores.

V.2.3.1. Elipsometría de nulidad

Conocer el espesor de una película delgada es fundamental, ya que es un parámetro relevante en la determinación de importantes propiedades ópticas de la película: la reflectancia, la transmitancia y el coeficiente de absorción. Lo anterior, brinda la oportunidad de diseñar una celda solar con los espesores deseados para cada una de sus capas, lo que potencia el buen funcionamiento del dispositivo. Asimismo, conocer cómo se ve afectado el índice de refracción de las películas es de significativa importancia, debido a que en este trabajo se propone la obtención de una capa de $(\text{NC-Si})\text{SiN}_x$ para ser utilizada como convertidora de frecuencia sin alterar su función como capa antirreflejante. De esta forma, la calidad óptica de la película depende en gran medida de la homogeneidad en su espesor y el cambio de índice de refracción en diferentes zonas del material.

La elipsometría de nulidad es una técnica que se basa en la medición del estado de polarización de la luz. El elipsómetro es un instrumento óptico capaz de determinar el cambio del estado de polarización de un haz de luz monocromática y colimada, producido por la reflexión sobre una superficie. El cambio en el estado de polarización de los rayos incidente y reflejado queda determinado por dos ángulos, Ψ y Δ (ángulos elipsométricos), que proporciona el elipsómetro y que están relacionados con parámetros físicos que caracterizan la superficie iluminada (espesor, índice de refracción y coeficiente de extinción).

La [Figura V.7.](#) muestra la configuración de un elipsómetro de nulidad y los estados de polarización de la luz durante el proceso. Los componentes básicos de un elipsómetro,

visibles en la figura, se describen a continuación. Una fuente de luz monocromática, colimada y no polarizada, proveniente de un láser. Componentes ópticos para modificar el estado de polarización de la luz que incide sobre la muestra. El haz de luz se hace pasar primero por un polarizador (P) para quedar linealmente polarizada y después atraviesa un compensador (retardador) que cambia su estado de polarización. Los ángulos entre el polarizador y el compensador permiten obtener diferentes estados de polarización de la luz incidente (de lineal a circular). Y, posteriormente, un detector, detecta la luz que pasa a través de un analizador (polarizador) (A) después de ser reflejada por la superficie de la muestra. La técnica consiste, finalmente, en encontrar un mínimo (de ahí el nombre de “nulidad”) en el fotodetector, a partir de manipular adecuadamente los ángulos del polarizador y el analizador.

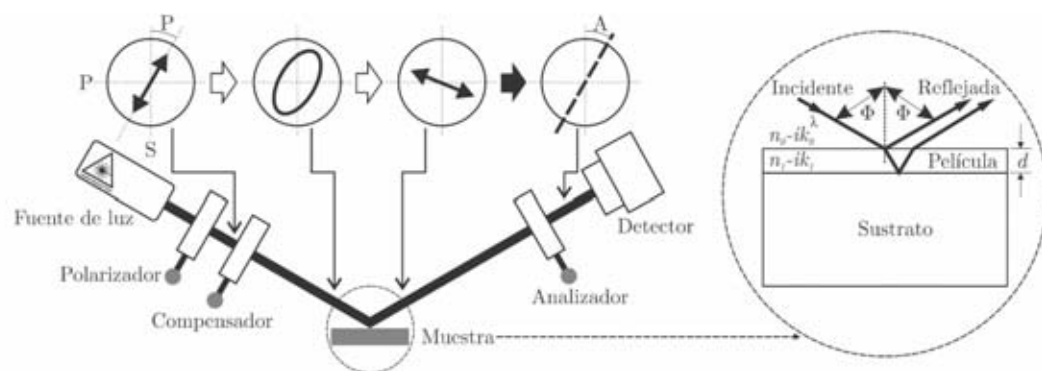


Figura V.7. Esquema de la configuración básica de un elipsómetro de nulidad y estados de polarización de la luz durante el proceso. La ampliación expone un esquema de la muestra.

A la reflexión de la luz elípticamente polarizada sobre la muestra se asocia un cambio de fase de las componentes paralelo (p) y perpendicular (s), al plano de incidencia de la luz, del vector intensidad de campo eléctrico (\vec{E}). Dichas componentes están fuera de fase después de la reflexión, y tanto la fase como la amplitud de la luz reflejada cambian, de forma distinta, según las propiedades ópticas de la superficie. La

medición a partir de esta técnica permite cuantificar la diferencia de fase entre las componentes p y s mediante el parámetro Δ y el cambio en la proporción de sus amplitudes está dado por el valor de la $\tan \Psi$. Los valores de Ψ y Δ se definen a partir de la relación de los coeficientes de Fresnel para las componentes p (r_p) y s (r_s) de la luz. El cambio resultante en la polarización viene dado por:

$$\rho = \tan(\Psi) e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad (\text{V.4})$$

El índice de refracción de la película* (n_1) y el coeficiente de extinción* (k_1) pueden ser determinados a través de las ecuaciones de Fresnel como función de los ángulos elipsométricos y el ángulo de incidencia de la luz, los que se obtienen directamente de la medición¹⁴⁰. Lo anterior se basa en la correspondencia uno a uno entre los valores de los ángulos Ψ y Δ medidos y los valores de n_1 y k_1 del material para una longitud de onda y ángulo de incidencia dado.

Esta técnica permite, también, determinar el espesor de las películas en función de los ángulos elipsométricos conociendo la longitud de onda y el ángulo de incidencia, a partir de la [expresión V.5](#). En nuestro caso se asume que $k_1=0$ debido a que el SiN_x es transparente a la longitud de onda que se utiliza (*gap* en la región UV).

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} [(n_1 - ik_1)^2 - (n_0 - ik_0)^2 \sin^2(\Phi)]^{1/2} \quad (\text{V.5})$$

* El índice de refracción es la medida del inverso de la velocidad de fase con respecto a la velocidad de la luz en el vacío.

* El coeficiente de extinción indica cuán rápido disminuye la intensidad de la luz al pasar a través de un material. Para materiales transparentes $k_1=0$.

Teniendo en cuenta que en un elipsómetro de nulidad (longitud de onda fija) el espesor se vuelve una función cíclica de los ángulos elipsométricos, la medida de este se debe confirmar mediante otra técnica.

En este trabajo se utiliza un elipsómetro de nulidad marca Gaertner (L117F), mostrado en la [Figura V.8.](#), con una longitud de onda de 632.8 nm proveniente de un láser de He-Ne clase II, de 1 mW de potencia. Las mediciones se realizan con un ángulo de 70°. Para determinar el índice de refracción (n) y el espesor (d) de las películas que se obtienen en este trabajo, a partir de la medición de dos pares de ángulos (P_1 , A_1 y P_2 , A_2), se utiliza el programa GEMP.



Figura V.8. Imagen del equipo de elipsometría de nulidad que se emplea en este trabajo para la medición del índice de refracción y el espesor de las películas que se obtienen.

V.2.3.2. Espectroscopía de transmisión y reflexión óptica

V.2.3.2.1. *Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis)*

Cada material tiene un espectro de absorción característico que varía con su estructura química. La no coincidencia del espectro de absorción de los materiales basados en Si,

que se utilizan actualmente en celdas PV, con el espectro de irradiancia solar, es una de las razones de la baja eficiencia en estos dispositivos. La modificación de la estructura de los nuevos materiales es una alternativa para la ingeniería de bandas, lo que conduce a un mayor aprovechamiento de la radiación del espectro solar y con ello el aumento de la eficiencia de conversión de los dispositivos PV. Es por ello que, conocer la energía del *gap* de las películas que se obtienen en este trabajo, a partir del análisis de su coeficiente de absorción ($\alpha(h\nu)$), permite determinar el intervalo de longitudes de onda en el que las películas tienen la respuesta deseada.

La espectroscopía UV-Vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible por una molécula. Las diferentes longitudes de onda (energías) incidentes provocan transiciones entre diferentes estados. La absorción de esta radiación (190 nm-1100 nm) genera la promoción de un electrón a un estado excitado. En los materiales semiconductores, estos niveles corresponden a estados en la banda de valencia (BV, estados en los que los electrones se encuentran ligados a los átomos individuales) y estados en la banda de conducción (BC, estado donde los electrones quedan desligados de los átomos individuales, moviéndose libremente por la red) del material. Como se mencionó inicialmente, los procesos de absorción de luz deben obedecer la ley de conservación de la energía y el momento. Esto conduce al hecho de que la energía mínima necesaria para excitar un electrón de la BV a la BC sea igual a la energía del *gap* del material semiconductor. Por tanto, determinar el borde de absorción fundamental permite calcular uno de los parámetros más importantes del material semiconductor, la energía del *gap*.

En el caso de un material semiconductor con *gap* directo, la energía del *gap* corresponde al intervalo de energías prohibidas que separa la BV y la BC, en el cual no existen estados electrónicos. Sin embargo, para materiales amorfos, como el SiN_x, la

ausencia de periodicidad a largo alcance genera cambios en la interacción interatómica, modificando así la estructura de estados electrónicos mencionada anteriormente y produciendo cambios importantes en el *gap*. En este caso, el intervalo entre la BV y la BC se denomina *gap* de movilidad, donde se pueden identificar dos tipos de estructuras electrónicas: colas de bandas (estados electrónicos localizados) y estados intermedios (estados electrónicos que aparecen en la zona media del *gap* de movilidad)^{116,141,142}. Las colas de bandas surgen en los bordes de la BV y la BC, decayendo exponencialmente a medida que se introducen en el interior del *gap* de movilidad. A diferencia de lo que sucede en los estados extendidos de la BC y la BV de un material de *gap* directo, donde los portadores de carga pueden moverse libremente por el sólido, en las colas de bandas estos se encuentran atrapados. Por otra parte, los estados intermedios están ligados a la presencia de defectos que actúan como centros de recombinación no radiativa. Es por ello que la determinación del *gap* de estos materiales es más compleja y, además, existen diferentes aproximaciones^{143,144}. En este trabajo se emplea el modelo de Tauc, considerado como la mejor aproximación para el cálculo de la energía del *gap* en materiales semiconductores amorfos, particularmente los relacionados con Si, y la más utilizada.

El análisis del coeficiente de absorción óptico es la manera más simple de obtener información directa de las distribuciones de los estados electrónicos. Para valores de la energía de los fotones en el rango de $h\nu > 1.8$ eV, región de interés en este trabajo, Tauc *et al.* obtuvieron la [expresión V.6.](#) para $\alpha(h\nu)$ en esta región del espectro, teniendo en cuenta la relajación de las reglas de selección para la absorción de fotones y la aproximación de que la distribución de estados electrónicos en la BC y la BV son parabólicas¹⁴⁵.

$$\alpha(h\nu)h\nu \propto (h\nu - E_{gap}^{Tauc})^2 \quad (V.6)$$

donde E_{gap}^{Tauc} corresponde a la energía del *gap* del material. Para obtener su valor (intersección con el eje de las abscisas), se realiza un ajuste en la región lineal (correspondiente a la zona de mayor absorción -E₀₄-) de la representación de Tauc del coeficiente de absorción $(\alpha \times h\nu)^{1/2}$ como función de $h\nu$. El factor de proporcionalidad es la pendiente de Tauc y está relacionado con la distribución de ángulos de los enlaces presentes en el material, lo que lo convierte en un parámetro estructural.

V.2.3.2.1.1. *Reflectancia y Transmitancia*

La medida de la reflexión y transmisión de la luz por la superficie de un material en función de la longitud de onda, constituye otro modo de análisis óptico de los materiales.

Pueden realizarse dos tipos diferentes de medidas de reflectancia: (i) directa, midiendo directamente el haz de luz reflejado en el ángulo de reflexión correspondiente (en condiciones de incidencia normal), y (ii) difusa, midiendo la luz que ha sido difundida por la superficie del material en todas las direcciones. La reflectancia de una muestra se expresa como una fracción entre 0 y 1 (porcentaje entre 0 y 100), obtenido en un espectro de reflectancia que representa la reflectividad en función de la longitud de onda. Asimismo, la transmitancia relaciona la intensidad de la luz incidente, a una determinada longitud de onda, y la transmitida al atravesar la muestra, y se expresa en valores porcentuales a través de un espectro de transmitancia en función de la longitud de onda.

La [Figura V.9](#) muestra el equipo de espectrometría de transmisión y reflexión óptica (especular en este caso) que se utiliza en este trabajo para obtener los espectros

de reflectancia (propiedad determinante para la función de capa antirreflejante) y transmitancia (que permite calcular la energía del *gap* de las películas que se obtienen en este trabajo). El equipo es de marca *Filmetrics* modelo F10-RT-UV y cuenta con una fuente de iluminación doble: una lámpara de deuterio para el rango UV y una halógena para la región visible. Esta técnica permite obtener espectros de transmitancia y reflectancia especular para valores de λ en el intervalo de 190 nm a 1100 nm.

Previo a este proceso de caracterización de las muestras se realiza una corrección de fondo y de cero, eliminando de esta forma el probable efecto de las diferencias de intensidad entre el canal de referencia y de medida, así como el ruido del sistema para bajos niveles de irradiancia.



Figura V.9. Imagen del equipo de espectroscopía de transmisión y reflexión óptica que se utiliza en este trabajo.

V.2.3.3. Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL)

Los fenómenos que implican la absorción de energía y la posterior emisión de luz se clasifican, genéricamente, bajo el término de luminiscencia. Básicamente, cuando se produce la absorción de radiación en un material, este adquiere la energía de la radiación

absorbida y los electrones de los átomos del material pasan de su estado básico a un estado excitado (de mayor energía). Hay diferentes posibilidades de regresar al estado fundamental, puede ocurrir que parte de la energía absorbida se disipe a la red cristalina (transiciones no radiativa) y otra parte sea emitida por el material como radiación. La emisión de radiación electromagnética producida por absorción de luz (fotones) cuando el material es iluminado se define como fotoluminiscencia. La longitud de onda de la emisión y su tiempo de decaimiento característico están directamente relacionados con los mecanismos de relajación inherentes al material. La [Figura V.10.](#) muestra un esquema del diagrama de bandas que ilustra los procesos que generan fotoluminiscencia en un material de *gap* directo (a) e indirecto (b).

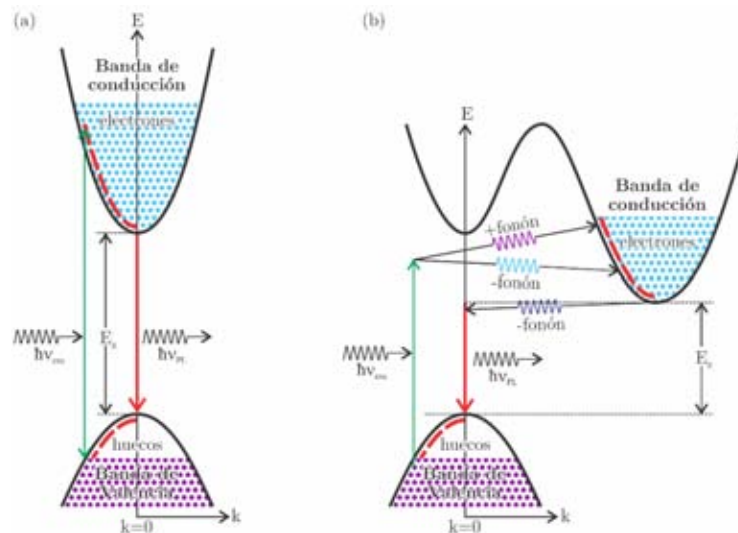


Figura V.10. Esquema del diagrama de bandas que ilustra los procesos que generan PL en un material (a) de *gap* directo y (b) de *gap* indirecto. Los procesos de absorción y emisión de fotones se representan con flechas verticales en el diagrama.

Los fotones que excitan la muestra provienen de una fuente de luz, generalmente de un láser. En la figura, los estados sombreados en la parte inferior de la BC y los estados vacíos en la parte superior de la BV representan los electrones y huecos creados, respectivamente, por la absorción de fotones con energía $h\nu_{exc} > E_g$. La cascada de

transiciones dentro de las bandas de conducción y valencia representa el rápido proceso de termalización ($\sim 10^{-13}$ s) de los portadores excitados a estados de energía más bajos dentro de sus respectivas bandas, mediante la emisión de fonones con una energía y momento determinados que satisfacen las leyes de conservación. Cuando el electrón (hueco) llega a la parte inferior (superior) de la BC (BV) el par electrón-hueco que se crea puede recombinar radiativamente con la consecuente emisión de un fotón, o no radiativamente. Asimismo, el proceso de recombinación de electrones y huecos puede involucrar estados localizados en el *gap* introducidos por defectos y/o la emisión de fonones y electrones Auger.

De esta forma, la eficiencia del proceso de PL queda determinada por la competencia entre los mecanismos de recombinación radiativa y no radiativa. Para un material de *gap* indirecto, como el que nos ocupa en este trabajo, los mecanismos de recombinación radiativa tienen un tiempo de vida relativamente largo ($\sim 10^{-5}$ s - 10^{-3} s) debido a la necesidad de involucrar un fonón para la conservación del momento y la energía. Sin embargo, cuando en el proceso de PL se involucran partículas de tamaño nanométrico, se producen cambios considerables en la eficiencia y el pico de energía de la PL debido al efecto de confinamiento cuántico, donde los portadores de carga están confinados espacialmente. Aunque se ha observado de forma experimental emisión fotoluminiscente en NC-Si amorfos y cristalinos^{146,147}, para un mismo diámetro de NC-Si la energía de emisión es mayor en los NC-Si cristalinos debido a que en los NC-Si amorfos las funciones de onda están más localizadas y por tanto son menos sensibles a los efectos de confinamiento cuántico¹⁴⁸.

Teniendo en cuenta lo anteriormente descrito, la técnica de espectroscopía de fotoluminiscencia es un método sensible y no destructivo utilizado para medir propiedades optoelectrónicas de materiales semiconductores. En este trabajo se utiliza

un equipo experimental que permite realizar mediciones de PL a temperatura ambiente (método convencional) y, además, a bajas temperaturas, en un rango de 10 K a 350 K.

Para la medida de PL convencional la muestra es iluminada por un láser con energía de excitación superior a la energía del *gap* del material que se estudia. Con la ayuda de espejos se dirige el haz de luz hacia la muestra y la luminiscencia se produce a menor energía y en todas direcciones. Una porción de la luz emitida se enfoca mediante un sistema de lentes hacia la entrada de un espectrómetro, que a su salida encuentra un detector (fotomultiplicador) que registra cuánta luz sale de él. Finalmente, dicha cantidad se registra en un ordenador conectado al sistema. El espectro de emisión que se obtiene es una representación gráfica de la intensidad de la luz emitida en función de su longitud de onda.

En nuestro caso se utiliza un espectrómetro *Acton Research, SpectraPro 2500i* y la fuente de excitación es un láser de helio-cadmio (He-Cd) marca *Kimmon Koha Co., Ltd., Centennial, CO, USA*, con $\lambda=325$ nm y una potencia de 18.6 mW. Los espectros de emisión de las películas se obtienen a través del programa SpectraSense. Una representación esquemática del montaje experimental utilizado para la medición de la PL de las películas que se obtienen en este trabajo se muestra en la [Figura V.11](#).

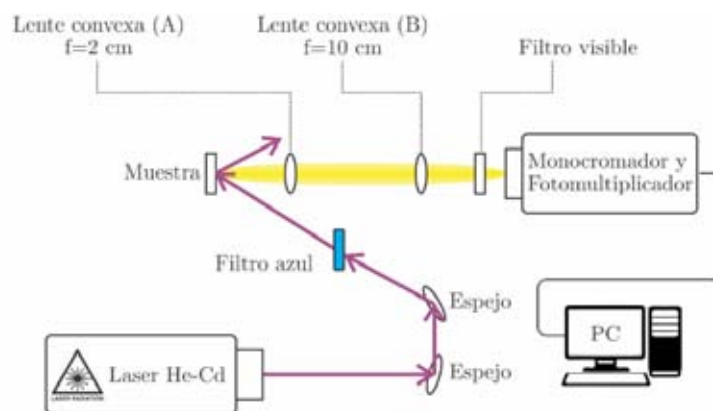


Figura V.11. Representación esquemática del montaje experimental que se utiliza en este trabajo para la medición de PL.

Asimismo, la medición de PL a baja temperatura permite revelar picos espectrales asociados con niveles de impurezas y defectos en el material. Al mismo tiempo, proporciona información sobre los mecanismos de recombinación que se producen en el material, evaluando así la calidad de este mediante la cuantificación de la cantidad de recombinación radiativa (Intensidad de la emisión luminiscente). Los NC-Si cristalinos retienen el carácter de semiconductor indirecto hasta dimensiones más pequeñas que los amorfos. Sin embargo, con la disminución del tamaño de los NC-Si cristalinos aumenta la probabilidad de ocurrencia de la recombinación radiativa directa, debido a la ruptura de la simetría en las funciones de onda al cambiar las dimensiones, lo que provoca la relajación en las reglas de selección y con ello las transiciones directas¹⁴⁹.

Para las mediciones de PL en función de la temperatura se utiliza un sistema que está formado por un refrigerador de ciclo cerrado de helio con el que se puede mantener la temperatura de medición desde 10 K a 350 K, un controlador de temperatura y una cámara de enfriamiento, conectada a una bomba de vacío, donde se encuentra el porta muestras. La [Figura V.12.](#) muestra una imagen del sistema de baja temperatura utilizado en este trabajo.

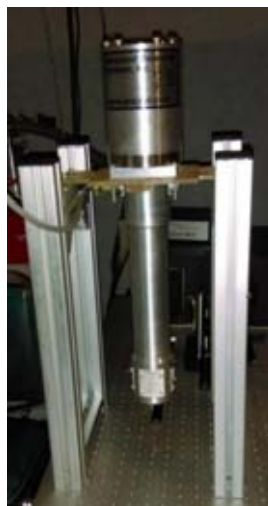


Figura V.12. Imagen del sistema que se utiliza para las medidas de PL en función de la temperatura en este trabajo.

V.2.3.3.1. Fotoluminiscencia resuelta en tiempo (TRPL)

Además de las mediciones de PL convencional y a bajas temperaturas, es recomendable aplicar otro método experimental que proporcione información complementaria al respecto y contribuya al análisis de los resultados. Debido a que existen procesos de recombinación de portadores que ocurren en tiempos que pueden ser del orden de femtosegundos (fs), es necesario utilizar experimentos capaces de registrar estos procesos. La técnica que se utiliza en este trabajo con dicho objetivo es la espectroscopía de vidas medias: fotoluminiscencia resuelta en tiempo (TRPL, por sus siglas en inglés *Time-Resolved Photoluminescence*). Esta técnica proporciona información sobre la dinámica de los portadores de carga y está basada en el estudio del decaimiento de la señal de PL cuando el material es excitado por pulsos láser de muy corta duración. Permite separar diferentes procesos que ocurren en el mismo rango de longitudes de onda pero que responden en tiempos diferentes a la excitación de luz. El esquema de esta técnica es similar al de PL convencional, diferenciándose en las características de tres partes fundamentales: fuente de luz pulsada (láser), sistemas de detección con tiempos de respuesta adecuados a la escala de tiempo en que se trabaja e instrumentos electrónicos especiales que permitan la sincronización de las señales de excitación con los dispositivos de detección de luminiscencia.

Las medidas de TRPL de las películas de (NC-Si)SiN_x/c-Si de la primera serie optimizada que se obtiene en este trabajo fueron realizadas en el Instituto de Física y Química de Estrasburgo, Francia. Se utilizó una fuente de luz láser de fs y una cámara ultrarrápida *Streak* para la detección.

V.2.3.4. Espectroscopía de voltaje superficial (SPS)

El fotovoltaje de superficie (SPV, por sus siglas en inglés *Surface Photovoltage*) se define como el resultado de la redistribución o transferencia de carga que tiene lugar en la superficie o interface de materiales semiconductores al hacer incidir luz sobre ellos. Fue reportado por primera vez, en muestras de Si y germanio (Ge), en el año 1947 por W. H. Brattain y W. Shockley¹⁵⁰. La técnica que permite registrar el SPV al cambiar la energía de la luz incidente se denomina espectroscopía de voltaje superficial (SPS, por sus siglas en inglés *Surface Photovoltage Spectroscopy*). Los primeros reportes del uso de SPS se realizaron sobre localización energética de estados superficiales, desarrollado por C. Gatos *et. al*¹⁵¹ en muestras de sulfuro de cadmio (CdS), óxido de zinc (ZnO) y arsenuro de galio (GaAs). Con esta técnica se puede estudiar el efecto de la pasivación y tratamientos de las superficies, así como determinar la longitud de difusión y el tipo de conductividad del material. Actualmente, es ampliamente utilizada en el estudio y caracterización de superficies y materiales semiconductores volumétricos, así como en la caracterización de heterouniones, diodos laser y celdas solares¹⁵²⁻¹⁵⁴. Entre sus principales ventajas se puede citar que: es una técnica no destructiva, permite registrar una señal eléctrica (a diferencia de las caracterizaciones ópticas donde la señal que proviene de la muestra se ve afectada por la dispersión de la luz incidente) y no es necesario el depósito de contactos metálicos de alta calidad en la muestra a medir. Esto último, la convierte en una técnica de gran importancia para el estudio de materiales semiconductores donde la colocación de contactos óhmicos se hace difícil. Esta técnica permite, además, determinar la energía del *gap* considerando que el espectro de SPV tiene un comportamiento similar al de absorción, por lo cual se puede ajustar la parte lineal del espectro haciendo uso de la expresión siguiente¹⁵⁵,

$$SPV \propto \sqrt{h\nu - E_g} \quad (V.7)$$

Asimismo, estudiar la frontera de un material (sea una superficie “libre” o la interface entre dos capas de un mismo material o de una estructura multicapas) es de significativa importancia debido a que las propiedades físicas de este pueden cambiar de forma brusca al pasar de un medio a otro. En la frontera de un material se rompe la simetría de la estructura de este en la dirección perpendicular a la superficie. Dicha ruptura provoca el reordenamiento de las capas atómicas más externas, donde los átomos que la forman tienden a desplazarse hacia posiciones de equilibrio (mínima energía), dando lugar a la aparición de estados superficiales discretos dentro del *gap* o una capa doble de carga, donde los portadores de carga quedan “atrapados”. La creación de estados superficiales localizados genera una transferencia de carga entre el volumen y la superficie del material y se establece así un equilibrio entre ambos. Esto provoca que la concentración de portadores libres en la vecindad de la superficie se desvíe de su valor de equilibrio en el volumen y se induce entonces una región de carga espacial no neutra (SCR, por sus siglas en inglés *Surface Space Charge Region*), un campo eléctrico asociado y una caída de potencial a través de esta región.

V.2.3.4.1. Voltaje superficial

Para muestras volumétricas y uniformes, en la superficie de un material semiconductor se pueden describir tres diferentes estados:

- (i) Acumulación, donde la concentración de portadores mayoritarios en la superficie es mayor que en el volumen.

- (ii) Empobrecimiento, donde la concentración de portadores mayoritarios en la superficie es menor que su valor en el equilibrio y mayor que la de los portadores minoritarios en la superficie.
- (iii) Inversión, donde la concentración de portadores mayoritarios en la superficie es menor que la de los portadores minoritarios en ella.

La [Figura V.13.](#)¹⁵⁶ muestra un esquema simplificado de bandas de energía en un semiconductor tipo n con una superficie empobrecida de electrones. Los niveles de energía de los estados superficiales se representan por debajo de la BC, donde son atrapados parte de los electrones libres que estaban esta banda, se genera una carga superficial negativa ($-Q_s$) y queda una capa “pre-superficial” con carga positiva ($+Q_s$). Se origina entonces un campo eléctrico orientado hacia la superficie que provoca que los electrones sean repelidos por esta y los huecos atraídos hacia ella, dando lugar a una región de carga espacial, de ancho X_d , hacia el interior del material semiconductor.

Es conocido que la concentración de portadores en un semiconductor tipo n se puede formular según la expresión,

$$n = N_C e^{\left(\frac{-E_F - E_C}{kT}\right)} \quad (V.8)$$

donde N_C es la densidad de estados en la BC, E_F es la energía del nivel de Fermi, E_C es la energía de la BC, k la constante de Boltzman y T la temperatura. Como se puede observar de la [Figura V.14.](#), cerca de la superficie la separación entre E_F y E_C es mayor, lo cual indica, según la expresión anterior, la disminución de la concentración de portadores en esa región. La disminución de la concentración de electrones en la superficie modifica la estructura de bandas, curvándose (en este caso de

empobrecimiento) hacia arriba. De esta forma, la BC en la superficie se separa más del nivel de Fermi (E_F) que en el volumen. Si se define la magnitud que se curvan las bandas en la superficie como eV_s , entonces V_s sería el valor del voltaje superficial.

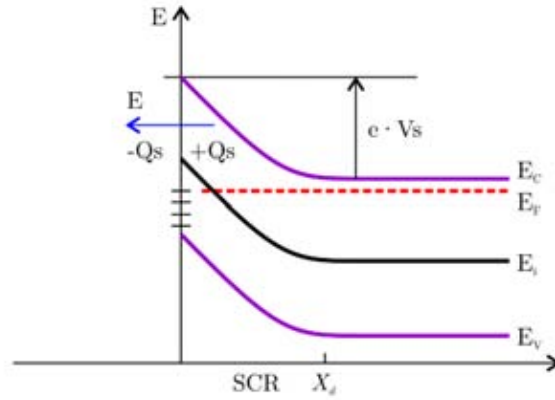


Figura V.13. Esquema simplificado de bandas de energía en un material semiconductor tipo n con superficie empobrecida. E_F representa la energía del nivel de Fermi. Adaptada de¹⁵⁶.

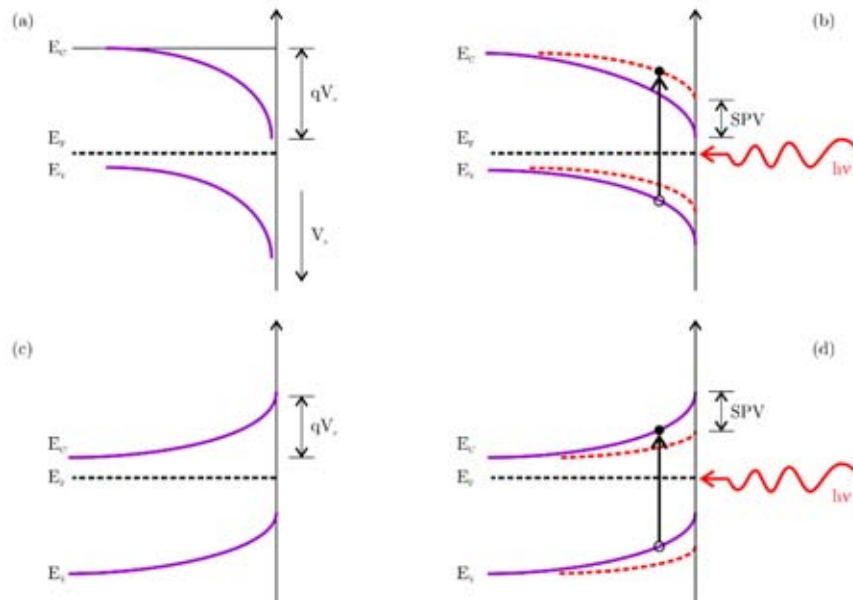


Figura V.14. Representación del diagrama de bandas de un semiconductor (a) tipo p y (c) tipo n cerca de la superficie en oscuridad, (b) tipo p y (d) tipo n cerca de la superficie bajo iluminación. Adaptada de¹⁵⁷.

Como se mencionó anteriormente, el SPV se genera al iluminar el material debido al cambio en la concentración de portadores y de esta forma se define como la diferencia entre el potencial de la superficie iluminada $V_s(I)$ y el potencial de la superficie en oscuridad $V_s(O)$ ¹⁵⁷. La [Figura V.14.](#) muestra el efecto de la iluminación sobre la estructura de bandas de un semiconductor tipo n y uno tipo p.

El mecanismo de generación del fotovoltaje superficial depende, en gran medida, de la energía del fotón incidente y la energía del *gap* del material que se estudia. La [Figura V 15.\(a\)](#) muestra el mecanismo principal en la generación del SPV cuando se ilumina una muestra con fotones de energía mayor que la energía del *gap* del material ($h\nu > E_g$). En este caso, es muy alta la probabilidad de absorción banda-banda y de esta forma el potencial de la superficie cambia solo por la generación de pares electrón-hueco y los electrones fotogenerados son barridos hacia el interior del semiconductor debido al campo eléctrico. Esto provoca una disminución del número de electrones atrapados en la superficie, la cual se hace menos negativa (disminuye $-Q_s$) siendo así menor la curvatura de las bandas. En la [Figura V.15.\(b\)](#) se representan otros dos mecanismos posibles para la generación del SPV si $h\nu > E_g$. En este caso, los electrones o huecos fotogenerados pueden ser atrapados por defectos en la superficie, siendo E_t la energía de los niveles superficiales. La superficie recibe una carga efectiva que modifica el potencial, lo que provoca un aumento de la curvatura de la banda para los electrones en el caso (i) debido al aumento de la carga negativa en la superficie. En el caso (ii) disminuye la curvatura de las bandas debido a la disminución de la carga negativa en la superficie. En estos casos, la absorción banda-banda tiene una probabilidad mucho mayor que la de la absorción trampa-trampa, siendo así esta última despreciable.

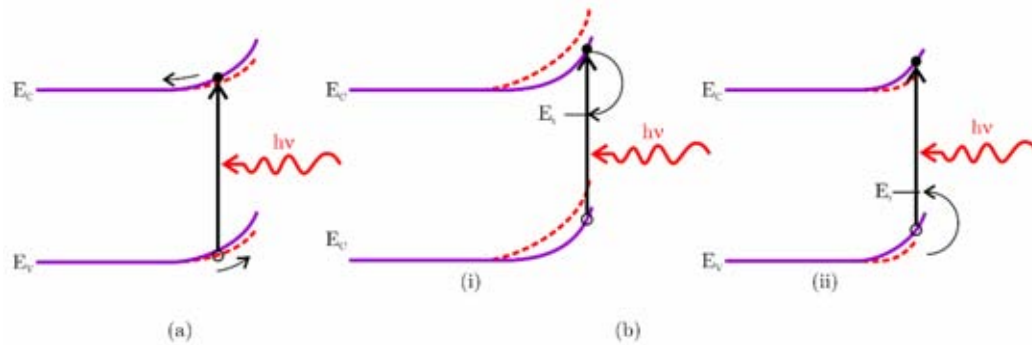


Figura V.15. Esquema simplificado del diagrama de bandas de energía de un semiconductor tipo n con una superficie empobrecida en condiciones de (a) iluminación con fotones de energía mayor a la energía del gap del material y (b) iluminado con fotones de energía mayor a la energía del gap del material con trampa selectiva de (i) electrones y (ii) huecos. Adaptada de¹⁵⁶.

La [Figura V.16](#) muestra el mecanismo más frecuente en la generación del SPV, cuando un material semiconductor, en este caso tipo n, es iluminado con fotones de energía menor a la energía del *gap* del material ($h\nu < E_g$). No pueden ocurrir entonces transiciones banda-banda pero si se pueden excitar portadores atrapados en los estados de defectos superficiales, lo que provoca un cambio en el potencial. Para el caso (i) los fotones incidentes con energías $h\nu > E_c - E_t$ producen transiciones de electrones que se encuentran en un estado superficial con energía E_t hacia la BC, donde son arrastrados por el campo eléctrico de la SCR hacia el interior del semiconductor y genera la disminución de la carga superficial negativa y la curvatura de las bandas. Se puede decir entonces, en este caso, que la región de carga espacial se vuelve “menos empobrecida”. Para el caso (ii) fotones con energía $h\nu > E_t - E_v$ pueden provocar transiciones de electrones de la BV a un estado superficial con energía E_t mayor que E_v , lo que aumenta la carga negativa en la superficie y la curvatura de las bandas debido al mayor empobrecimiento de la SCR.

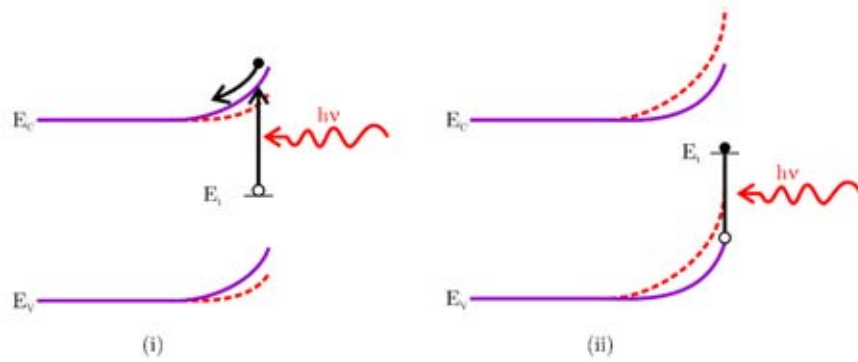


Figura V.16. Esquema simplificado del diagrama de bandas de energía en un semiconductor tipo n con una superficie empobrecida e iluminada con fotones de energía menor que la energía del gap del material, con excitación desde trampa para (i) electrones y (ii) huecos. Adaptada de¹⁵⁶.

En ambas figuras, [V.15.](#) y [V.16.](#), se representan las bandas de conducción y valencia con líneas continuas en condiciones de oscuridad y con líneas discontinuas bajo iluminación. Asimismo, las flechas verticales indican la generación de portadores libres y las flechas curvas portadores que son atrapados por estados superficiales.

V.2.3.4.1.1 Voltaje superficial en la interface

En el caso de películas delgadas, particularmente cuando se juntan más de una, hay que tener en cuenta las diferentes fronteras que se forman. Si consideramos una película semiconductor sintetizada sobre un sustrato de material semiconductor con diferente energía del *gap*, se forma una estructura con dos regiones de carga espacial: una en la interface, entre el sustrato y la película, y otra en la superficie “libre”. La absorción óptica que se produce en cualquier región no neutra dentro de la muestra (banda-banda o defecto-banda) puede contribuir a la señal del SPV detectada. Lo anterior, se debe a que el potencial de la superficie libre está relacionado con cualquier región iluminada,

sin tener en cuenta la profundidad ya que las bandas de energía están conectadas en serie¹⁵⁶. De esta forma, la sensibilidad de las mediciones del SPV en una región determinada de la muestra está limitada solo por la longitud de absorción de los fotones, es decir, por la posibilidad de generar exceso de portadores libres en la zona de interés¹⁵⁵. El SPV se produce entonces por los cambios en la curvatura de las bandas, sea en la SCR de la superficie o de una interface. En algunos casos predomina el SPV relacionado con la superficie y en otros el relacionado con la interface, a partir de las cuales, con un diseño e interpretación adecuada de la medición de SPV, se puede obtener información sobre las interfaces y el volumen del material que se estudia, así como de las propiedades de la superficie¹⁵⁸.

Las mediciones del SPV realizadas a las muestras que se obtienen en este trabajo se hicieron en la Facultad de Física de la Universidad de La Habana, Cuba. La [Figura V.17.](#) muestra un esquema y una foto del sistema de medición utilizado que consta de: una fuente de luz (lámpara halógena de tungsteno de 50 W de potencia), un monocromador MDP-23 JIOMO, un chopper, un amplificador *lock-in* y un soporte para las muestras, fabricado para este tipo de medición.

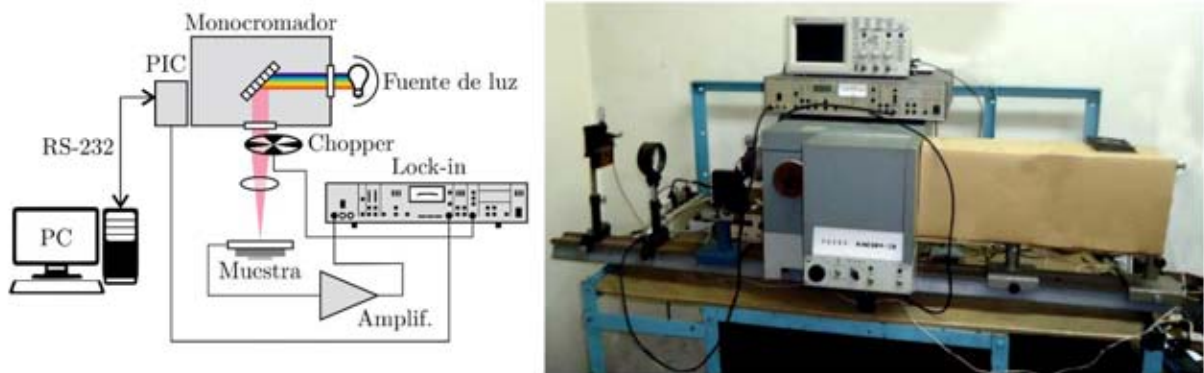


Figura V.17. Representación esquemática e imagen del equipo que se utiliza para las mediciones del SPV de las películas obtenidas en este trabajo.

La luz policromática incidente (proveniente de la lámpara) se enfoca a la rendija del monocromador donde el haz se dirige y colima por espejos hasta la red de difracción y se obtiene a la salida un haz de luz monocromática. Este haz es modulado por un *chopper* y enfocado sobre la muestra, donde la variación del voltaje en la superficie es pre-amplificada para llegar al *lock-in*. Los valores de las longitudes de onda y de voltaje correspondientes del *lock-in* son enviados al ordenador mediante un microcontrolador PIC, colocado en el interior del monocromador. El programa utilizado para configurar la medición es el *LabView*, a partir de introducir el intervalo de longitudes de onda a medir, el paso de barrido y el tipo de medición.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describen y discuten los resultados experimentales que resultan de la síntesis y las diferentes caracterizaciones que se realizan a las películas de (NC-Si)SiN_x/c-Si,SiO₂ y pm-Si/c-Si,SiO₂ intrínseco, así como a la estructura de bicapa (NC-Si)SiN_x/pm-Si/c-Si,SiO₂.

En la [sección VI.1.](#) se presentan los resultados que demuestran la formación *in situ* de NC-Si embebidos en una matriz de SiN_x, a partir del uso de SiH₂Cl₂ como precursor de Si por la técnica de PECVD. Para ello, se realiza el análisis de la influencia de las condiciones de depósito, particularmente la variación de las tasas de flujo másico NH₃/SiH₂Cl₂, sobre la estequiometría de las películas; lo cual permite dividir su clasificación en muestras “ricas en Si y N”. Además, se propone una explicación del probable mecanismo responsable de la formación de los NC-Si en la matriz de SiN_x a partir del uso de SiH₂Cl₂, teniendo en cuenta los resultados de la caracterización química y microestructural de las películas y los cálculos teóricos que se realizan con este fin³².

En la [sección VI.2.](#) se muestran y discuten los resultados que se obtienen a partir de la caracterización óptica que se realiza a las películas de (NC-Si)SiN_x/c-Si,SiO₂ para su uso como capa convertidora de frecuencia, antirreflejante y pasivante a la vez. Se analiza, en función de la estequiometría de las películas, la influencia de las condiciones de depósito en las propiedades ópticas de las películas.

En la [sección VI.3.](#) se exponen las condiciones de depósito para la síntesis de las películas de pm-Si/c-Si,SiO₂ y los resultados de su caracterización óptica, para su uso como capa ventana de una celda PV.

Finalmente, en la [sección VI.4.](#) se presentan las condiciones de depósito para la síntesis de la estructura de bicapa (NC-Si)SiN_x/pm-Si/c-Si,SiO₂ y se discuten los

resultados que se obtienen a partir de las caracterizaciones óptica, química y microestructural realizadas a la estructura de bicapa, comparándolos con los obtenidos para las capas por separado.

VI.1 FORMACIÓN *IN SITU*, POR PECVD, DE NC-Si EN UNA MATRIZ DE SiN_x A PARTIR DEL USO DE SiH_2Cl_2 COMO PRECURSOR DE Si.

Como se ha mencionado, las propiedades asociadas al confinamiento cuántico en NC-Si tienen una dependencia directa con el tamaño, la distribución de tamaños, la estructura y la densidad de los nanocúmulos en la película que se obtiene. Para alcanzar las propiedades que se proponen en esta investigación es necesario controlar, a partir de las condiciones de depósito, el proceso de formación de los NC-Si. En trabajos previos de nuestro grupo de trabajo, se demuestra que el uso de halogenuros de silicio como gases precursores de Si en el proceso de PECVD permite controlar la distribución de tamaños y la densidad de los nanocúmulos¹⁵⁹⁻¹⁶¹. Sin embargo, hasta la fecha, las primeras etapas de nucleación y crecimiento de los NC-Si han sido poco estudiadas. Los estudios teóricos reportados al respecto se centran en la descripción del crecimiento de una película delgada de SiN_x estequiométrica, sin hacer mención a la posible generación de defectos no estequiométrico que puede promover la presencia de enlaces del tipo Si-Si^{31,125,126}. Además, estos reportes estudian el crecimiento de los NC por el proceso de CVD convencional, donde se tiene mayor control de las reacciones químicas que ocurren en la fase gaseosa ya que se producen en condiciones de equilibrio termodinámico.

En nuestro grupo de trabajo se ha obtenido de forma experimental por PECVD, a partir de las diferentes caracterizaciones realizadas, la evidencia de que el crecimiento de NC-Si sobre diferentes superficies se produce en forma de islas que crecen con el

aumento del tiempo de depósito; en el caso del sustrato de c-Si los NC-Si crecen preferencialmente en la dirección de la superficie. Igualmente, se ha demostrado que variar la presión en la cámara, la dilución de hidrógeno y el tiempo de depósito genera diferencias significativas en la forma, tamaño y densidad de los NC-Si¹⁶². Estos resultados son considerados para optimizar las condiciones de depósito que se utilizan para la síntesis de las películas que se obtienen en este trabajo.

En esta sección, a través de la caracterización química de las muestras, complementando los resultados de las técnicas de FTIR y RBS, se determina la estequiometría de las películas que se obtienen en este trabajo a partir de los porcentajes atómicos de los elementos presente en las películas (Si, N, Cl y H_{at}). Lo anterior, permite clasificar las películas como “ricas en Si” o “ricas en N” y comparar la distribución de tamaños y densidad de los NC-Si en función del medio donde se generan. La caracterización microestructural por TEM de las películas, particularmente las que se encuentran en los extremos de la estequiometría, muestra la presencia de los NC-Si y proporciona información fundamental para el análisis del mecanismo de formación de los NC-Si en SiN_x, así como de su estructura, respaldado por los resultados de los cálculos teóricos que se realizan.

Además, se describe el probable mecanismo de formación y crecimiento de los NC-Si en la película de SiN_x y se evalúa la influencia de la variación de las tasas de flujo de NH₃/SiH₂Cl₂ en la generación *in situ* de los NC-Si. Considerando que la síntesis de las películas que se obtienen en este trabajo se realiza a partir de un proceso de PECVD, donde se involucra un plasma y por ello las reacciones químicas que se producen se ven afectadas por la energía adicional que este proporciona al sistema, los probables mecanismos de formación de NC-Si que se plantean se describen como “probabilidades de reacción”.

Es importante destacar que para la optimización de la película de (NC-Si)SiN_x/c-Si que tiene las propiedades necesarias para cumplir la función de capa convertidora de frecuencia, antireflejante y pasivante a la vez, fue necesario realizar la síntesis de un conjunto considerable de muestras para su posterior caracterización; a partir de las cuales se logra el control de los parámetros de depósito necesarios para la estabilidad y repetitividad de las películas. Inicialmente, teniendo en cuenta los resultados anteriores obtenidos en nuestro grupo de trabajo, se optimizaron las condiciones de depósito en una serie de 7 depósitos, cada uno con diferentes relaciones de los gases precursores y reactantes. Después de optimizadas las condiciones de depósito, a partir de las caracterizaciones realizadas, fue necesario realizar adecuaciones al equipo de PECVD que demandó tiempo y modificaciones para su nueva puesta en marcha, lo que generó cambios en las condiciones de depósito ya obtenidas. Es por ello que, posterior a las transformaciones realizadas al equipo, se hizo entonces una segunda serie de 30 depósitos para optimizar nuevamente, sobre la base de los resultados anteriores, las condiciones para la síntesis de las película de (NC-Si)SiN_x/c-Si.

Para la síntesis de la primera serie de películas de (NC-Si)SiN_x/c-Si optimizadas, los flujos de SiH₂Cl₂, Ar y H₂ se mantienen constante en 7.5 sccm (por sus siglas en inglés, *standard cubic centimeters per minute*), 50 sccm y 40 sccm, respectivamente. La razón de flujo NH₃/SiH₂Cl₂ se varió como se muestra en la [Tabla VI.1](#). En todos los casos, la T_s, la presión de trabajo (p_w), la potencia de RF (P) y el tiempo de depósito (t_d) se mantuvieron constante a 200 °C, 500 mTorr, 30 W y 30 min, respectivamente.

MUESTRAS	Flujo de NH ₃ (sccm)	Relación de flujo (R) NH ₃ /SiH ₂ Cl ₂
	1	7.5
Ricas en Si	2	10
	3	15
Ricas en N	4	20
	5	5
	6	25
	7	30

Tabla VI.1. Valores de los parámetros de depósito relacionados con el flujo de los gases precursores para la obtención de las muestras de la primera serie correspondientes a la película de (NC-Si)SiN_x/c-Si.

La [Tabla VI.2.](#) muestra las condiciones de depósito optimizadas relativas a los flujos de los gases precursores y el tiempo de depósito de las películas de (NC-Si)SiN_x/c-Si, correspondientes a las muestras representativas de la segunda serie. Estas condiciones son las que se utilizan para la síntesis de la capa de (NC-Si)SiN_x en la estructura de bicapa (se describe en la [sección VI.3.](#)). Los flujos de H₂ y Ar se mantienen constante en 20 sccm y 40 sccm, respectivamente. La T_s, la p_w y la P y se mantuvieron constante a 150 °C, 250 mTorr y 50 W, respectivamente.

MUESTRAS	Flujo SiH ₂ Cl ₂ (sccm)	Flujo NH ₃ (sccm)	Tiempo de depósito
Ricas en Si	8	7.5	4 (min)
	9	10	2 (min) y 55 (s)

Tabla VI.2. Valores de flujos de los gases precursores y tiempo de depósito de las películas de (NC-Si)SiN_x/c-Si optimizadas, correspondientes a la segunda serie de depósitos.

VI.1.1. Resultados y discusión de la caracterización química de las películas delgadas de (NC-Si)SiN_x/c-Si obtenidas.

VI.1.1.1 FTIR

Como se describió en la [sección V.1.](#), la mayoría de los grupos de investigación en esta área del conocimiento utilizan el SiH₄ como precursor de Si para la obtención de películas delgadas de SiN_x con NC-Si embebidos. Teniendo en cuenta las ventajas que supone el uso de un precursor clorado en la síntesis de estas películas (descrito en la [sección V.1.](#)), es también necesario considerar los inconvenientes que puede generar este tipo de precursores en la estabilidad química de las películas, específicamente la reactividad del Cl cuando se expone al ambiente (descrito en la [sección V.2.1.1.](#)).

Realizando un análisis cualitativo de los espectros de FTIR de las películas de (NC-Si)SiN_x/c-Si que se obtienen en este trabajo, se determinan los enlaces presentes en las películas. La [Figura VI.1.\(a\)](#) muestra los espectros de FTIR correspondientes a las películas 1 y 4, *as-grown*, siendo estas las más ricas en Si (película con la fracción atómica de Cl más alta – [sección VI.1.1.2.](#)–) y N (ver [sección VI.1.1.3.](#)), respectivamente. La [Figura VI.1.\(b\)](#) presenta los espectros de FTIR de las muestras 8 y 9, *as grown*.

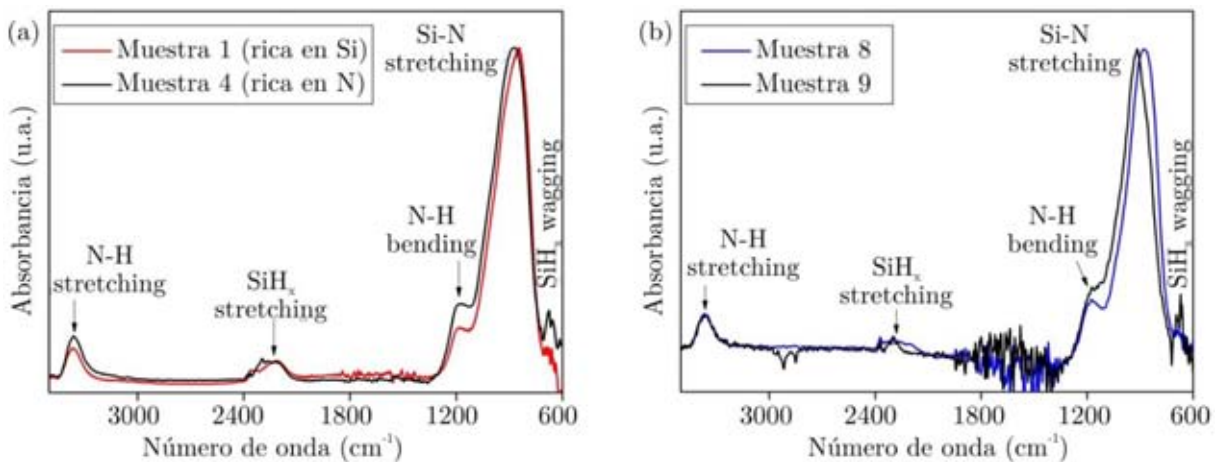


Figura VI.1. Espectros de FTIR *as grown* de las muestras (a) 1 (rica en Si) y 4 (rica en N) y (b) 8 y 9, representativos de las películas de (NC-Si)SiN_x/c-Si que se obtienen en este trabajo.

Como se puede observar de la [Figura VI.1.](#) y la [Figura VI.2.](#), los espectros presentan una fuerte banda de absorción que corresponde al modo de vibración de estiramiento del enlace Si-N alrededor de 860 cm^{-1} y que conforma la mayor parte de la película. Igualmente, se ve que el hidrógeno está unido principalmente con especies de N y Si correspondientes al modo de vibración de doblamiento (estiramiento) del enlace N-H situado en torno a 1180 cm^{-1} (3360 cm^{-1}) y al modo de vibración de estiramiento del enlace Si-H cerca de 2200 cm^{-1} . Es difícil observar el modo de vibración del enlace Si-Si (470 cm^{-1}) debido a que en esta zona se encuentra el límite de sensibilidad del detector utilizado. La asignación de las bandas se realizó basado en los valores que se reportan en la [Tabla V.1.](#) de la [sección V.2.1.1.](#) de este trabajo. En ambas figuras se puede observar la resistencia de las películas, inmediatamente después del depósito, al proceso de oxidación debido a que no se aprecia la banda correspondiente al modo de vibración de estiramiento del enlace Si-O en el rango de 1050 cm^{-1} a 1070 cm^{-1} . Para el análisis de la estabilidad química en el tiempo de las películas que se obtienen en este trabajo, se realiza el monitoreo del estado de oxidación de cada película en periodos de tiempo diferentes. Los espectros de FTIR que muestran estos resultados se presentan en la [Figura VI.2.](#)

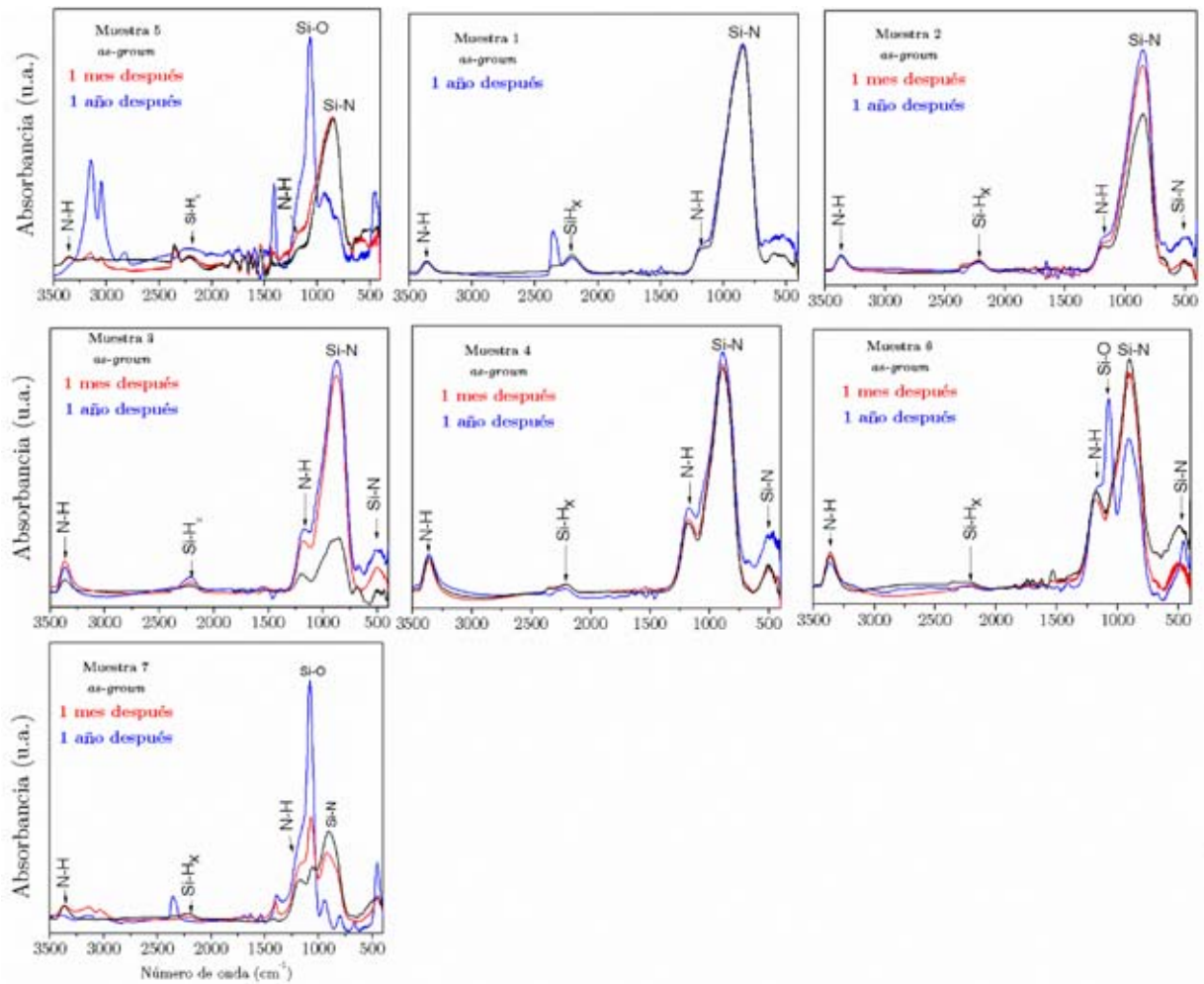


Figura VI.2. Representación de la evolución en el tiempo de los espectros de FTIR de las películas de $(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{c-Si}$. Los espectros de las muestras 1 a la 4 son representativos de las películas que se obtienen.

Como se observa en la [Figura VI.2](#), las muestras 5, 6 y 7, correspondientes a la primera serie, depositadas con 5 sccm, 25 sccm y 30 sccm de NH_3 , respectivamente, exhiben una degradación inmediata y progresiva, convirtiéndose finalmente en óxido de silicio. Estas películas, debido a la oxidación que presentaron, no se consideran en las caracterizaciones subsiguientes ya que su composición química no es comparable.

Los resultados que se obtienen por RBS (que se analizan más adelante) de la composición elemental de las muestras 1 a la 4, 8 y 9, confirman la estabilidad y resistencia a los procesos de oxidación de las películas obtenidas.

La [Figura VI.3.](#) muestra la densidad de los enlaces relacionados con hidrógeno en las películas (Si-H y N-H) como función del flujo de NH_3 , la cual se calcula a partir de los espectros de FTIR que se obtienen, utilizando la [expresión V.1.](#) Haciendo uso de estos valores se calcula la fracción de hidrógeno presente en las películas mediante la [expresión V.2.](#) y los valores resultantes se presentan en la [Tabla VI.3.](#) Dichos valores se utilizan para la determinación, por RBS, del perfil de composición elemental de las películas. Los valores del espesor de las películas (necesario para el cálculo de la densidad de enlace) obtenidos por elipsometría de nulidad y validados por perfilometría se muestran en la [Tabla VI.3.](#)

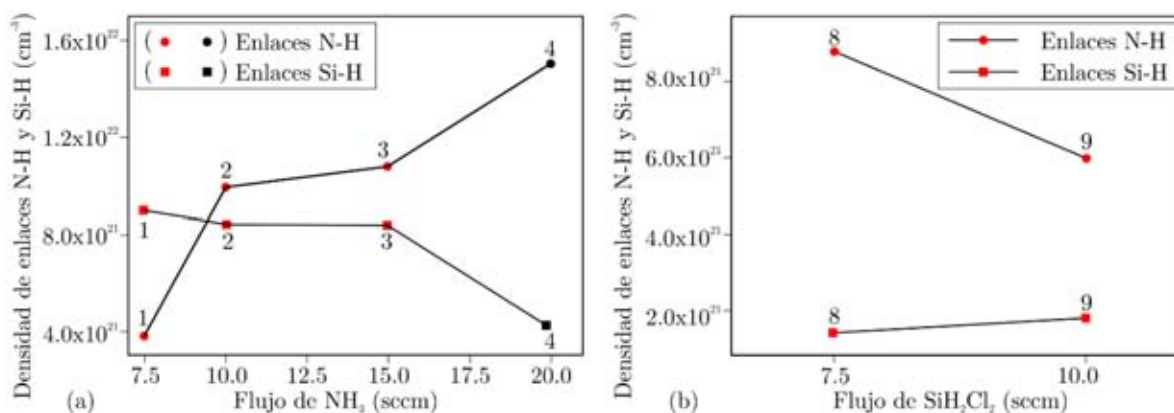


Figura VI.3. Densidad de enlaces relacionados con hidrógeno (N-H y Si-H) como función del flujo de NH_3 en las muestras (a) 1 a la 4 y (b) 8 y 9 obtenidas en este trabajo, correspondientes a la película de $(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{c-Si}$.

Muestra	Densidad de enlaces			Fracción H _{at}	Espesor (nm)	
	[N-H]	[Si-H]	[Si-N]			
Ricas en Si	1	3.78x10 ²¹	8.98x10 ²¹	3.82x10 ²²	0.250	335.0±27.6
	2	9.93x10 ²¹	8.41x10 ²¹	5.55x10 ²²	0.249	320.4±10.8
	3	1.08x10 ²²	8.40x10 ²¹	5.87x10 ²²	0.246	537.0±0.7
Ricas en N	4	1.50x10 ²²	4.22x10 ²¹	5.97x10 ²²	0.243	538.0±3.6
Ricas en Si	9	5.95x10 ²¹	1.92x10 ²¹	3.23x10 ²²	0.196	74.6±0.2
	8	8.67x10 ²¹	1.56x10 ²¹	3.49x10 ²²	0.108	89.8±1.2

Tabla VI.3. Valores de la densidad de enlaces N-H, Si-H y Si-N calculados a partir de la [expresión V.1](#), de la fracción de H_{at} presente en las películas que se obtienen en este trabajo y el espesor de estas.

VI.1.1.2. RBS

Esta técnica se emplea para determinar el perfil de composición elemental de las películas. La [Figura VI.4](#) ilustra los espectros característicos de RBS, *as grown*, de las muestras 1 (rica en Si) y 4 (rica en N), representativos de las películas de (NC-Si)/SiN_x/c-Si que se obtienen en este trabajo. También, se muestran los resultados de la simulación que se realiza haciendo uso del programa SIMNRA. Para la simulación se tiene en cuenta la fracción de H_{at} calculada (ver [Tabla VI.3](#).) a partir de los espectros de FTIR de las muestras correspondientes. La fracción atómica de los elementos presentes en las películas se listan en la [Tabla VI.4](#). En la figura se puede ver el buen ajuste de la simulación a la curva que representa los datos experimentales, respaldado por los valores de χ^2 (*chi* cuadrado) que se obtienen en cada caso ($\chi^2=1.7$ para la muestra 1 y $\chi^2=5.1$ para la muestra 4). El factor de χ^2 se calcula a partir del ajuste que realiza el programa SIMNRA entre los valores experimentales y la simulación teórica de estos, haciendo uso de la siguiente expresión,

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(N_{exp}(i) - N_{sim}(i))^2}{\sigma_i^2} \quad (VI.1)$$

donde $N_{exp}(i)$ es el número de cuentas en el canal i del espectro experimental, $N_{sim}(i)$ es el número de cuentas del canal i del espectro simulado y σ_i el error estadístico. Después de calcular los valores, el programa *SIMNRA* minimiza el valor de χ^2 .

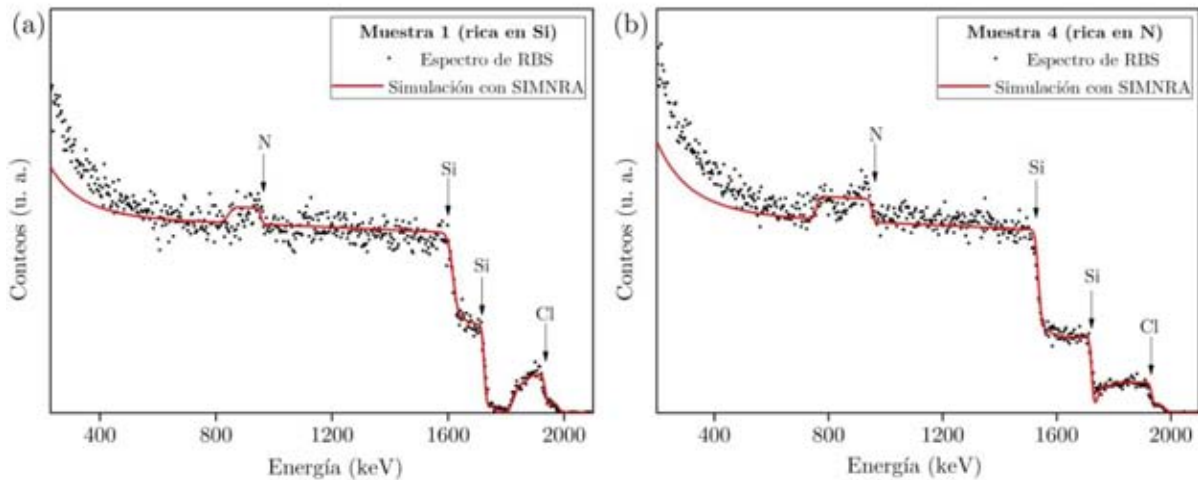


Figura VI.4. Espectros de RBS y simulación obtenida con el programa *SIMNRA*, correspondientes a las muestras, as-grown, (a) 1 (rica en Si) y (b) 4 (rica en N), representativas de las películas de $(NC-Si)SiN_x/c-Si$ que se obtienen en este trabajo. Las flechas indican la posición de cada elemento presente en la película.

Como se puede observar en la [Figura VI.4](#), la muestra 1 (rica en Si) presenta mayor contenido de Cl incorporado en la película (ver valores en la [Tabla VI.4](#)), comparado con la muestra 4 (rica en N). Este resultado (que se explica más adelante) se relaciona directamente con las condiciones de depósito en cada caso.

Teniendo en cuenta que la caracterización por RBS de las películas se llevó a cabo, como se describió en la [sección V.2.1.2](#), a la energía de resonancia del oxígeno para lograr una alta sensibilidad en su medición, se puede notar la ausencia de oxígeno en

los espectros obtenidos; particularmente, en la película con mayor contenido de Cl (muestra 1), lo cual confirma los resultados que se obtienen a partir de FTIR (presentados en la [Figura VI.1.](#)) sobre la resistencia a la oxidación y con ello la estabilidad química de las películas.

Muestra	Fracción Atómica				Parámetro Estequiométrico $x = ([N]/[Si])$	
	Si (%)	N (%)	Cl (%)	H (%)		
Rica en Si	1	35.0	30.0	10.0	25.0	0.86
	2	32.5	35.2	7.5	24.9	1.08
	3	32.0	35.9	7.5	24.6	1.12
Rica en N	4	28.0	40.2	7.5	24.3	1.44
Rica en Si	9	39.0	37.4	4.0	19.6	0.96
	8	42.2	44.0	3.0	10.8	1.04

Tabla VI.4. Valores de la fracción atómica de los elementos Si, N y Cl (obtenidos por RBS) y H (obtenidos a partir de los espectros de FTIR de las películas) presentes en las películas de (NC-Si)SiN_x/c-Si y del parámetro estequiométrico correspondiente.

VI.1.1.3. Estequiometría

A partir de los resultados obtenidos de las caracterizaciones por FTIR y RBS se determina la estequiometría, " $x = \frac{N}{Si}$ ", de las películas de (NC-Si)SiN_x/c-Si que se obtienen en este trabajo. Teniendo en cuenta que el valor de x para una película estequiométrica de nitruro de silicio (Si₃N₄) es 1.33, se realiza la clasificación de las películas en, "ricas en Si" (SiN _{$x < 1.33$}) y "ricas en N" (SiN _{$x > 1.33$}). La [Figura VI.5.](#) muestra, gráficamente, el parámetro estequiométrico de las películas como función del flujo de NH₃, determinado a partir de las fracciones atómicas obtenidas por RBS. Como se puede observar, las muestras de la 1 a la 3, 8 y 9 se consideran ricas en Si y la muestra 4 rica en N. Los valores de x para cada muestra se presentan en la [Tabla VI.4.](#)

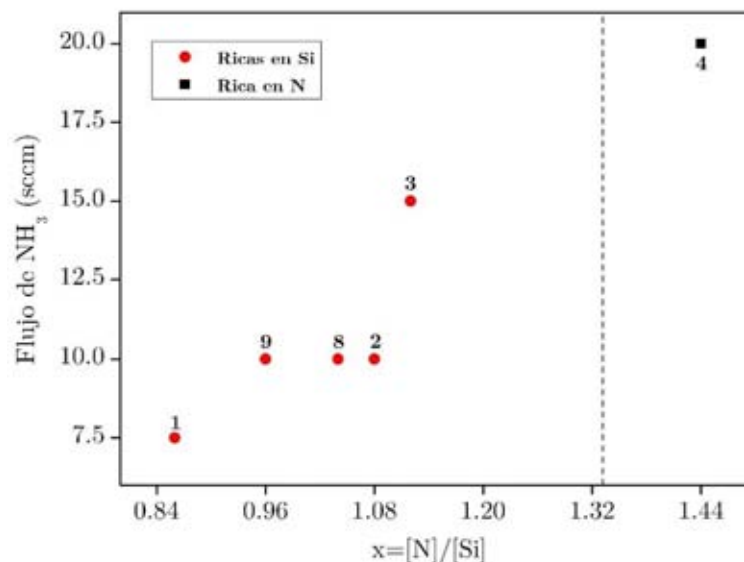


Figura VI.5. Representación gráfica de la estequiometría como función del flujo de amoníaco de las películas de (NC-Si)SiN_x/c-Si que se obtienen en este trabajo.

VI.1.2. Resultados y discusión del probable mecanismo de formación de los NC-Si en películas delgadas de SiN_x.

Con el objetivo de respaldar los resultados experimentales que se derivan de esta investigación y de anteriores desarrolladas en nuestro grupo de trabajo, se realizan cálculos teóricos a partir de un modelo computacional (ver [Anexo 2](#)) que permite simular las reacciones químicas más probables para la formación de NC-Si embebidos en una película de nitruro de silicio rica en Si y en N* Los cálculos se fundamentan en el conjunto de estudios teóricos reportados al respecto¹⁶³⁻¹⁶⁸ y en los resultados experimentales previos del proceso de crecimiento de películas de (NC-Si)SiN_x/c-Si a partir del uso de SiH₂Cl₂ por PECVD, definidos de forma general y cualitativa a partir de la adsorción de especies en fase gaseosa como se describe a continuación¹⁶².

* Los cálculos teóricos realizados para este trabajo se detallan, a partir de un análisis químico de las reacciones involucradas en los procesos de formación de los NC-Si, en la referencia 95.

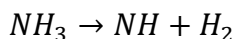
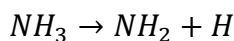
Las especies que se adsorben en fase gaseosa difunden a través de la superficie del sustrato uniéndose entre sí para formar cúmulos (fase de nucleación) que subsiguientemente crecen y forman islas, compuestas por la unión de cúmulos adyacentes o por la generación de más radicales en fase gaseosa. Finalmente, las islas se unen (coalescencia) y crean la película. Si este fenómeno de la coalescencia se produce uniformemente sobre toda la superficie del sustrato, se genera un crecimiento tipo epitaxial (Frank Van Der Merwe) a partir de la adición sucesiva de monocapas bidimensionales. Se puede concluir entonces, que una probable explicación a los diferentes tipos de nucleación y crecimiento de los NC-Si (derivado de las diferentes caracterizaciones) se origina por tres condiciones principales: la química que introduce el uso de un precursor clorado, la densidad de centros de nucleación que se crean, principalmente, por la interacción del H_{at} con la superficie y las reacciones sobre este producto de la afinidad química de las especies en fase gaseosa con la zona de crecimiento, a una temperatura dada.

Considerando los resultados experimentales obtenidos en este trabajo y para los cálculos teóricos que se realizan, asumimos un crecimiento de tipo “semi-epitaxial” sobre el sustrato de c-Si. Además, se considera que la adsorción y movilidad de las especies en fase gaseosa sobre el sustrato fueron muy similares, debido a que las muestras correspondientes a cada película se sintetizaron a la misma temperatura.

Para describir las probables rutas de reacción que llevan a la formación de los NC-Si en una matriz de SiN_x , es necesario conocer el papel que desempeña el H_{at} presente en el plasma durante el proceso de depósito de la película de $(NC-Si)SiN_x/c-Si$ ³¹.

Existen dos formas en la que se suministra hidrógeno al sistema*:

- (i) dilución de H₂ que se inyecta a la cámara de depósito y,
- (ii) reacción de disociación del NH₃¹⁶⁹,



Una vez generado el H_{at} dentro del plasma, este juega un papel determinante en el crecimiento de las películas, como se describe a continuación:

1. Favorece la extracción del Cl que se encuentra en la superficie de la película formando el enlace H-Cl.

La [Figura VI.6.](#) muestra, esquemáticamente, la simulación de la extracción de Cl en la superficie de la película de SiN_x formando HCl, para superficies ricas en Si (donde se supone la existencia mayoritaria de enlaces Si-Si) y superficies ricas en N (donde se supone la existencia mayoritaria de enlaces Si-N). Esta reacción es altamente exotérmica^{163,166,167}, lo cual se demuestra con los cálculos teóricos realizados.

Los valores de energía correspondientes a la reacción exotérmica que produce la extracción de HCl en la matriz de SiN_x, para las dos superficies, que se obtienen como resultado de los cálculos teóricos realizados se presentan en la [Tabla VI.5.](#) Estos valores indican que se favorece la eliminación de Cl en una superficie rica en Si con respecto a una superficie rica en N. Por otra parte, los resultados que se obtienen de RBS revelan que la muestra 1 (rica en Si) es la que presenta mayor contenido de Cl incorporado en la película (ver [Tabla VI.4.](#)), lo cual complementa el resultado obtenido en los cálculos

* No se tiene en cuenta la reacción de descomposición del SiH₂Cl₂ debido a que la probabilidad de que se lleve a cabo la reacción de disociación de este compuesto es baja con respecto a la del NH₃

teóricos. La diferencia de su valor con respecto a la muestra rica en N (muestra 4) se debe a la función del H_{at} presente en el plasma durante la síntesis de la película, ya que el flujo de NH_3 empleado en el crecimiento de la muestra 1 es el menor utilizado (ver [Tabla VI.1.](#)).

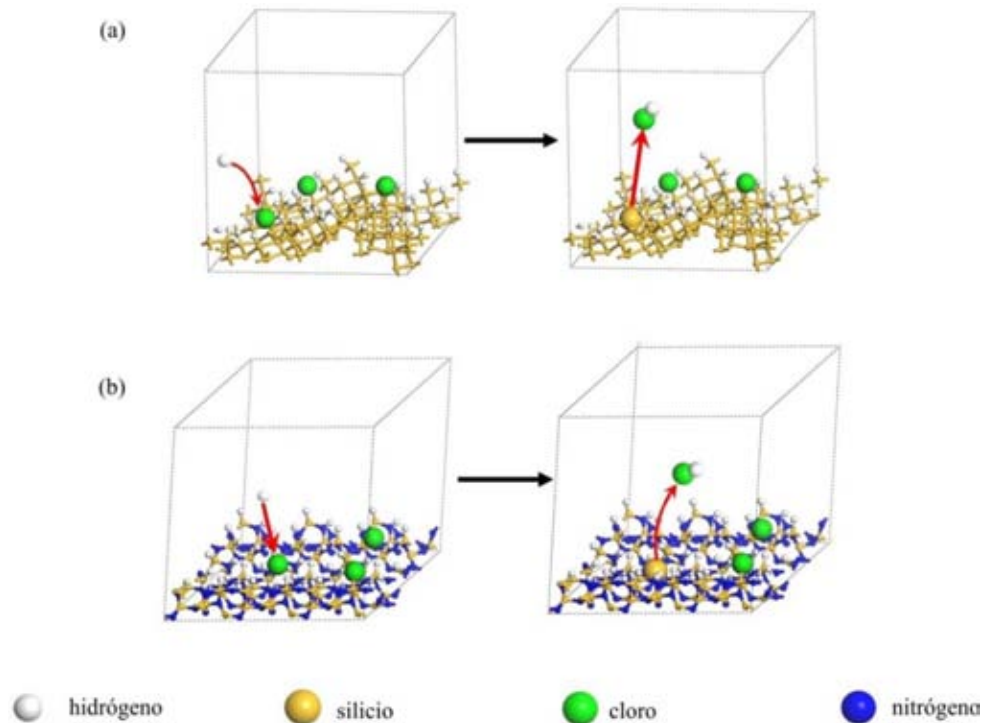


Figura VI.6. Representación esquemática de la simulación de la extracción de Cl en una superficie de SiN_x para (a) una superficie rica en Si y (b) una superficie rica en N.

2. Puede romper los enlaces más débiles presentes en la película, debido a la energía cinética que adquiere el H_{at} en el plasma.

La [Tabla VI.6.](#) muestra los valores de la energía de disociación de enlace¹⁷⁰ para los enlaces más probables que se forman en la superficie de las películas de $(NC-Si)SiN_x/c-Si$ que se obtienen en este trabajo. Dependiendo de la energía que adquiere el H_{at} en el plasma, que puede ser de hasta 70 eV (~ 1614 kcal/mol)¹⁷¹, se pueden romper enlaces superficiales o del bulbo de la película.

SUPERFICIE RICA EN SILICIO		
<u>Reacción</u>		
$H,Cl-[Si]Cl_y + H_{at} \rightarrow \text{hueco}-[Si]Cl_y + HCl$		
Cl Atómico %	Estequiometria	ΔE (kcal/mol)
4.2	$Si_{104}H_{46}Cl_2$	-27.44
6.2	$Si_{104}H_{45}Cl_3$	-31.66
SUPERFICIE RICA EN NITRÓGENO		
<u>Reacción</u>		
$H,Cl-[Si-N]Cl_y + H_{at} \rightarrow \text{hueco}-[Si-N]Cl_y + HCl$		
3.8	$Si_{79}N_{107}H_{51}Cl_2$	-0.16
5.7	$Si_{79}N_{107}H_{50}Cl_3$	-2.43

Tabla VI.5. Valores de energía de la reacción exotérmica del HCl en una superficie de SiN_x para las superficies ricas en Si y ricas en N.

Enlaces	Energía de disociación (KJ/mol)
Si-H	298.5
N-H	314.0
Si-Si	327.0
Si-N	439.0
Si-Cl	456.0

Tabla VI.6. Valores de la energía de disociación de enlace para los enlaces más probables que se forman en la superficie de las películas de $(NC-Si)SiN_x/c-Si$ que se obtienen en este trabajo. Tomado de¹⁷⁰.

Debido a las reacciones que se pueden producir en la superficie de las películas durante el proceso de crecimiento, se generan enlaces sueltos en los que es altamente probable

la inserción de especies sililenos* mediante reacciones de inserción-eliminación. Por tanto, durante el crecimiento de las películas predomina la formación de enlaces Si-H, Si-Cl y Si-Si. Como se puede ver en la [Tabla VI.6.](#), la energía necesaria para romper los enlaces Si-H y Si-Si es menor con respecto a la energía necesaria para romper los enlaces Si-Cl. Por ello, el H_{at} debe romper con mayor probabilidad los enlaces Si-H y Si-Si generando centros de reacción donde se puede llevar a cabo la inserción de las especies sililenos, lo cual puede generar defectos no estequiométrico del tipo Si-Si. En el caso que el H_{at} adquiera la energía suficiente para romper enlaces en el volumen de la película, estos serían los de Si-Si. Asimismo, la disociación de enlaces N-H favorece el crecimiento de la matriz de SiN_x .

A continuación se separa convenientemente, para mejor comprensión, la descripción de los probables mecanismos de formación de los NC-Si en la película de SiN_x para cada superficie (rica en Si y N).

VI.1.2.1. Mecanismo de formación *in situ* de NC-Si en superficies ricas en Si

La [Figura VI.7.](#) muestra una representación esquemática de la simulación de la extracción de Cl y de las reacciones de inserción de especies sililenos en una superficie rica en Si. En la figura se aprecia que la celda unitaria consta, mayoritariamente, de enlaces Si-Si y Si-H que deben ser los que predominan en estas películas.

* Las especies sililenos (en este caso, SiH_2 , $SiHCl$, $SiCl_2$) son intermediarios altamente reactivos (debido a que el átomo de Si tiene dos electrones desapareados) que de forma general se representan como $:SiXY$.

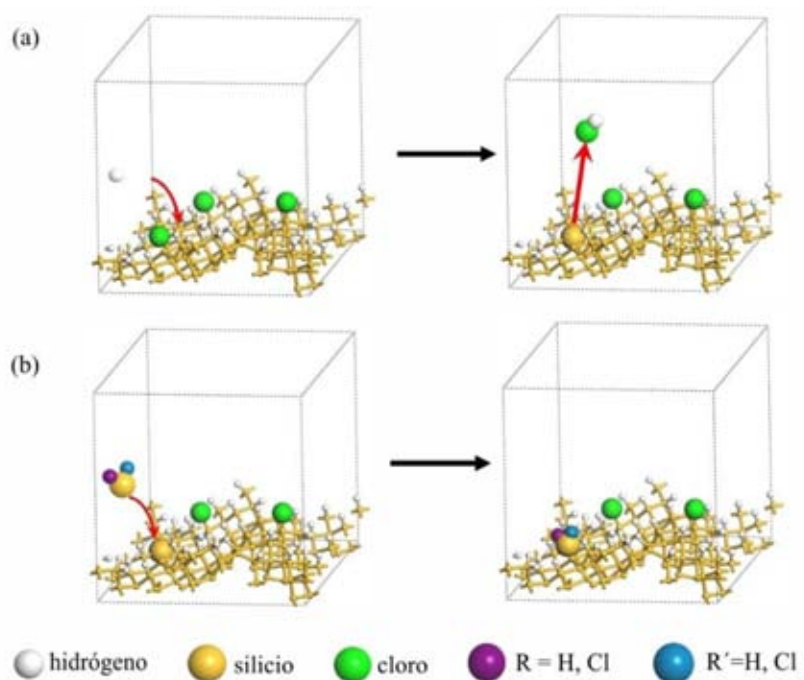


Figura VI.7. Representación esquemática de la simulación de (a) la extracción de Cl y (b) la inserción de especies sililenos en centros de reacción, en superficies ricas en Si. Se representa la superficie con 4.2% de Cl.

En la [Tabla VI.7.](#) se presenta los valores de las energías de reacción para la inserción de especies sililenos en una superficie rica en Si, obtenidos de los cálculos teóricos realizados.

En la [Tabla VI.8.](#) se presentan los valores de energía asociados a las reacciones de inserción-eliminación de las especies sililenos, obtenidos a partir de los cálculos teóricos realizados.

Reacciones			
H (Cl)-[Si]Cl _y + Y → hueco-[Si]Cl _y			
hueco-[Si]Cl _y + Y → Y-H[Si]Cl _y		Y = Silileno (SiH ₂ , SiHCl, SiCl ₂)	
% Atómico de Cl	Formación de hueco	Grupo Silileno (Y)	ΔE (kcal/mol)
4.2 % Si ₇₉ H ₄₆ Cl ₂	Extracción de Cl del enlace Si-Cl	SiH ₂	-49.38
		SiHCl	-42.77
		SiCl ₂	-37.68
	Extracción de H del enlace Si-H	SiH ₂	-49.14
		SiHCl	-41.58
		SiCl ₂	-36.62
6.2 % Si ₇₉ H ₄₆ Cl ₃	Extracción de Cl del enlace Si-Cl	SiH ₂	-52,64
		SiHCl	-36,06
		SiCl ₂	-27,71
	Extracción de H del enlace Si-H	SiH ₂	-46,83
		SiHCl	-39,86
		SiCl ₂	-33,09

Tabla VI.7. Valores de la energía de reacción para la inserción de especies sililenos en una superficie rica en Si.

Reacciones	
$\begin{array}{c} \text{Si} \quad \text{Si} \quad \text{Si} \\ \quad \\ \text{Si} \quad \text{Si} \end{array} - \text{Si} + \text{H}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{Si} \quad \text{Si} \\ \\ \text{Si} \end{array} + \begin{array}{c} \text{Si} \quad \text{Si} \\ \\ \text{Si} \end{array}$	
	ΔE (kcal/mol) = -132.99
$\begin{array}{c} \text{Si} \quad \text{Si} \\ \\ \text{Si} \end{array} + \text{Y} \rightarrow \begin{array}{c} \text{Si} \quad \text{Si} \\ \\ \text{Si} \end{array} - \text{Y}$	
Silileno (Y)	ΔE (kcal/mol)
SiH ₂	-18.99
SiCl	-27.85
SiCl ₂	-28.91

Tabla VI.8. Representación del rompimiento del enlace Si-Si en el bulto de la película y los valores de energía asociados a las probables reacciones de inserción-eliminación de especies sililenos.

Teniendo en cuenta lo descrito en esta sección, a continuación se plantea y discute el probable mecanismo de formación de los NC-Si en la película de SiN_x para superficies ricas en Si.

A pesar de que el H_{at} puede romper con mayor probabilidad los enlaces Si-H y Si-Si de la película generando centros de reacción donde se puede producir la inserción de las especies silileno, los cálculos teóricos que se realizan para esta superficie sugieren que la generación de estos centros de reacción tiene la misma probabilidad cuando los enlaces superficiales son Si-H o Si-Cl (son en ambos casos reacciones exotérmicas). Por tanto, las reacciones de inserción-eliminación que se llevan a cabo en los enlaces Si-Cl y Si-Si para generar los defectos no estequiométrico del tipo Si-Si, conducen a la formación *in situ* de NC-Si embebidos en la matriz amorfa de SiN_x . Además, el calentamiento local que genera este tipo de reacciones (exotérmicas) favorece la cristalinidad de los NC-Si. Lo anterior, se pone de manifiesto en la [Figura VI.8.\(b\) y \(c\)](#), donde se pueden observar bien definidos los planos cristalinos del NC-Si y confirmar su presencia a partir del patrón de difracción de electrones, respectivamente.

En las zonas de la película donde crece la matriz (donde predomina la formación de nitruro de silicio), la formación de centros de reacción para la inserción de las especies silileno a partir de enlaces superficiales y en el volumen, del tipo Si-Cl, demanda una cantidad de energía considerable (~3000 kcal/mol), siendo esta una reacción endotérmica. Así, la probabilidad de romper estos enlaces es mínima, por lo que la presencia de ellos limita el crecimiento de los NC-Si y de la matriz de nitruro de silicio, actuando entonces como un enlace “terminal”.

VI.1.2.1.1. Caracterización microestructural por TEM

La [Figura VI.8.](#) ilustra las fotos de las micrografías que se obtienen de la caracterización microestructural realizada por TEM a la muestra 1 (rica en Si). Las imágenes muestran la presencia de los NC-Si embebidos en la matriz amorfa de SiN_x para esta superficie. Se puede apreciar en la foto (a) la distribución de tamaños de los NC-Si generados *in situ* en la película de SiN_x . El tamaño promedio de los NC-Si y su densidad superficial en esta película son del orden de 3.15 ± 0.78 nm y 2.89×10^{11} NC-Si/cm², respectivamente; estos valores se obtienen a partir del programa *Digital Micrograph 3.7.0* de *Gatan Inc.*, EE.UU. La imagen (b) de la figura presenta una ampliación de la zona donde se encuentra un NC-Si, observándose la cristalinidad de los mismos. De igual forma, la imagen (c) demuestra la cristalinidad de estos a partir del patrón de difracción de electrones obtenido del área seleccionada donde se encuentran los NC-Si. Los anillos concéntricos muestran la estructura amorfa asociada a la matriz de SiN_x .

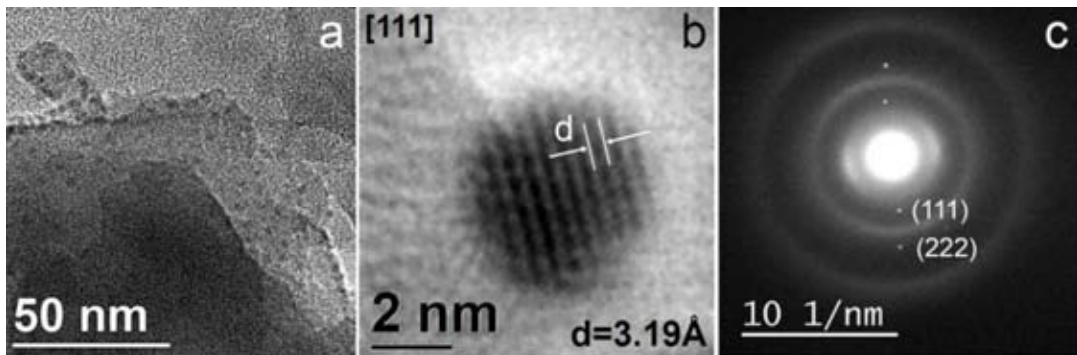


Figura VI.8. Fotos de las micrografías que se obtienen por TEM de la muestra 1 (rica en Si). (a) Presencia de NC-Si embebidos en la matriz amorfa de SiN_x , (b) ampliación de la zona donde se encuentra un NC-Si y (c) patrón de difracción de electrones presentando la orientación de los planos cristalinos del NC-Si.

VI.1.2.2. Mecanismo de formación *in situ* de NC-Si en superficies ricas en N

La [Figura VI.9.](#) muestra una representación esquemática de la simulación de la extracción del Cl y de las reacciones de inserción de las especies sililenos en una superficie rica en N. Se puede apreciar en la figura que la celda unitaria consta, mayoritariamente, de enlaces Si-N, que deben ser los que predominan en estas películas.

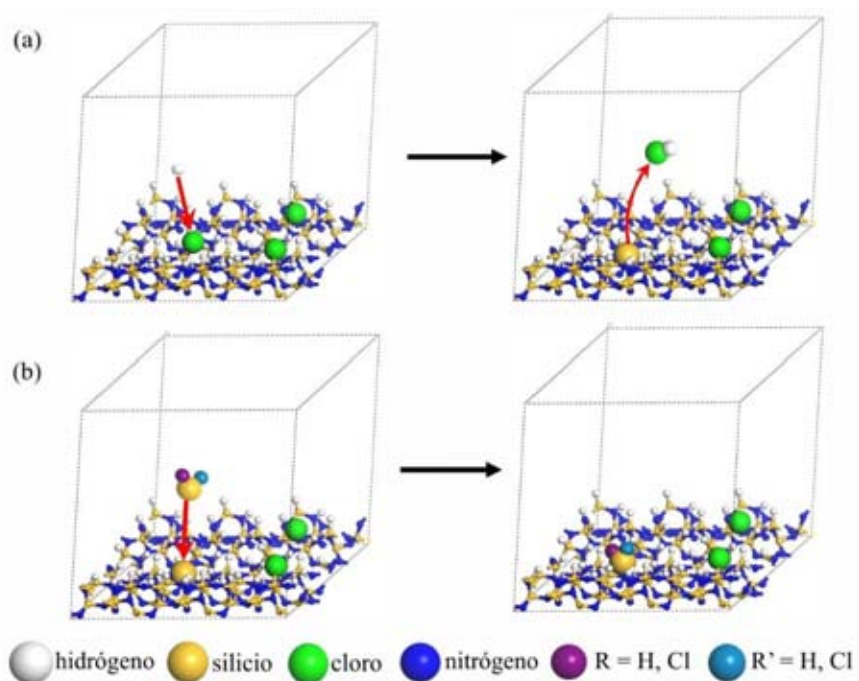


Figura VI.9. Representación esquemática de la simulación de (a) la extracción de Cl y (b) la inserción de grupos silileno en centros de reacción, en superficies rica en N. Se representa la superficie con 5.7% de Cl.

En la [Tabla VI.9.](#) se presenta los valores de las energías de reacción para la inserción de grupos silileno en una superficie rica en N, obtenidos de los cálculos teóricos realizados en este trabajo.

Reacciones			
H (Cl)-[Si-N]Cl _y + Y → hueco-[Si-N]Cl _y			
hueco-[Si-N]Cl _y + Y → Y-[Si-N]Cl _y		Y = Silileno (SiH ₂ , SiHCl, SiCl ₂)	
% Atómico de Cl	Formación de hueco	Silileno (Y)	ΔE (kcal/mol)
3.8 % Si ₇₉ N ₁₀₇ H ₅₁ Cl ₂	Extracción de Cl del enlace Si-Cl	SiH ₂	3371.43
		SiHCl	3120.96
		SiCl ₂	3379.03
	Extracción de H del enlace N-H	SiH ₂	-52.78
		SiHCl	-47.86
		SiCl ₂	-56.93
	Extracción de H del enlace Si-H	SiH ₂	-49,44
		SiHCl	-44,21
		SiCl ₂	-39,02
5.7 % Si ₇₉ N ₁₀₇ H ₅₁ Cl ₃	Extracción de Cl del enlace Si-Cl	SiH ₂	3398,16
		SiHCl	3401,94
		SiCl ₂	3406,47
	Extracción de H del enlace N-H	SiH ₂	-43,79
		SiHCl	-40,57
		SiCl ₂	-38,07
	Extracción de H del enlace Si-H	SiH ₂	-44,94
		SiHCl	-40,70
		SiCl ₂	-36,42

Tabla VI.9. Valores de la energía de reacción para la inserción de las especies silileno en una superficie rica en N.

Considerando los resultados obtenidos para este caso, se plantea y discute el mecanismo probable para la formación de NC-Si en la película de SiN_x en superficies ricas en N.

Durante el crecimiento de las películas ricas en N predomina la formación de enlaces N-H, con respecto a los enlaces Si-H, como se puede ver en la [Figura VI.3.](#), lo que causa un mayor enriquecimiento de N en la película. Se espera entonces que estas películas no muestren la presencia de NC-Si. Sin embargo, como revela la [Figura VI.10.](#), hay

evidencia no solo de la existencia de los NC-Si embebidos en la matriz de SiN_x , si no de su mayor tamaño y una menor densidad, con respecto a los que se forman en las películas ricas en Si.

En este caso, al tener mayor contenido de enlaces N-H, el H_{at} puede entonces romper con mayor probabilidad los enlaces superficiales Si-H, N-H y Si-Si, con respecto al enlace Si-Cl. De esta forma, se puede generar una mayor cantidad de centros de reacción para la inserción de las especies silileno. Por tanto, a partir de los resultados de los cálculos teóricos que se realizan al respecto, en esta superficie predomina la formación de centros de reacción para la inserción de las especies silileno a partir de los enlaces Si-H y N-H (son reacciones exotérmicas en ambos casos) (ver [Tabla VI.9.](#)). Sin embargo, teniendo en cuenta que en las películas ricas en N que se obtienen en este trabajo existe mayor densidad de enlaces Si-N (comparadas con las películas ricas en Si), las reacciones de inserción de las especies silileno disminuye considerablemente con respecto a las que se producen en las películas con superficie ricas en Si. No obstante, aunque la presencia de enlaces Si-H en estas películas es menor, se pueden generar defectos no estequiométrico del tipo Si-Si debido a que los enlaces Si-H presentan, aproximadamente, la misma probabilidad de romperse que los enlaces N-H ([Tabla VI.6.](#)). En las zonas ricas en Si que surgen por la ruptura de los enlaces Si-H, el aumento del bombardeo de H_{at} , producto del incremento en el flujo de NH_3 para estas películas, puede generar la ruptura de los enlaces Si-Si del bulto de la película. Esto promueve la creación de mayor cantidad de centros de reacción que, si se encuentran cerca uno del otro, pueden aglomerarse generando centros de nucleación y con ello se forman NC-Si de mayor tamaño. En la zona de la película donde crece la matriz de SiN_x predomina la ruptura de los enlaces N-H y así la inserción de las especies silileno, favoreciéndose el crecimiento de nitruro de silicio.

VI.1.2.2.1. Caracterización microestructural por TEM

La [Figura VI.10.](#) muestra las fotos de las micrografías que se obtienen de la caracterización microestructural realizada por TEM a la película 4 (rica en N). En esta superficie igualmente se observa la presencia de los NC-Si embebidos en la matriz amorfa de SiN_x. Se puede apreciar en la foto (a) la distribución de tamaños de los NC-Si generados *in situ* en la película de SiN_x (mayor que los que se generan en la película 1, rica en Si). El tamaño promedio de los NC-Si y la densidad superficial de estos son del orden de 5.31 ± 1.26 nm y 2.47×10^{11} NC-Si/cm², respectivamente. La imagen (b) de la figura exhibe una ampliación de la zona donde se encuentra un NC-Si, donde se puede apreciar la cristalinidad de este. Igualmente, la imagen (c) presenta el plano (111), a partir del patrón de difracción de electrones obtenido del área donde se encuentran los NC-Si.

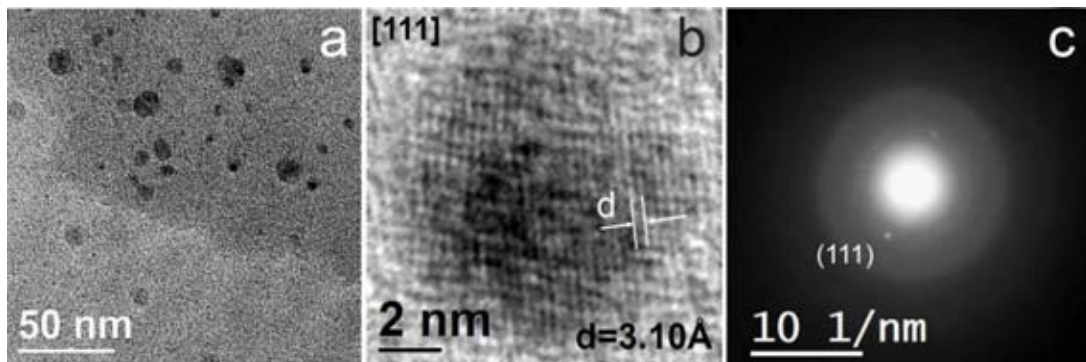


Figura VI.10. Fotos de las micrografías que se obtienen por TEM de la muestra 4 (rica en N). (a) Presencia de NC-Si embebidos en la matriz amorfa de SiN_x (b) ampliación de la zona donde se encuentra un NC-Si y (c) patrón de difracción de electrones presentando la orientación del plano cristalino del NC-Si.

Por tanto, de acuerdo con los resultados planteados en esta sección, el porcentaje atómico de Cl en la película puede ser un indicativo de la cantidad de enlaces terminales del tipo Si-Cl presentes y por ello, debido a la estabilidad de este enlace, de los tamaños de los NC-Si embebidos en la matriz de SiN_x . En el caso de la muestra 1 (rica en Si y con mayor contenido de Cl incorporado en la película), como se muestra en el histograma de frecuencias de la [Figura VI.11.](#), el tamaño de los NC-Si varía entre 2 nm y 4 nm. En el caso de la muestra 4 (rica en N y con menor contenido de Cl incorporado en la película) el tamaño de los NC-Si varía entre 4 nm y 6 nm, confirmándose de esta forma la disminución del tamaño del NC-Si para la película con mayor contenido de Cl.

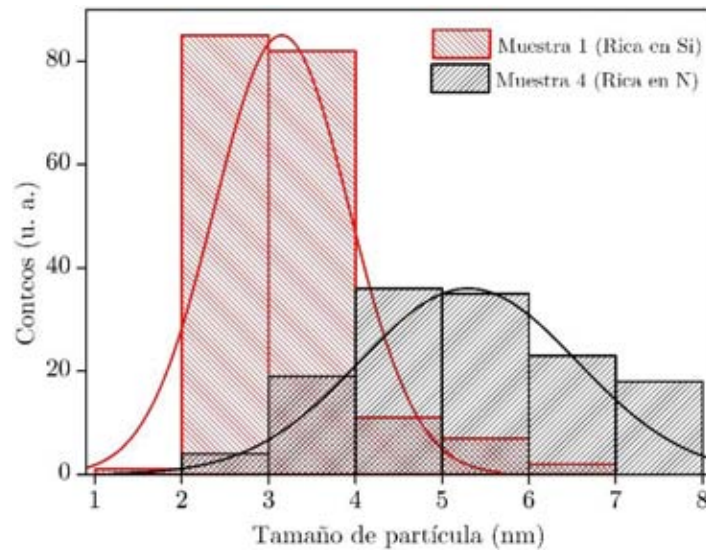


Figura VI.11. Histograma de frecuencias para las muestras 1 (rica en Si) y 4 (rica en N), representativas de la película de $(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{c-Si}$. Los tamaños de los NC-Si varían de 2 nm a 4 nm y de 4 nm y 6 nm para la película rica en Si y rica en N, respectivamente.

VI.2 PELÍCULA DE (NC-Si)SiN_x/c-Si COMO CAPA CONVERTIDORA DE FRECUENCIA Y ANTIREFLEJANTE

VI.2.1. Resultados de la caracterización óptica de películas delgadas de (NC-Si)SiN_x/c-Si.

En la [Figura VI.12](#), se presenta el índice de refracción en función del flujo de NH₃ de las películas de (NC-Si)SiN_x/c-Si que se obtienen en este trabajo. Se puede observar una tendencia a la disminución del valor del índice de refracción con el aumento del flujo de NH₃ para las muestras de la 1 a la 4. La película definida como la más rica en Si (muestra 1), tiene un índice de refracción cercano al estequiométrico [$n(\text{Si}_3\text{N}_4)=2,02$]. La muestra 4, definida como rica en N, tiene el menor valor del índice de refracción como resultado del incremento de N y/o H, con el aumento del flujo de NH₃. Es importante mencionar que el índice de refracción de las películas delgadas obtenidas (rica en Si o N) tiene una fuerte dependencia con la concentración y la estructura de las películas delgadas resultantes. En este sentido, la técnica de elipsometría de nulidad resulta muy sensible a la rugosidad y a los posibles huecos en la superficie de las películas más delgadas, como lo son la muestra 8 y 9, y por tanto el valor que se obtiene del índice de refracción puede ser menor.

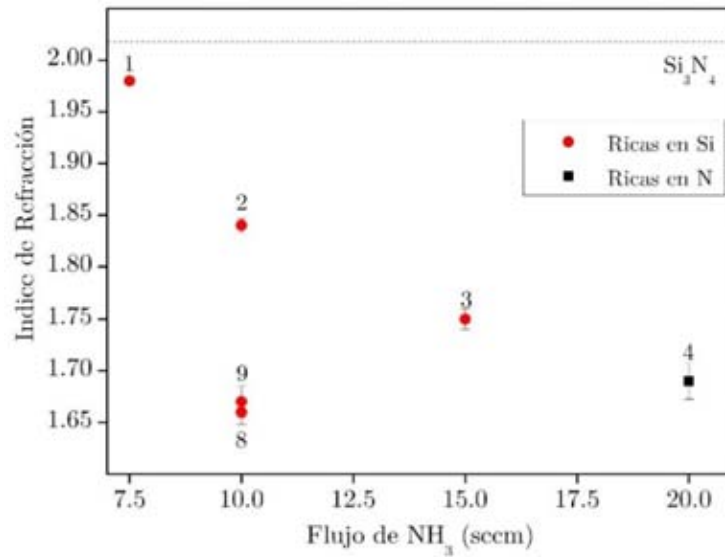


Figura VI.12. Índice de refracción de las películas delgadas de (NC-Si)SiN_x/c-Si que se obtienen en este trabajo como función del flujo de NH₃.

La [Figura VI.13.\(a\) y \(b\)](#) muestra los espectros experimentales de reflectancia de las muestras representativas de cada serie de depósito, correspondientes a la película de (NC-Si)SiN_x/c-Si. Conjuntamente, en la [Figura VI.13.\(b\)](#) se ilustran también los espectros teóricos de reflectancia de las muestras 8 y 9 que se obtienen a partir de un modelo (descrito en el [Anexo 3](#)) que usa como datos de entrada el índice de refracción y el espesor de la película antirreflejante, obtenidos experimentalmente a partir de las medidas de elipsometría de nulidad. Como se puede observar en la [Figura VI.13.\(b\)](#), el mínimo de reflectancia de los espectros experimentales ($R_{Exp.}$), correspondiente a una longitud de onda específica ($\lambda_{Exp.}$), tiene un comportamiento muy similar al mínimo de la reflectancia teórica ($R_{Teo.}$) simulada a la longitud de onda correspondiente ($\lambda_{Teo.}$). La buena correspondencia entre los espectros experimentales y teóricos confirma los valores reportados del índice de refracción y el espesor de las películas 8 y 9. Los espectros teóricos de las muestras 1 y 4 no se presentan debido a que es necesario ajustar en este caso los espesores correspondientes. Los valores de R y λ , para el valor mínimo de la

reflectancia, de los espectros experimentales y teóricos para las muestras 8 y 9 se listan en la [Tabla VI.10](#).

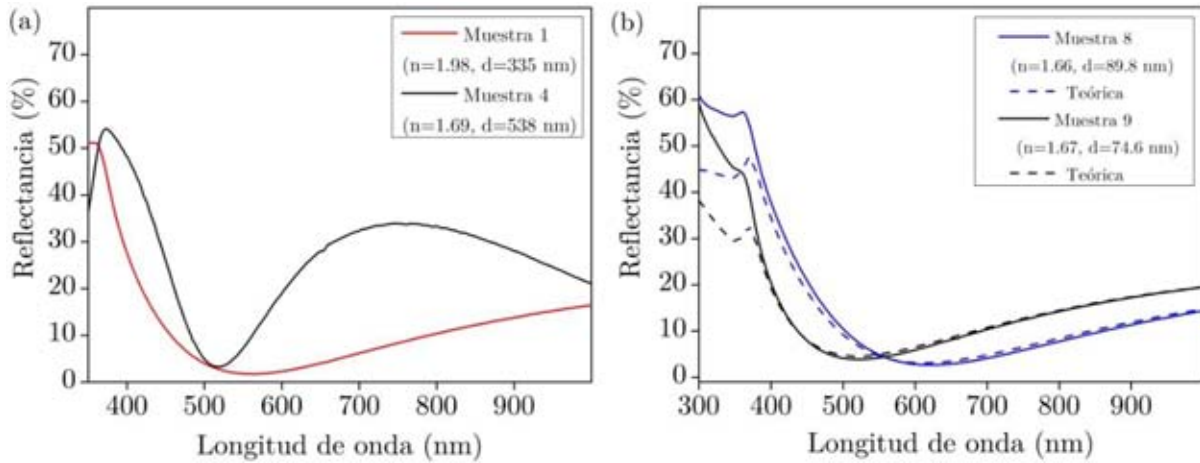


Figura VI.13. Espectros de reflectancia de las películas de (NC-Si)SiN_x/c-Si (a) Muestra 1 (rica en Si) y muestra 4 (rica en N) y (b) muestra 8 y muestra 9. La imagen (b) incluye el espectro de reflectancia obtenido a partir de un modelo teórico que usa los valores experimentales del índice de refracción y el espesor de las muestras 8 y 9.

Se conoce que el espesor de una capa antirreflejante debe ser tal que la longitud de onda que hace mínimo el valor de la reflectancia en la película debe ser un cuarto de la longitud de onda incidente¹⁷². Por tanto, conociendo la longitud de onda correspondiente al mínimo de reflectancia que resulta de la medición experimental, así como el índice de refracción, se puede evaluar el espesor de la película a partir de la siguiente expresión:

$$d = \frac{(2m+1) \lambda_{min}}{4n}, \quad m \in \mathbb{N} \quad (VI.2)$$

Haciendo uso del resultado de la expresión anterior se pueden validar los valores que se obtienen experimentalmente del espesor de las películas de las muestras 8 y 9, los cuales se muestran en la [Tabla VI.10](#).

MUESTRAS	R (%)		λ (nm)		d (nm)	
	$R_{Exp.}$	$R_{Teo.}$	$\lambda_{Exp.}$	$\lambda_{Teo.}$	$d_{Exp.}$	$d_{Teo.}$
8	2.7	3.1	614.7	610.0	89.8	92.6
9	3.9	4.6	521.9	520.0	74.6	78.1

Tabla VI.10. Valores de R y λ correspondientes al mínimo de reflectancia de los espectros experimentales de las muestras 8 y 9 para la película de (NC-Si)SiN_x/c-Si.

Para aplicaciones fotovoltaicas el índice de refracción y el espesor de una capa antirreflejante se eligen de forma que permitan minimizar la reflexión para un rango de longitud de onda entre 560 nm y 600 nm (intervalo que comprende el pico de mayor irradiación del espectro solar). Por tanto, se puede concluir que los valores de reflectancia obtenidos para las muestras 1 y 9 son muy cercanos al valor ideal para el uso de la película de (NC-Si)SiN_x/c-Si como capa antirreflejante de una celda solar de nueva generación basada en Si.

Por otra parte, en la [Figura VI.14](#) se muestran las gráficas donde se representa el valor de la energía del *gap* para las películas representativas de (NC-Si)SiN_x/c-Si que se obtienen en este trabajo, calculado a partir del modelo de Tauc donde solo se considera la región lineal de mayor absorción. Para el cálculo del *gap* de estas películas debe tenerse en cuenta que son materiales formados por una matriz de SiN_x amorfo, donde el valor del *gap* puede variar en el rango de 3.8 eV a 5.3 eV en función del contenido de hidrógeno y nitrógeno y de la estequiometría de la película. Por otra parte, se debe tener en cuenta que las películas que se obtienen tienen embebido en su matriz NC-Si

(*composites*) que varían el valor del *gap* del material en dependencia de la densidad y el tamaño de las partículas.

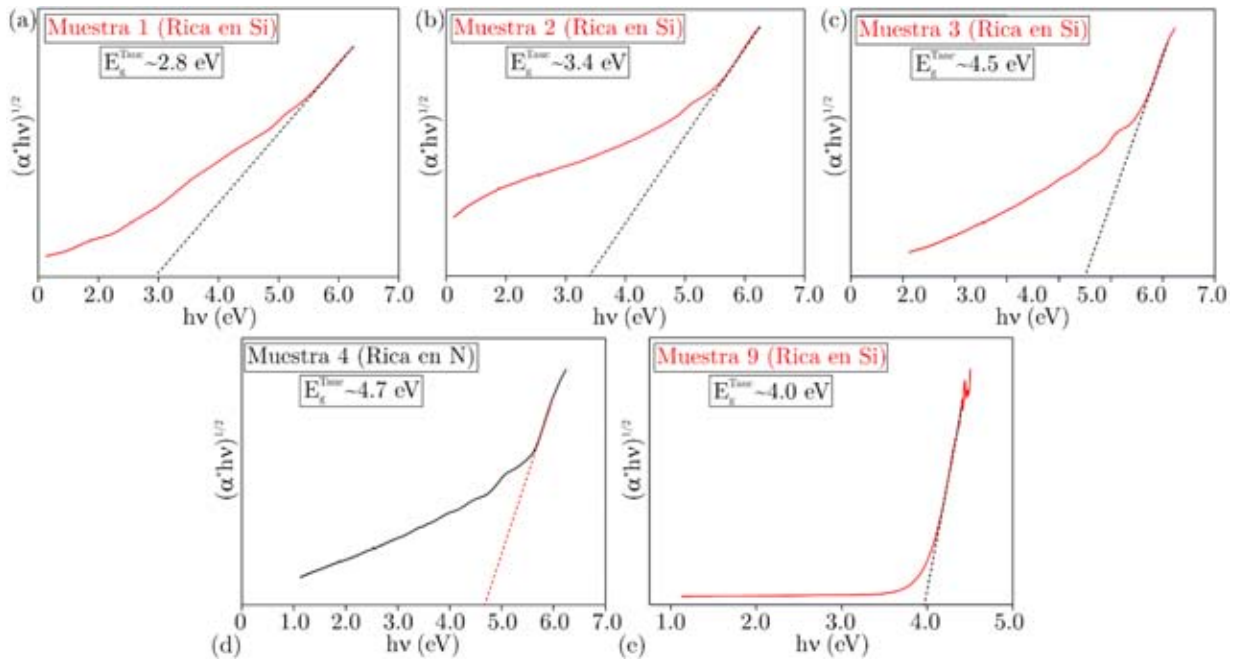


Figura VI.14. Gráficas de Tauc para las muestras (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 y (e) 9, correspondientes a la película de (NC-Si)SiN_x/c-Si.

Se puede observar de la figura, en las imágenes de la (a) a la (d), que el menor valor de la energía del *gap* corresponde a la muestra más rica en silicio (muestra 1) y la que presenta mayor densidad de NC-Si, poniéndose de manifiesto la influencia del enriquecimiento de Si en la película y como consecuencia la obtención de un *gap* efectivo menor, debido a la combinación del efecto de los NC-Si y la matriz de SiN_x. Asimismo, con el aumento del flujo de NH₃ y con ello la variación de la estequiometría de las películas, aumenta la energía del *gap* hasta aproximarse al valor del *gap* del nitruro de silicio estequiométrico [$E_g(\text{Si}_3\text{N}_4) \sim 4.8 \text{ eV}$], siendo la muestra 4 (rica en N) la del parámetro estequiométrico más cercano al del Si₃N₄ y un valor mayor de la energía del *gap*. La [Figura VI.14.\(e\)](#) muestra la gráfica correspondiente a la muestra 9, cuyas

condiciones de depósito son las utilizadas para la obtención de la película de (NC-Si)SiN_x en la estructura de bicapa (se describen en la [sección VI.4.](#)). Teniendo en cuenta que el espesor de esta película es mucho menor que el de las muestras de la 1 a la 4, se puede observar que la zona de línea de mayor absorción en la gráfica, correspondiente al valor del *gap*, es más evidente, mientras que en las otras aparecen los efectos de interferencia como consecuencia del mayor espesor, lo cual hace menos definida esta zona. De esta forma, la mayor influencia en el valor de la energía del *gap* efectivo de las películas está dada por la combinación del contenido de N, H y la densidad de los NC-Si embebidos en la matriz de las películas.

Mediante la técnica de PL convencional se pudo determinar la posición espectral de la emisión de las películas de (NC-Si)SiN_x/c-Si. Como se puede observar en la [Figura VI.15.](#), las películas presentan PL en toda la región visible del espectro (la emisión se observa a simple vista en un cuarto oscuro y a temperatura ambiente), atribuida a la composición de las películas y con ello a la presencia de una amplia distribución de tamaños de los NC-Si embebidos en la matriz de SiN_x (ver [Figura VI.11.](#)). Los resultados revelan que con la disminución de la razón de flujo másico NH₃/SiH₂Cl₂ (para las muestras de la 1 a la 4) y el aumento del flujo de SiH₂Cl₂ (para las muestras 8 y 9) se observa una tendencia al corrimiento del pico de emisión de PL a la región azul del espectro. Esto muestra que la energía del *gap* de los NC-Si aumenta con la disminución del tamaño de estos, asociándose este comportamiento al efecto de confinamiento cuántico en los NC-Si¹⁶².

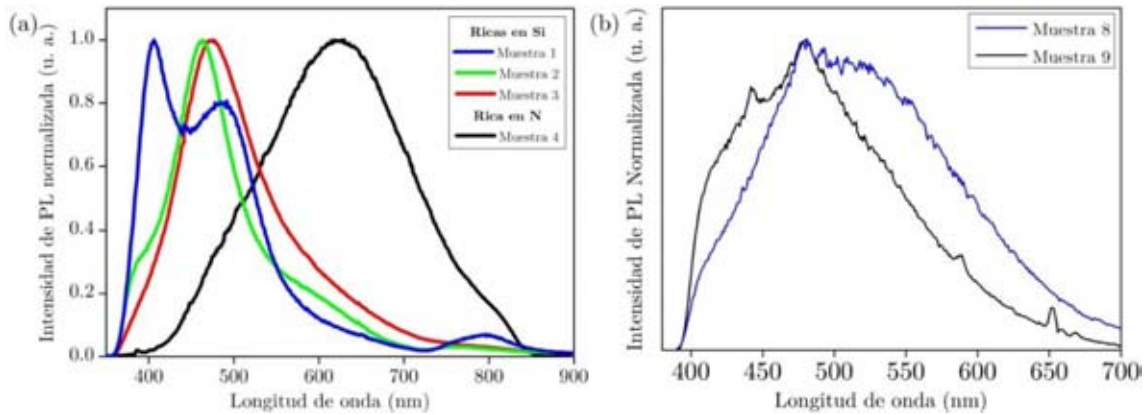


Figura VI.15. Espectro de PL de las películas de $(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{c-Si}$ correspondientes a las muestras (a) 1 a la 4 y (b) 8 y 9, cuando son excitadas con luz láser de 325 nm a temperatura ambiente.

Otro comportamiento que se distingue en la [Figura VI.15](#), es la desviación de la forma gaussiana (asimetría) de los espectros de PL de las muestras que tienen un tamaño promedio menor de los NC-Si. Esto se debe a que la relajación de las reglas de selección es mayor en NC-Si de menor tamaño y por tanto su eficiencia de recombinación radiativa aumenta, comparada con la de NC-Si de mayor tamaño¹⁷³.

La [Figura VI.16](#), presenta las imágenes que se obtienen del diagrama de cromaticidad del espacio de color CIE 1931* para las muestras representativas de la película de $(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{c-Si}$. Como se aprecia en las figuras [VI.15](#) y [VI.16](#), la muestra 1 (rica en Si) mostró luminiscencia en la región azul del espectro, mientras que la muestra 4 (rica en N) mostró emisión en la región rojo-anaranjado. Este comportamiento puede explicarse a partir de la relación directa que existe entre el tamaño de los nanocúmulos y la longitud de onda de emisión debido al efecto de confinamiento cuántico y sustentado por las imágenes de TEM de las muestras 1 y 4

* Herramienta, desarrollada con el programa MatLab, utilizada para especificar cómo el ojo humano percibe la luz recibida de un determinado espectro, donde la cromaticidad de un color se determina a través de los parámetros x e y.

expuestas en las Figuras VI.8. y VI.10., respectivamente. La distribución de tamaños de los NC-Si presente en la muestra rica en Si se encuentra en el rango de 2 nm a 3 nm, lo cual genera emisión en la región azul-verde del espectro. Además, para ambas condiciones (películas ricas en Si y ricas en N) la mayoría de las muestras son ricas en N en su matriz, lo cual es una condición particular que ayuda a la mejor pasivación de los NC-Si embebidos en la película de SiN_x y, por tanto, a la emisión brillante y estable en la región visible del espectro.

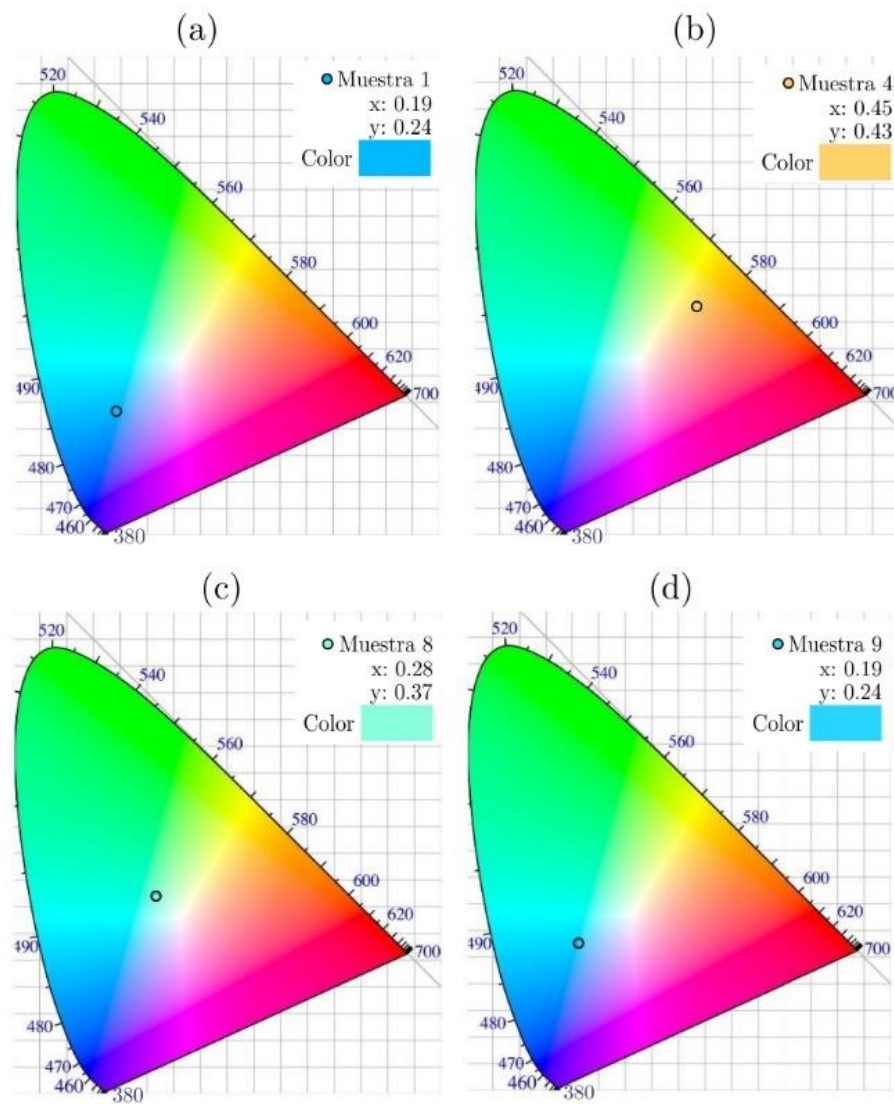


Figura VI.16. Imágenes del diagrama de cromaticidad del espacio de color CIE 1931 para las muestras representativas que se obtienen en este trabajo de la película de $(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{c-Si}$.

Además, se realizaron mediciones de PL en función de la temperatura en el rango de 10 K a 300 K. Los espectros resultantes para las muestras 1 y 4 se presentan en la [Figura VI.17](#).

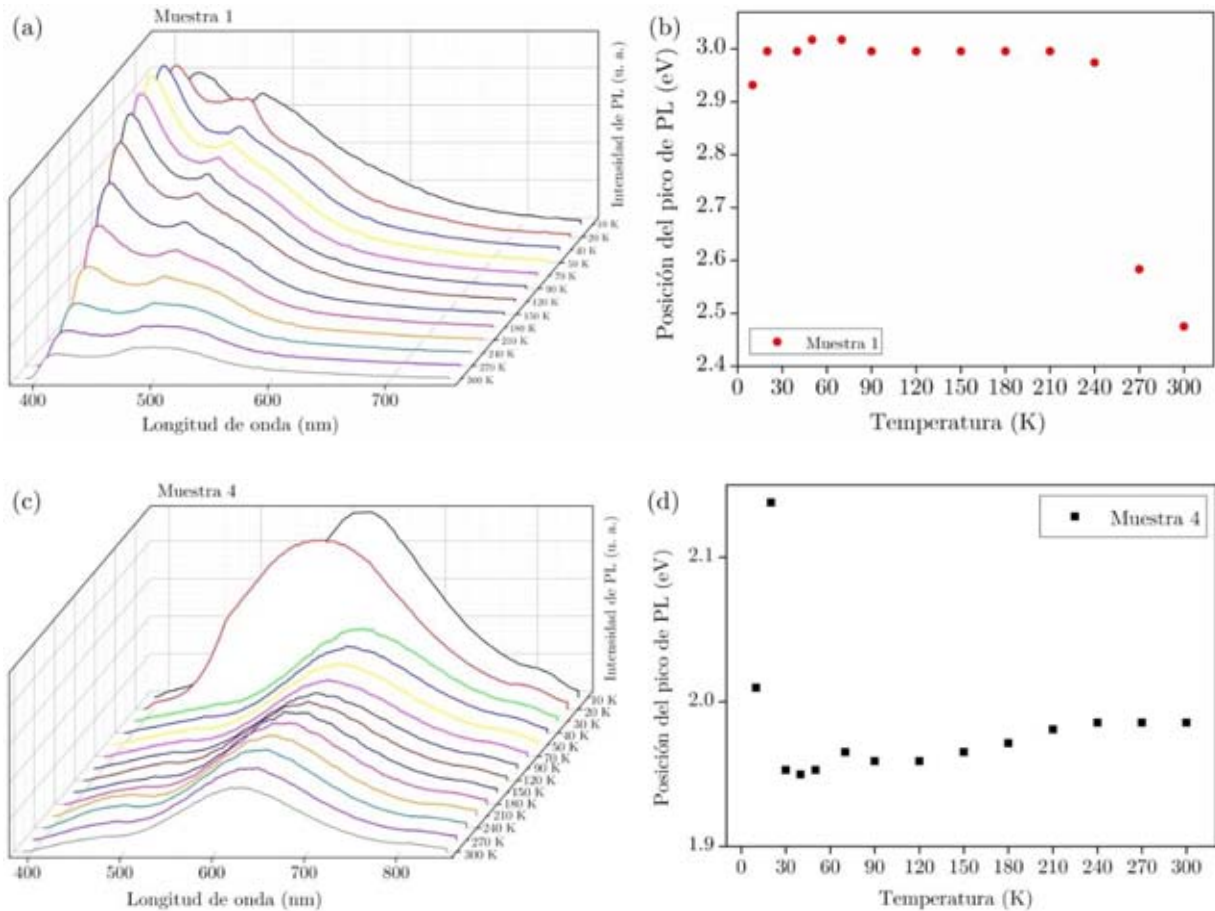


Figura VI.17. Espectros de la intensidad de PL en función de la longitud de onda para temperaturas entre 10 K y 300 K de (a) la muestra 1 (rica en Si) y (c) la muestra 4 (rica en N). Corrimiento de la posición del pico de PL con la temperatura para las muestras (b) 1 y (d) 4.

De la [Figura VI.17.\(a\) y \(c\)](#) se puede observar un comportamiento típico del efecto de confinamiento cuántico, el cual se manifiesta con la disminución de la intensidad de PL integrada con el aumento de la temperatura. Por otra parte, de la observación de

la posición del pico más intenso en función de la temperatura se puede inferir los posibles mecanismos involucrados en la emisión radiativa observada. De acuerdo al comportamiento de la posición del pico de PL con la temperatura entre los 10 K y 70 K, observado en la [Figura VI.17.\(b\) y \(d\)](#), se puede concluir que el posible mecanismo de recombinación sería de un excitón libre, mientras que a mayores temperaturas, entre 70 K y 300 K, el posible mecanismo de recombinación sería entre niveles donores y aceptores. Este comportamiento, como consecuencia de los mecanismos mencionados en cada caso, ha sido reportado en la literatura especializada^{174,175}.

Con el objetivo de complementar los resultados obtenidos de la caracterización de PL convencional y a bajas temperaturas, se realiza la medición de PL resuelta en tiempo a temperatura ambiente para las muestras de la 1 a la 4. En la [Figura VI.18.\(a\) y \(b\)](#) se presentan los espectros, resultantes de las medidas de TRPL realizadas, de la emisión de las películas 1 (rica en Si) y 4 (rica en N) en función del tiempo para las longitudes de onda de interés en cada caso, respectivamente. Los espectros mostrados son representativos de las películas de (NC-Si)SiN_x/c-Si correspondientes a la primera serie (para las muestras ricas en Si y N, respectivamente). La imagen a (b) muestra el espectro que se obtiene bajo la excitación de un tren de pulsos láser de 378.3 nm, 19.8 mW (21.1 mW) de potencia y un rango de tiempo de la cámara *streak* de 10 ns.

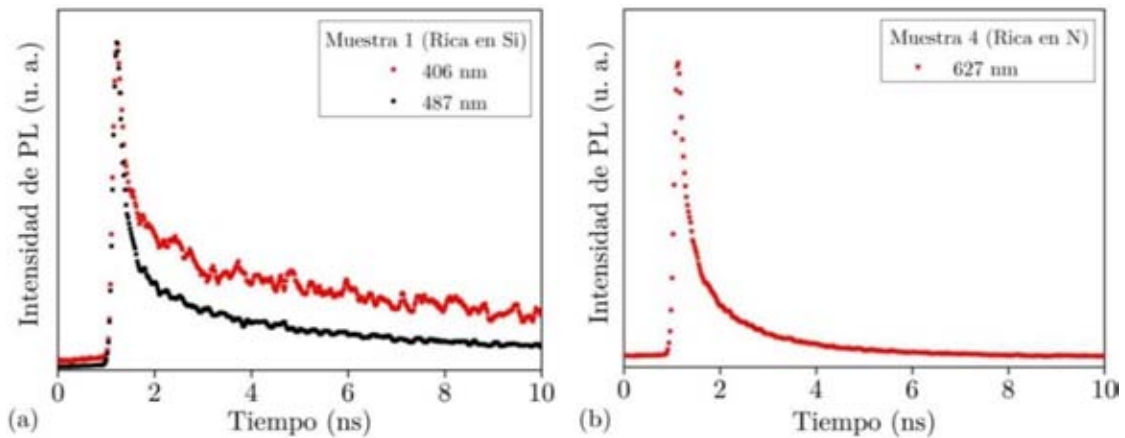


Figura VI.18. Espectros de TRPL correspondientes a las muestras (a) 1 (rica en Si) y (b) 4 (rica en N). Estos espectros son representativos de las películas de (NC-Si)SiN_x/c-Si obtenidas.

La competencia de procesos no radiativos (procesos de relajación y recombinación en defectos) puede desempeñar un papel importante y se vería reflejado en tiempos largos de decaimiento, del orden de microsegundos. Sin embargo, está bien establecido que el decaimiento rápido de la luminiscencia (del orden de ns) puede ser consecuencia de niveles de energía bien definidos producto del efecto de confinamiento cuántico en los NC-Si. Por otra parte, como se muestra en el modelo representado en la [Figura VI.19.](#), propuesto por primera vez por nuestro grupo, puede existir la presencia de varios niveles de energía en dependencia del nivel de confinamiento, así como varios estados de defecto. Se puede observar en la figura que los tiempos de decaimiento de la luminiscencia a temperatura ambiente en las películas de (NC-Si)SiN_x que se obtienen en este trabajo, se encuentran en el rango de nanosegundos para las diferentes composiciones (tanto ricas en Si como en N). Por tanto, se puede concluir que la principal contribución en la fotoluminiscencia visible para las películas de (NC-Si)SiN_x/c-Si que se obtienen en este trabajo, es consecuencia del confinamiento cuántico de pares electrón-hueco en los NC-Si.

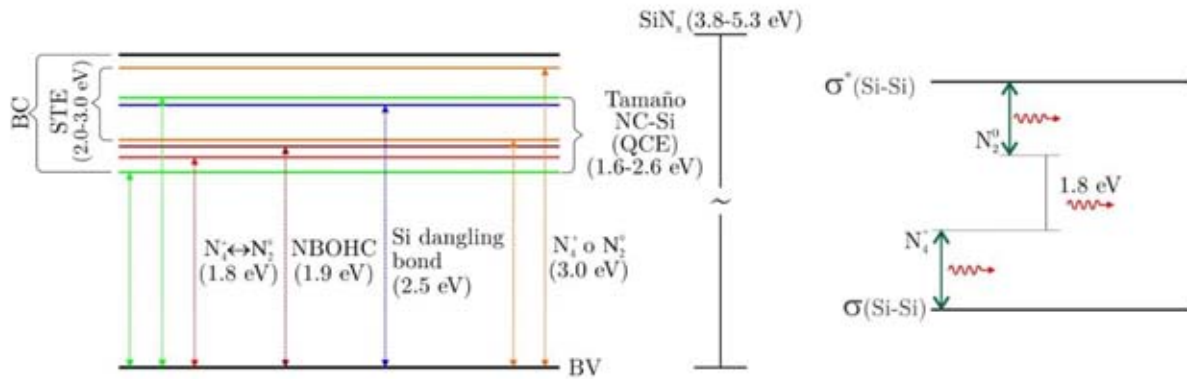


Figura VI.19. Esquema de las transiciones entre los niveles de energía correspondientes a los NC-Si embebidos en la matriz de SiN_x. Modelo propuesto en nuestro grupo de trabajo.

VI.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LA PELÍCULA DE PM-Si/C-Si

En esta sección se describen las condiciones de depósito para la síntesis de las películas de pm-Si/c-Si, seleccionadas en base a estudios previos realizados en nuestro grupo de trabajo, para su uso como capa ventana^{88,98}. Además, se presentan los resultados de la caracterización óptica, a partir de la técnica de UV-Vis, para la obtención del valor de la energía del *gap* de las películas.

Las condiciones de depósito para la síntesis de las muestras 10, 11 y 12 obtenidas en este trabajo, correspondientes a la película de pm-Si/c-Si, se presentan en la [Tabla VI.11](#).

⁸⁸ Artículo “*Under revision*” en la revista *Thin Solid Films*. J. D. Escobar-Carrasquilla, C. Álvarez-Macías, A. Dutt, E. Mon-Pérez, B. M. Monroy, L. Huerta and G. Santana. “*Influence of oxygen concentration on the optoelectronics properties of hydrogenated polymorphous silicon thin films*”.

⁹⁸ Artículo enviado a la revista *Nano*. C. Álvarez-Macías, Juan David Escobar-Carrasquilla, Ateet Dutt, Elis Mon-Pérez, Luis Andrés Gómez González and Guillermo Santana. “*Development of optimal absorption nanocrystalline layer for thin film silicon solar cell applications*”.

MUESTRAS	Flujo SiH ₂ Cl ₂ (sccm)	Flujo Ar (sccm)	Flujo H ₂ (sccm)	p _w (mTorr)	P (W)	t _d (min)	T _s (°C)
10							200
11	15	50	100	750	100	30	150
12							100

Tabla VI.11. Condiciones de depósito para las muestras 10, 11 y 12 que se obtienen en este trabajo, correspondientes a la película de pm-Si/c-Si.

La [Figura VI.20](#), muestra las gráficas donde se representa el valor de la energía del *gap* para las películas de pm-Si/c-Si que se obtienen en este trabajo, calculado a partir del modelo de Tauc donde solo se considera la región lineal de mayor absorción. Los valores obtenidos del *gap* ($1.9 \text{ eV} < E_g^{\text{Tauc}} < 2.1 \text{ eV}$) para las muestras representativas de la película de pm-Si/c-Si son excelentes para su uso como capa ventana.

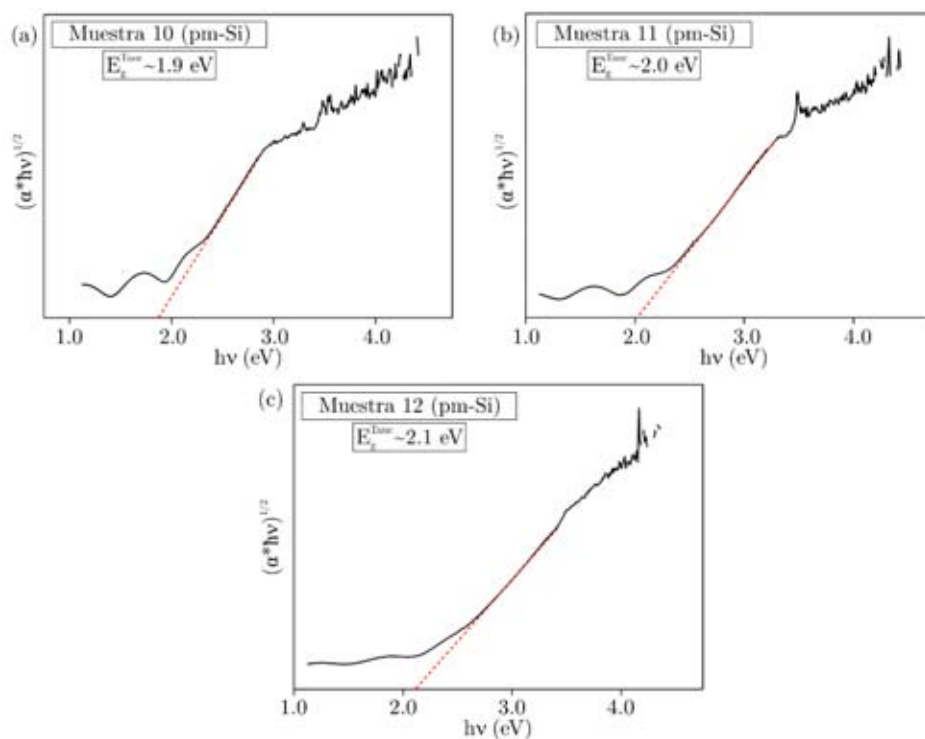


Figura VI.20. Gráficas de Tauc para las muestras (a) 10, (b) 11 y (c) 12 que se obtienen en este trabajo, correspondientes a la película de pm-Si/c-Si.

VI.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE BICAPA (NC-Si)SiN_x/PM-Si/C-Si

En esta sección se presentan las condiciones utilizadas para la síntesis de la estructura de bicapa [(NC-Si)SiN_x/pm-Si/c-Si], teniendo en cuenta las condiciones de depósito optimizadas para la síntesis de la película de (NC-Si)SiN_x/c-Si (obtenidas en este trabajo y descrita en las secciones [VI.1.](#) y [VI.2.](#)) y para la síntesis de la película de pm-Si/c-Si descrita en la sección anterior.

Para la síntesis de la estructura de bicapa se realizaron dos ciclos de depósito en un único proceso de PECVD, sin romper el vacío, correspondientes a la capa de pm-Si y (NC-Si)SiN_x, respectivamente. Previo a la síntesis se realiza una limpieza por plasma con un flujo de Ar=50 sccm, p_w=500 mTorr, P=50 W, T_s=200 °C y un t_d= 5 min. Las condiciones de depósito para cada una de las capas de la estructura de bicapa se presentan en la [Tabla VI.12.](#) Posterior al depósito de la capa de pm-Si se realiza, durante 10 segundos, por ataque de plasma con hidrógeno y argón (conservando los valores de las condiciones de depósito de la película de pm-Si) un proceso de pasivación de la superficie.

MUESTRA	CAPAS	FLUJO				p _w (mTorr)	P (W)	T _s (°C)	t (min-s)
		SiH ₂ Cl ₂	NH ₃	H ₂	Ar				
BICAPA	pm-Si	15	0	100	50	750	100	200	1
	(NC-Si)SiN _x	10	10	20	40	250	50	150	2'55''

Tabla VI.12. Condiciones de depósito para la estructura de bicapa (NC-Si)SiN_x/pm-Si/c-Si.

VI.3.1. Resultados y discusión de la caracterización química de la estructura de bicapa (NC-Si)SiN_x/pm-Si/c-si.

VI.3.1.1. FTIR

La [Figura VI.21](#) muestra el espectro de FTIR, *as grown*, de la estructura de bicapa que se obtiene en este trabajo. Se puede observar una banda de absorción intensa y mayoritaria que corresponde al modo de vibración de estiramiento del enlace Si-N alrededor de 860 cm⁻¹. Asimismo, se puede apreciar que el hidrógeno se encuentra enlazado a especies de nitrógeno correspondiente al modo de vibración de doblamiento (estiramiento) del enlace N-H en torno a 1180 cm⁻¹ (3360 cm⁻¹) y a especies de silicio correspondientes al modo de vibración de estiramiento (*wagging*) del enlace Si-H cerca de 2220 cm⁻¹ (670 cm⁻¹). Este último modo se ha relacionado principalmente con la pasivación superficial de los NC-Si en las películas de pm-Si^{14,31,176}. Adicionalmente, la presencia del modo de vibración de estiramiento Si-O-Si próximo a 1070 cm⁻¹ exhibe la oxidación presente en la bicapa, lo cual se confirma a partir de las imágenes de TEM que se obtienen y se presentan más adelante (ver [Figura VI.22](#)).

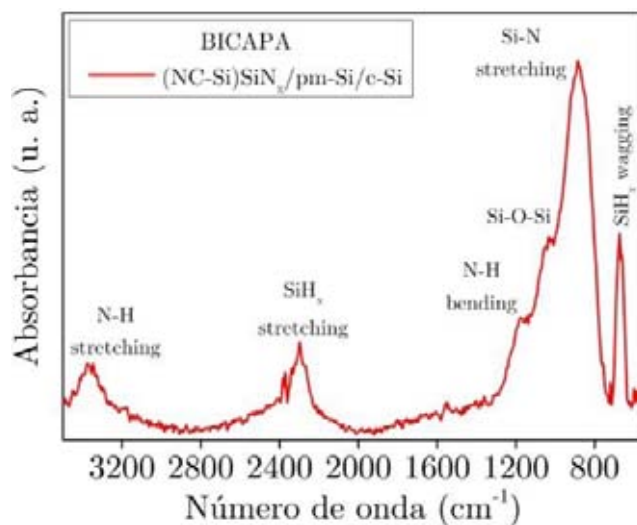


Figura VI.21. Espectro de FTIR, *as grown*, de la estructura de bicapa [(NC-Si)SiN_x/pm-Si/c-Si] que se obtiene en este trabajo.

VI.3.2. Resultados y discusión de la caracterización microestructural de la estructura de bicapa [(NC-Si)SiN_x/pm-Si/c-Si].

VI.3.1.1. Caracterización microestructural por TEM

La [Figura VI.22](#) presenta las fotos de las micrografías que se obtienen de la estructura de la bicapa a partir de la caracterización por TEM. En la imagen (a), obtenida de la sección transversal de la muestra, confirma la presencia de la bicapa, donde se puede observar la película de pm-Si (d~30 nm) y la película de (NC-Si)SiN_x (d~65 nm) parcialmente visible. Además, se distingue la capa oxidada (d~4 nm), corroborando los resultados obtenidos por FTIR. La imagen (b) muestra la presencia de los NC-Si embebidos en la matriz de SiN_x y en la imagen (c) se puede apreciar la magnificación de un NC-Si, en la que se distinguen los planos cristalinos del mismo. Asimismo, la imagen (d) ilustra el patrón de difracción de electrones que se obtiene del área seleccionada en la imagen (b) y la orientación de los planos cristalinos.

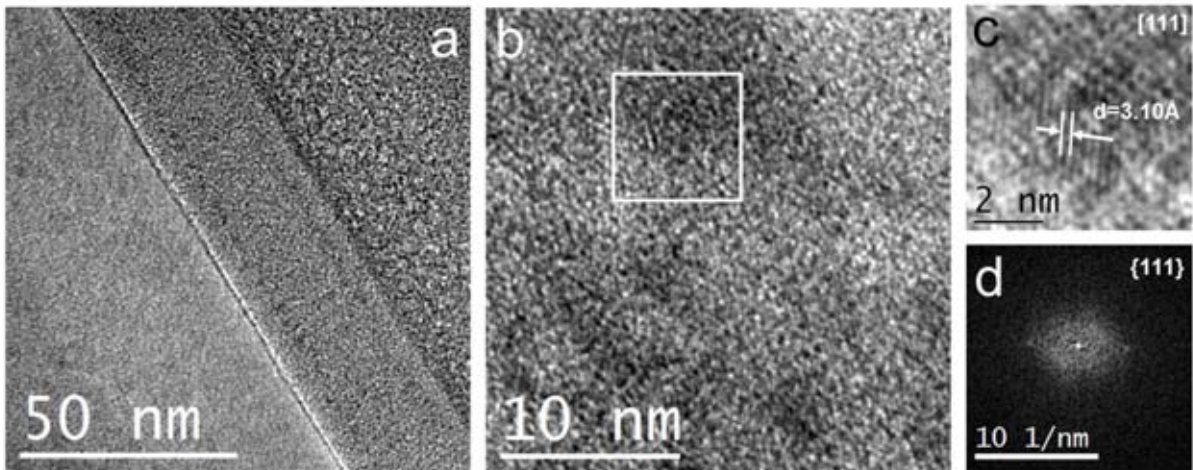


Figura VI.22. Fotos de las micrografías que se obtienen por TEM, en sección transversal, de la estructura de la bicapa [(NC-Si)SiN_x/pm-Si/c-Si]. (a) Se muestra la presencia de la bicapa, (b) se muestra de la presencia de los NC-Si embebidos en la matriz de SiN_x, (c) magnificación de un NC-Si de d~4 nm mostrando su cristalinidad y (d) patrón de difracción de electrones, presentando la orientación de los planos cristalinos.

VI.3.3. Resultados y discusión de la caracterización óptica de la estructura de bicapa (NC-Si)SiN_x/pm-Si/c-si.

En la [Figura VI.23](#), se muestran los espectros de reflectancia que se obtienen para la bicapa y la muestra 9. Es importante recordar que la muestra 9 es la película de (NC-Si)SiN_x/c-Si depositada con las mismas condiciones que la capa correspondiente en la estructura de la bicapa, por lo que se comparan las propiedades ópticas de ambas.

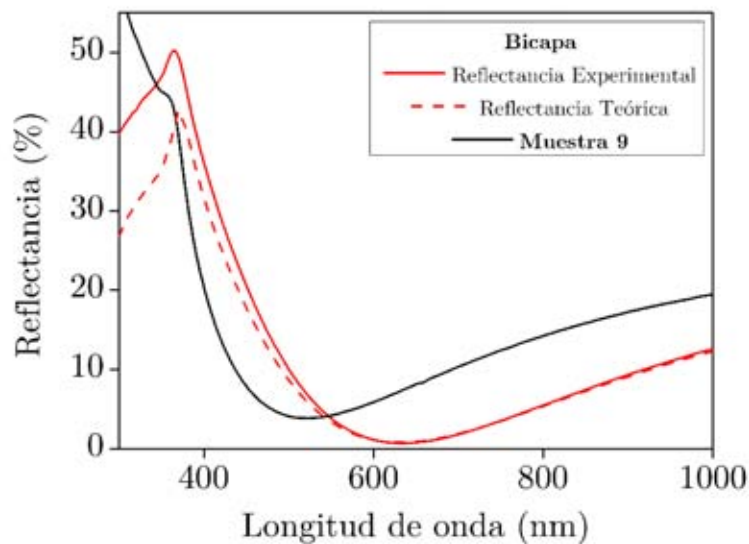


Figura VI.23. Espectros de reflectancia de la estructura de bicapa, experimental y teórico, y de la muestra 9.

De la figura se puede observar que la reflectancia de la estructura de bicapa muestra una mejora considerable ($R \sim 1\%$) con respecto al valor de la reflectancia obtenido para la muestra 9 ($R \sim 4\%$). Esta disminución en la reflectancia refleja el buen ajuste logrado entre el espesor de las películas y el índice de refracción de las mismas a partir del control de las condiciones de depósito de cada capa en la estructura de bicapa, lo cual favorece su uso como capa antirreflejante para una celda solar de nueva generación basada en Si.

La [Figura VI.24.\(a\) y \(b\)](#) presenta los espectros de PL de la muestra 9 y la estructura de la bicapa. Como se puede observar en la imagen (b), que muestra la intensidad de PL normalizada, el pico principal de la intensidad máxima de PL se encuentra alrededor de 480 nm en ambos espectros, con un ancho que abarca de 400 nm a 700 nm y que evidencia una emisión estable en todo el rango del espectro visible. Lo cual, puede ser consecuencia de los efectos de confinamiento cuántico en una amplia distribución de tamaños de los NC-Si. De esta forma, se demuestra la posibilidad de utilizar esta estructura como capa convertidora de frecuencia.

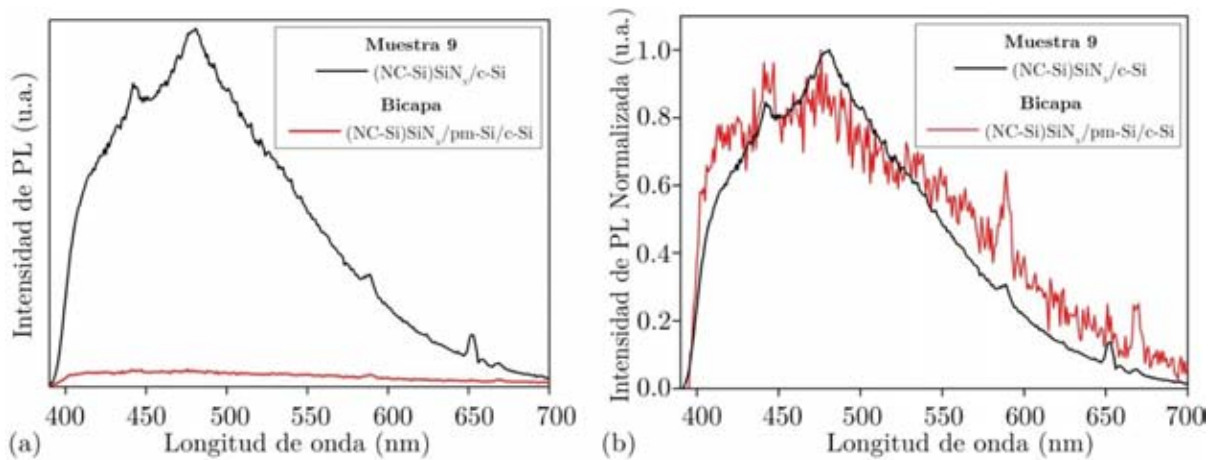


Figura VI.24. (a) Intensidad de PL y (b) Intensidad de PL normalizada, as grown, para la muestra 9 y la estructura de bicapa obtenidas en este trabajo.

La interpretación de la disminución en la intensidad de PL de la estructura de la bicapa que se observa en la imagen (a) de la [Figura VI.24.](#) se basa en el siguiente análisis. La capa superior de la estructura de la bicapa [(NC-Si)SiN_x] tiene un índice de refracción menor ($n \sim 1.7$) que la capa de pm-Si ($n \sim 2.1$). Cuando la luz láser incide sobre la estructura, pasa de una película con índice de refracción menor a una de mayor índice de refracción, sufriendo así mayor absorción, fundamentalmente, en longitudes de onda

corta. Para el caso de la muestra 9 la reflexión es mayor y la señal reflejada se ve con mayor intensidad en la emisión de PL.

Por otra parte, adicionalmente a las propiedades antirreflejante y convertidora de frecuencia de la estructura de bicapa, es importante que esta se comporte como un excelente material ventana. Para esta aplicación es necesario que la estructura tenga una energía del gap lo mayor posible, lo que garantiza su transparencia para las longitudes de onda en el rango visible del espectro electromagnético, permitiendo que la radiación incidente llegue a la capa activa (absorbente) de la estructura PV. La [Figura VI.25](#) muestra el valor de la energía del gap, obtenido a partir del modelo de Tauc, para la estructura de bicapa ($E_g \sim 4.0$ eV), siendo este un resultado excelente del sistema de bicapa para su uso como material ventana.

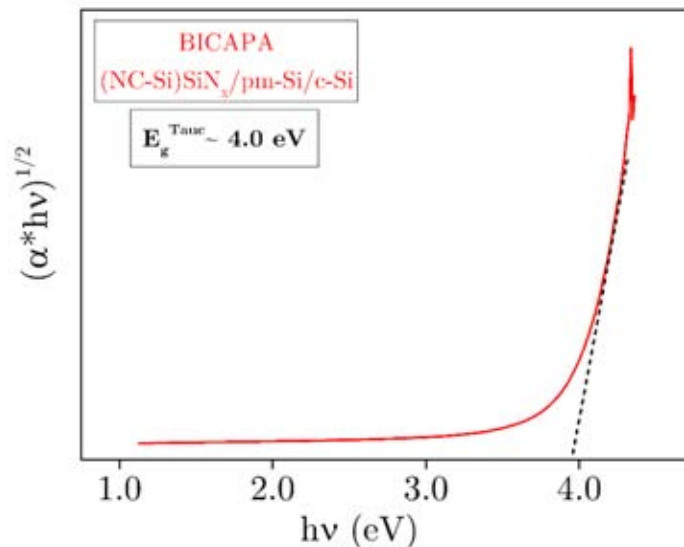


Figura VI.25. Gráfica de Tauc para estructura de bicapa que se obtienen en este trabajo.

También, como se mencionó en la [sección V.2.3.4.](#), en un espectro SPV una de las características relevantes son los cambios de pendiente que se pueden observar, los

cuales se puede asociar a las transiciones electrónicas fundamentales entre los diferentes niveles de energía.

La señal de SPV es proporcional al V_{oc} y por tanto al coeficiente de absorción del material según las expresiones siguientes:

$$SPV \sim V_{oc} \sim \frac{\alpha}{h\nu} \rightarrow \frac{d[E \times SPV(E)]}{dE} = \frac{d\alpha}{dE} \quad (VI.3)$$

de donde se puede observar que el producto de la energía por el SPV es directamente proporcional al coeficiente de absorción ($E \times SPV \sim \alpha$). De acuerdo con lo anterior y lo reportado en la literatura especializada^{157,177}, las transiciones se corresponden con los puntos del espectro donde se aprecian cambios bruscos en la pendiente de la señal de SPV. Por tanto, en un gráfico de la derivada de $E \times SPV(E)$ respecto a E en función de la energía ($d[E \times SPV(E)]/dE$ vs. E), se pueden apreciar mejor los puntos donde ocurren los cambios de pendiente, siendo los puntos de transición en el espectro de absorción los máximos en los espectros derivados.

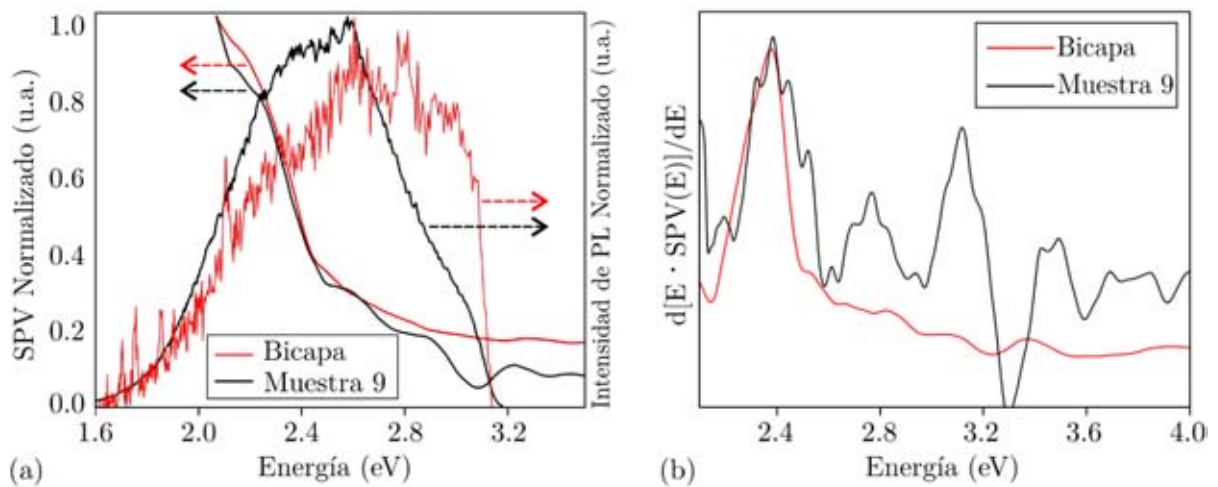


Figura VI.26. (a) Espectros de SPV e Intensidad de PL normalizados y (b) espectro de la función derivada de la señal de SPV, para la muestra 9 y la estructura de bicapa.

En la Figura VI.26.(a) se presentan los espectros de la señal de SPV y de PL de la muestra 9 y la estructura de bicapa, donde se puede apreciar, cualitativamente, la coincidencia en energías de las transiciones fundamentales. En la Figura VI.26.(b) se muestran los espectros derivados de la señal de SPV para la muestra 9 y la estructura de bicapa. Se observan diferentes picos que pueden estar asociados a la distribución de tamaño de los NC-Si en la matriz, equivalente a una distribución de diferentes anchos de banda prohibida debido a los tamaños de los NC-Si embebidos en la matriz de SiN_x. En la comparación entre las intensidades de los picos en la imagen (b) se puede ver claramente una disminución importante para el caso del espectro de la estructura de la bicapa. Este comportamiento se relaciona a un excelente sistema de pasivación de esta estructura y por lo tanto una disminución considerable de la densidad de estados producido por defectos en la interface y las fronteras de los NC-Si. Lo anterior, ya ha sido reportado y es el éxito de las estructuras fotovoltaicas tipo HIT, las cuales poseen actualmente el record en eficiencias en celdas solares basadas en Si, donde la combinación entre el c-Si y la película de a-Si depositada por PECVD generan un excelente sistema de pasivación.

A partir de los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones realizadas, se puede confirmar que la estructura de bicapa cumple con las tres propiedades más importantes de un material ventana para una celda solar de nueva generación: (i) tener buenas propiedades ópticas para su uso como capa antireflejante, (ii) ser una excelente capa pasivante y (iii) una película convertidora de frecuencia. Como consecuencia de estas propiedades, la estructura PV de Si que se fabrique con esta estructura de bicapa debe tener una mejora considerable en su respuesta espectral en la región violeta-azul del espectro electromagnético, con el correspondiente incremento en la corriente de corto circuito y por lo tanto, en la eficiencia final del dispositivo. Este sistema ya está siendo utilizado por colegas en nuestro laboratorio para la fabricación de dispositivos PV.

VII. CONCLUSIONES

- ✓ Se demostró, a partir de la caracterización por TEM, la formación in situ de NC-Si embebidos en una matriz amorfa de SiN_x, con independencia de la estequiometría final de la película (rica en Si o rica en N), controlando las condiciones de depósito por la técnica de PECVD.

- ✓ La química del cloro que introduce el precursor de silicio que se utiliza en este trabajo, SiH₂Cl₂, es fundamental para la formación de los NC-Si, incluso en películas ricas en N. Este precursor permite obtener NC-Si cristalinos a bajas temperaturas de depósito y sin tratamiento térmico posterior.
 - En el caso de películas ricas en Si el mecanismo propuesto para la generación de NC-Si se lleva a cabo por una ruta: reacciones de inserción-eliminación de especies silileno en los centros de reacción que se crean por la ruptura de los enlaces Si-H, Si-Cl, y Si-Si.
 - En el caso de películas ricas en N, el mecanismo propuesto para la generación de los NC-Si se produce a partir de: (i) reacciones de inserción-eliminación de especies silileno en los centros de reacción que se crean por la ruptura de los enlaces superficiales de Si-H y (ii) reacciones de inserción-eliminación de especies silileno en los centros de reacción que se crean por la ruptura de los enlaces Si-Si del bulto de la película.

- ✓ Las películas de (NC-Si)SiN_x/c-Si que se obtienen presentan luminiscencia intensa y estable en todo el rango visible del espectro electromagnético. Se muestra el corrimiento del pico de PL a la región azul del espectro para las películas ricas en Si, las cuales presentan menor tamaño promedio de los NC-Si y mayor densidad de

estos. Asimismo, para la muestra ricas en N que contienen mayor tamaño y menor densidad de los NC-Si, se observa el pico de emisión de PL en la región del rojo del espectro. Ambos comportamientos, basados en la teoría de confinamiento cuántico y obtenido por técnicas que se complementan, son los esperados para cada caso.

- ✓ Para conocer los mecanismos responsables de la emisión fotoluminiscente (por efecto de confinamiento cuántico o por defectos) de las películas de SiN_x se realizaron mediciones de luminiscencia en función de la temperatura y de la fotoluminiscencia resuelta en tiempo. Los resultados revelan que los mecanismos fundamentales que dan origen a esta son producidos en mayor parte por efectos de confinamiento cuántico de los NC-Si embebidos en la matriz de SiN_x . Por tanto, las películas de $(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{c-Si}$ obtenidas en este trabajo pueden ser utilizadas como capa convertidora de frecuencia en la nueva generación de celdas solares basadas en Si.
- ✓ Se obtienen películas de pm-Si intrínseco para ser utilizadas como capa ventana (emisor) de una celda solar basada en Si, con una energía de la banda prohibida variable (1.9 eV - 2.1 eV) originado por el efecto de confinamiento cuántico en los NC-Si embebidos en la matriz de silicio amorfo.
- ✓ A partir de los resultados experimentales obtenidos de la síntesis y caracterización de las películas de $(\text{NC-Si})/\text{SiN}_x/\text{c-Si}$ y pm-Si/c-Si, se puede controlar las condiciones de depósito que permiten ajustar el espesor e índice de refracción de las películas para obtener valores de reflectancia mínima con la formación de una estructura de bicapa obtenida *in situ* por PECVD $[(\text{NC-Si})\text{SiN}_x/\text{pm-Si}/\text{c-Si}]$. Esta

estructura puede ser utilizada como capa antireflejante en estructuras PV de nueva generación basada en Si.

- ✓ Se realizaron mediciones de SPV que validan la presencia de los NC-Si de diferentes tamaños en la matriz de SiN_x, obtenida a partir de la caracterización por TEM, y, además, muestran la buena pasivación de la estructura de bicapa, lo que permite su uso como capa pasivante de una estructura PV de nueva generación basada en Si.
- ✓ Finalmente, los resultados experimentales que exhiben las películas obtenidas en este trabajo demuestran que estas tienen las propiedades necesarias para su uso como capa convertidora de frecuencia, antireflejante y pasivante a la vez, en una estructura de bicapa novedosa para celdas solares de nueva generación basadas en Si.

VIII. ANEXOS

VIII.1. ANEXO 1: MODELO DE CONFINAMIENTO CUÁNTICO

Se dice que un sistema está confinado cuando la partícula en estudio está limitada por barreras de potencial. Los efectos que produce el confinamiento cuántico (QCE, por sus siglas en inglés *Quantum Confinement Effects*) se ponen de manifiesto cuando las dimensiones del confinamiento son del orden de la longitud de onda de la función de onda de la partícula en cuestión¹⁷³.

La Figura VIII.1 muestra esquemáticamente los tres regímenes de confinamiento que se pueden definir en función de la comparación entre el radio del NC-Si (R), el radio del electrón (a_e), el radio del hueco (a_h) y el radio de Bohr ($a_B = a_e + a_h$)⁵⁵:

- a) Confinamiento fuerte ($R < a_h < a_e < a_B$): Se considera al electrón y al hueco partículas independientes y sujetas al confinamiento.
- b) Confinamiento intermedio ($a_h < R < a_e < a_B$): El hueco interactúa con el electrón a través de la fuerza coulombiana y el electrón es considerado una partícula confinada.
- c) Confinamiento débil ($a_h < a_e < R < a_B$): Se considera que el par electrón-hueco está sujeto al confinamiento.

Para el caso del c-Si los valores correspondientes al radio de Bohr, el radio del electrón y el radio del hueco son: $a_B = 5.30 \text{ nm}$, $a_e = 3.19 \text{ nm}$ y $a_h = 2.11 \text{ nm}$, respectivamente. Por tanto, se considera que para NC-Si con diámetros superiores a 10 nm dejan de apreciarse los efectos de confinamiento cuántico.

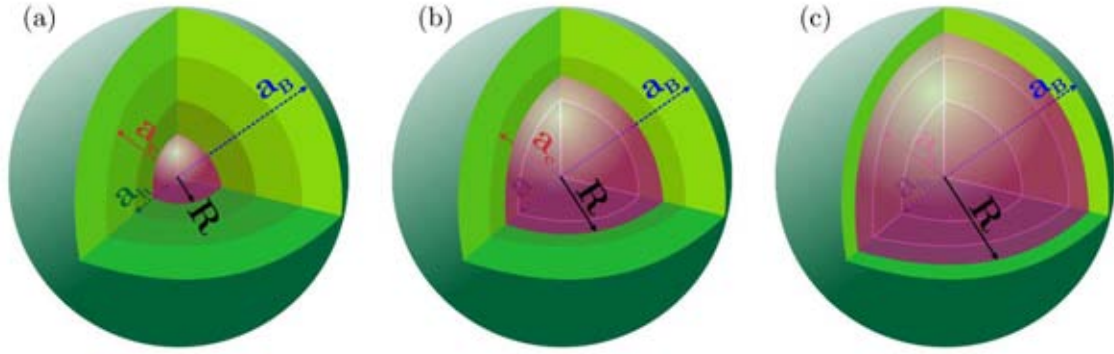


Figura VIII.1. Representación esquemática de los tres regímenes de confinamiento en función de las relaciones entre el radio del NC-Si [R], el radio del electrón [a_e], el radio del hueco [a_h] el radio de Bohr [a_B]. (a) Confinamiento fuerte, (b) confinamiento intermedio y (c) confinamiento débil.

En un material semiconductor, los efectos de confinamiento cuántico se expresan como un incremento en la energía de la banda prohibida y con ello el aumento de la probabilidad de recombinación radiativa.

Para el cálculo de la energía correspondiente al *gap* óptico del par electrón-hueco (E_{op}) con respecto a la energía del silicio en bulto (E_g^{bulk}), se han desarrollado diferentes teorías^{55,173}. Sin embargo, la aproximación de masa efectiva (EMA, por sus siglas en inglés *Effective Mass Approximation*) es el método más utilizado^{146,147}. Esta aproximación considera barreras de potencial infinitas en la superficie del NC-Si y bandas de energía parabólicas. Basado en esta teoría (descrita en ¹⁶²), la energía del *gap* de un NC-Si confinado tridimensionalmente puede ser expresada como:

$$E(eV) = E_g^{bulk} + \frac{C}{d^2} \quad (VIII.1)$$

donde C es un parámetro determinado por el régimen de confinamiento cuántico y d es el diámetro del NC-Si.

VIII.2. ANEXO 2: MODELO COMPUTACIONAL UTILIZADO PARA LOS CÁLCULOS TEÓRICOS DE LAS REACCIONES QUÍMICAS MÁS PROBABLES PARA LA FORMACIÓN DE LOS NC-SI

Los cálculos teóricos que se desarrollan para simular las reacciones químicas más probables que dan lugar a la formación y crecimiento de los NC-Si en una película de nitruro de silicio (rica en Si y N), se realizan utilizando el programa Materials Studio. Este programa hace uso del producto Dmol3^{178,179}, el cual a partir de la teoría de funcionales de la densidad permite modelar la estructura electrónica y las propiedades de moléculas orgánicas e inorgánicas, cristales moleculares, sólidos covalentes y metálicos y superficies infinitas.

Para este trabajo, los cálculos electrónicos se llevan a cabo empleando un conjunto de doble base numérica y un orbital *cut-off* de 3.4 Ha. La interacción de correlación-intercambio se efectúa dentro de la aproximación de gradiente generalizado con los parámetros revisados por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE)¹⁸⁰. Para todos los cálculos realizados, los valores del umbral de convergencia para el campo autoconsistente, del gradiente de energía y del desplazamiento se fijan en 1×10^{-5} (Ha nm⁻¹), 2×10^{-3} (Ha nm⁻¹) y 5×10^{-3} nm, respectivamente.

Asimismo, todos los cálculos se simulan empleando el modelo de supercelda¹⁸¹ que contiene 242 átomos con los siguientes parámetros de red: $a=b=23.298 \text{ \AA}$, $c=24.325 \text{ \AA}$ y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. La [Figura VIII.2.](#) muestra una representación esquemática de la vista superior de la supercelda que se utiliza para la simulación de las diferentes superficies.

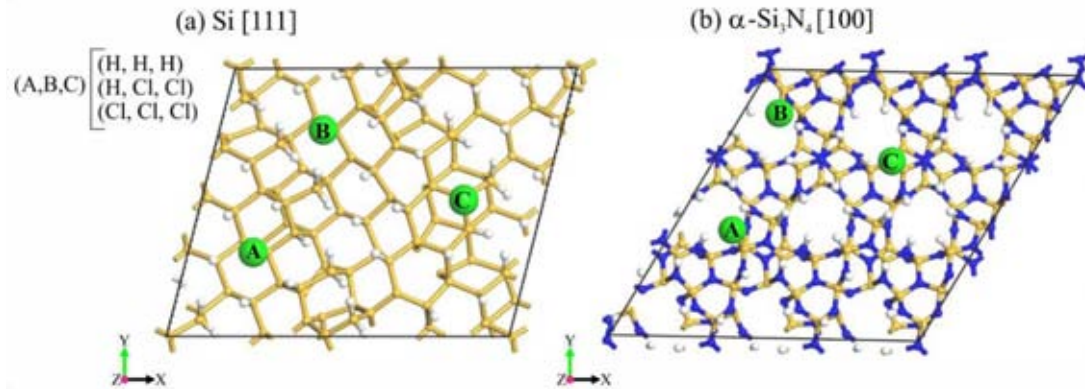


Figura VIII.2. Representación esquemática de la vista superior de la supercelda empleada para simular (a) la superficie rica en Si y (b) la superficie rica en N.

Para la superficie rica en Si se considera la estructura en bulto del silicio cristalino fcc en la dirección [111] y se modela como una superficie donde los enlaces presentes son Si-H, Si-Si y Si-Cl. Para la superficie rica en N se considera la fase cristalina mejor establecida para el nitruro de silicio, α -Si₃N₄¹⁸², en la dirección de crecimiento [100]. Esta superficie se modela con los enlaces Si-N, N-H, Si-H y Si-Cl. Cada superficie se coloca en una supercelda que tiene como mínimo 10 Å entre las repeticiones periódicas de la red en la dirección *c*, para evitar posibles interacciones entre ellas que pueden afectar los cálculos teóricos.

La interacción de los sililenos con la superficie se simula como la formación de un enlace entre los átomos Si o N de la superficie, los cuales constituyen centros de reacción. El cálculo de la energía relacionada con la extracción de HCl para la superficie rica en Si y en N se hizo mediante la evaluación de las energías de superficie del Si y del α Si₃N₄, respectivamente. Y se considera la formación de un hueco por la ausencia de hidrógeno o cloro en posiciones que pueden estar relacionadas con el proceso de extracción como consecuencia del bombardeo de H_{at} que se genera durante el proceso de PECVD.

VIII.3. ANEXO 3: MODELO TEÓRICO PARA SIMULAR LA REFLECTANCIA

VIII.3.1. Modelo para la reflectancia de una estructura de bicapa

Consideremos que la superficie del silicio cristalino (sustrato) está cubierta por una estructura de bicapa constituida por materiales cuyos índices de refracción son n_1 y n_2 , y los espesores d_1 y d_2 , como se muestra en la [Figura VIII.3](#). Basados en la teoría electrodinámica clásica se puede demostrar que, para incidencia normal de una onda electromagnética de longitud de onda λ , la reflectancia (R) del modelo de bicapa antirreflejante que se realiza en este trabajo está dada por la expresión siguiente¹⁸³:

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 + r_1^2 r_2^2 r_3^2 + 2r_1 r_2 (1 + r_3^2) \cos 2\theta_1 + 2r_2 r_3 (1 + r_1^2) \cos 2\theta_2 + 2r_1 r_3 \cos 2(\theta_1 + \theta_2) + 2r_1 r_2^2 r_3 \cos 2(\theta_1 - \theta_2)}{1 + r_1^2 r_2^2 + r_1^2 r_3^2 + r_2^2 r_3^2 + 2r_1 r_2 (1 + r_3^2) \cos 2\theta_1 + 2r_2 r_3 (1 + r_1^2) \cos 2\theta_2 + 2r_1 r_3 \cos 2(\theta_1 + \theta_2) + 2r_1 r_2^2 r_3 \cos 2(\theta_1 - \theta_2)} \quad (\text{VIII.2})$$

donde $r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}$, $r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}$, $r_3 = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3}$, $\theta_1 = \frac{2\pi n_1 d_1}{\lambda}$, $\theta_2 = \frac{2\pi n_2 d_2}{\lambda}$, siendo n_0 y n_3 los

índices de refracción del medio exterior (aire) y del silicio, respectivamente.

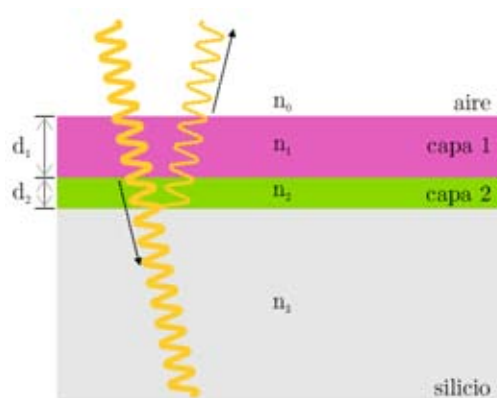


Figura VIII.3. Representación esquemática de la dispersión de la luz al incidir sobre una estructura de bicapa antirreflejante depositada sobre un sustrato de silicio.

Con la intención de tener un modelo teórico lo más preciso posible, aquí se considera explícitamente la dependencia del índice de refracción del silicio (n_3) con la longitud de onda λ . La [Figura VIII.4.](#) ilustra la dependencia considerada a 300 K¹⁸⁴.

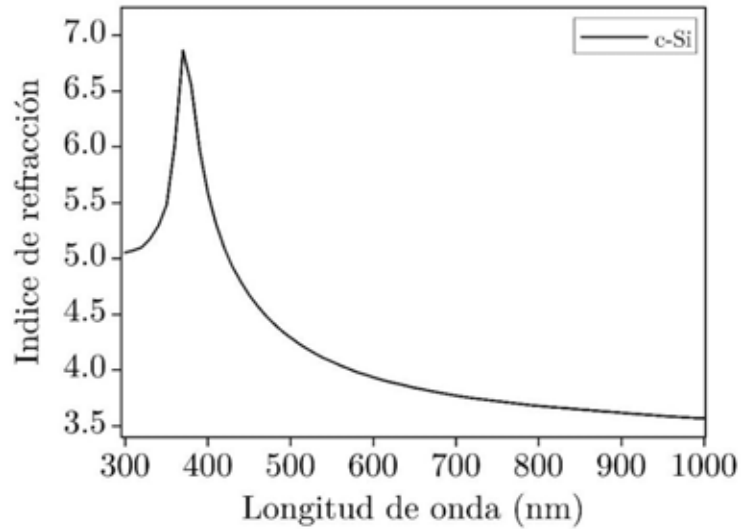


Figura VIII.4. Dependencia del índice de refracción del Si, a temperatura ambiente, con la longitud de onda.

VIII.3.2. Modelo para la reflectancia de una monocapa

Para el caso de una sola capa sobre el silicio, caracterizado por n_1 y d_1 , la reflectancia puede ser obtenida del modelo de bicapa antes discutido si hacemos $n_2=n_3$ en la expresión VIII.2. De acuerdo con dicha simplificación, la reflectancia para una monocapa antirreflejante resulta:

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2\cos 2\theta_1}{1 + r_1^2r_2^2 + 2r_1r_2\cos 2\theta_1}, \text{ donde ahora } r_2 = \frac{n_1 - n_3}{n_1 + n_3}.$$

IX. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

Como parte del trabajo de investigación presentado en esta tesis resultaron las siguientes publicaciones científicas:

1. E. Mon-Pérez, J. Salazar, E. Ramos, J. Santoyo Salazar, A. López Suárez, A. Dutt, G. Santana and B. Marel Monroy. “*Experimental and Theoretical rationalization of the growth mechanism of silicon quantum dots in non-stoichiometric SiN_x: role of chlorine in plasma enhanced Chemical vapour deposition*”. Nanotechnology 27 (2016) 455703 (12pp).
[doi:10.1088/0957-4484/27/45/455703](https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/45/455703)
2. E. Mon-Pérez, A. Dutt, J. Santoyo-Salazar, M. Sánchez and G. Santana. “*Double stack layer structure of SiN_x/pm-Si thin films for down-shifting and antireflection properties*”. “Accepted” en Materials Letter.

IX.1. OTRAS PUBLICACIONES

3. J. D. Escobar-Carrasquilla, C. Álvarez-Macías, A. Dutt, E. Mon-Pérez, B. M. Monroy, L. Huerta and G. Santana. “*Influence of oxygen concentration on the optoelectronics properties of hydrogenated polymorphous silicon thin films*”. “Under revision” en Thin Solid Films (Manuscript number TSF-D-16-02134) (Enviado el 9 de diciembre de 2016).
4. C. Álvarez-Macías, Juan David Escobar-Carrasquilla, Ateet Dutt, Elis Mon-Pérez, Luis Andrés Gómez González and Guillermo Santana. “*Development of optimal absorption nanocrystalline layer for thin film silicon solar cell applications*”. Enviado a Nano (Enviado el 27 de abril de 2017).

X. REFERENCIAS

- ¹ L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57, 1046 (1990).
- ² L. Pavesi, *J. Phys. Condens. Matter* 15, R1169 (2003).
- ³ S.M. Prokes, O.J. Glembocski, R.T. Collins, P.M. Fauchet, and M.A. Tischler, *Phys. Today* 50, 83 (1997).
- ⁴ Y. Mori, H. Kakiuchi, K. Yoshii, K. Yasutake, and H. Ohmi, 36, 3057 (2003).
- ⁵ F. Mazen, T. Baron, J.M. Hartmann, G. Brémond, and M.N. Séméria, *J. Cryst. Growth* 255, 250 (2003).
- ⁶ S.L. and P.R. i Cabarrocas, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 26, 17 (2004).
- ⁷ C. Ji and W.A. Anderson, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 85, 313 (2005).
- ⁸ A. Datta, J. Damon-Lacoste, M. Nath, P. Roca i Cabarrocas, and P. Chatterjee, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 159–160, 10 (2009).
- ⁹ J. Damon-Lacoste and P. Roca I Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* 105, (2009).
- ¹⁰ S. V. Kalinin, D.A. Bonnell, T. Alvarez, X. Lei, Z. Hu, J.H. Ferris, Q. Zhang, and S. Dunn, *Nano Lett.* 2, 589 (2002).
- ¹¹ G. Santana, B.M. Monroy, A. Ortiz, L. Huerta, J.C. Alonso, J. Fandiño, J. Aguilar-Hernández, E. Hoyos, F. Cruz-Gandarilla, and G. Contreras-Puentes, *Appl. Phys. Lett.* 88, 1 (2006).
- ¹² B.M. Monroy, G. Santana, J. Fandiño, a. Ortiz, and J.C. Alonso, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6, 3752 (2006).
- ¹³ J. Meier, R. Flückiger, H. Keppner, and A. Shah, *Appl. Phys. Lett.* 65, 860 (1994).
- ¹⁴ A. Remolina, B.M. Monroy, M.F. García-Sánchez, A. Ponce, M. Bizarro, J.C. Alonso, A. Ortiz, and G. Santana, *Nanotechnology* 20, 245604 (2009).
- ¹⁵ B.M.M. Peláez, *Mater. Av.* 14, 9 (2010).
- ¹⁶ Y.C. Fang, Z.J. Zhang, and M. Lu, *J. Lumin.* 126, 145 (2007).
- ¹⁷ J.R. Aguilar-Hernández, G. Monroy-Rodríguez, M. Cárdenas-García, and G.S. Contreras-Puente, *Mater. Sci. Eng. C* 27, 1074 (2007).
- ¹⁸ R.J. Walters, J. Kalkman, A. Polman, H.A. Atwater, and M.J.A. De Dood, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 73, 2 (2006).
- ¹⁹ D. Riabinina, C. Durand, M. Chaker, and F. Rosei, *Appl. Phys. Lett.* 88, 86 (2006).
- ²⁰ Y. Ishikawa, N. Shibata, and S. Fukatsu, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2249 (1996).
- ²¹ H.-S. Kwack, Y. Sun, Y.-H. Cho, N.-M. Park, and S.-J. Park, *Appl. Phys. Lett.* 83, 2901 (2003).
- ²² Y. Liu, Y. Zhou, W. Shi, L. Zhao, B. Sun, and T. Ye, *Mater. Lett.* 58, 2397 (2004).
- ²³ Y.-H. Lin, C.-L. Wu, Y.-H. Pai, and G.-R. Lin, *Opt. Express* 19, 6563 (2011).
- ²⁴ Q. Cheng, I. Levchenko, D. Song, S. Xu, and K.K. Ostrikov, *Funct. Mater. Lett.* 8, 1550054 (2015).
- ²⁵ M. Lipiński, *Mater. Sci. Eng.* 46, 69 (2010).
- ²⁶ T. Kim, N. Park, K. Kim, G.Y. Sung, Y. Ok, T. Seong, C. Choi, T. Kim, N. Park, K. Kim, and G. Yong, *Appl. Phys. Lett.* 5355 (2004).
- ²⁷ Y. Wang, D. Shen, Y. Liu, J. Zhang, Z. Zhang, Y. Liu, Y. Lu, and X. Fan, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 27, 284 (2005).
- ²⁸ M. Carrada, A. Zerga, M. Amann, J.J. Grob, J.P. Stoquert, A. Slaoui, C. Bonafos, and S. Schamm, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 147, 218 (2008).
- ²⁹ E.M. Esposito, L. V. Mercaldo, P.D. Veneri, L. Lancellotti, and C. Privato, *Energy Procedia* 2, 159 (2010).

- ³⁰ B.M. Monroy, G. Santana, J. Aguilar-Hernández, A. Benami, J. Fandiño, A. Ponce, G. Contreras-Puente, A. Ortiz, and J.C. Alonso, *J. Lumin.* 121, 349 (2006).
- ³¹ B.M. Monroy, G. Santana, A. Benami, A. Ortiz, J.C. Alonso, J. Fandiño, F. Cruz-Gandarilla, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, A. López-Suárez, and A. Oliver, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9, 2902 (2009).
- ³² E. Mon-Perez, J. Salazar, E. Ramos, J.S. Salazar, A.L. Suarez, A. Dutt, G. Santana, and B.M. Monroy, *Nanotechnology* 27, 455703 (2016).
- ³³ M.A. Green, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 14, 65 (2002).
- ³⁴ W. Shockley and H.J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 32, 510 (1961).
- ³⁵ L. Tsakalakos, *Mater. Sci. Eng. R Reports* 62, 175 (2008).
- ³⁶ V.I. Klimov, S.A.S. Ivanov, J. Nanda, M. Achermann, I. Bezel, J. a J.A. McGuire, and A. Piryatinski, *Nature* 447, 441 (2007).
- ³⁷ V.I. Klimov, *J. Phys. Chem. B* 110, 16827 (2006).
- ³⁸ A.J. Chatten, K.W.J. Barnham, B.F. Buxton, N.J. Ekins-Daukes, and M.A. Malik, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 75, 363 (2003).
- ³⁹ A. Luque and A. Martí, *Phys. Rev. Lett.* 78, 5014 (1997).
- ⁴⁰ A. Morales-Acevedo, in (2013).
- ⁴¹ M.A. Green, *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion* (Springer, 2003).
- ⁴² F. Sgrignuoli, P. Ingenhoven, G. Pucker, V.D. Mihailtchi, E. Froner, Y. Jestin, E. Moser, G. Sánchez, and L. Pavesi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 132, 267 (2015).
- ⁴³ G. Conibeer, *Mater. Today* 10, 42 (2007).
- ⁴⁴ M.Z. P. Löper, J. S. Hiller, M. Hermle, S. W. Glunz, in (Bad Hofgastein, 2011).
- ⁴⁵ F. Gourbilleau, C. Dufour, B. Rezgui, and G. Brémond, *Mater. Sci. Eng. B* 159–160, 70 (2009).
- ⁴⁶ S. Park, E. Cho, D. Song, G. Conibeer, and M.A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 684 (2009).
- ⁴⁷ E. Klampaftis, D. Ross, K.R. McIntosh, and B.S. Richards, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 1182 (2009).
- ⁴⁸ A.L. Martí, Antonio, *Next Generation Photovoltaics: High Efficiency through Full Spectrum Utilization* (IOP, Madrid, 2004).
- ⁴⁹ C. Strümpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Švrček, C. del Cañizo, and I. Tobias, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91, 238 (2007).
- ⁵⁰ D.L. Dexter, *Phys. Rev.* 108, 630 (1957).
- ⁵¹ F.S.H. W.W. Piper, J.A. DeLuca, *J. Lumin.* 8, 344 (1974).
- ⁵² A.W. de J. J.L. Sommerdijk, A. Bril, *J. Lumin.* 8, 341 (1974).
- ⁵³ B.M. Monroy, *Mater. Av.* 9 (2010).
- ⁵⁴ V. Fthenakis, *Third Generation Photovoltaics* (InTech, 2012).
- ⁵⁵ A.D. Yoffe, *Adv. Phys.* 42, 173 (1993).
- ⁵⁶ W.G.J.H.M. Sark, A. Meijerink, R.E.I. Schropp, J. a. M. Roosmalen, and E.H. Lysen, *Semiconductors* 38, 962 (2004).
- ⁵⁷ V. Švrček, A. Slaoui, and J.C. Muller, *Thin Solid Films* 451–452, 384 (2004).
- ⁵⁸ Z. Yuan, G. Pucker, A. Marconi, F. Sgrignuoli, A. Anopchenko, Y. Jestin, L. Ferrario, P. Bellutti, and L. Pavesi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, 1224 (2011).
- ⁵⁹ M.S. Yang, K.S. Cho, J.H. Jhe, S.Y. Seo, J.H. Shin, K.J. Kim, and D.W. Moon, *Appl. Phys. Lett.* 85, 3408 (2004).
- ⁶⁰ L. Liu, C.S. Jayanthi, and S.Y. Wu, *J. Appl. Phys.* 90, 4143 (2001).
- ⁶¹ L. Dal Negro, J.H. Yi, L.C. Kimerling, S. Hamel, A. Williamson, and G. Galli, *Appl. Phys. Lett.* 88,

- 2004 (2006).
- ⁶² J. Kistner, X. Chen, Y. Weng, H.P. Strunk, M.B. Schubert, and J.H. Werner, *J. Appl. Phys.* 110, (2011).
- ⁶³ M.M. Wolkin, J. Jorne, P. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, *Phys. Rev. Lett.* 82, 197 (1999).
- ⁶⁴ A. Puzder, A.J. Williamson, J.C. Grossman, and G. Galli, *J. Chem. Phys.* 117, 6721 (2002).
- ⁶⁵ B. Garrido Fernandez, M. López, C. García, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, *J. Appl. Phys.* 91, 798 (2002).
- ⁶⁶ K. Chen, Z. Ma, X. Huang, J. Xu, W. Li, Y. Sui, J. Mei, and D. Zhu, *J. Non. Cryst. Solids* 338–340, 448 (2004).
- ⁶⁷ R.M.S. W. P. Mulligan, D. H. Rose, M. J. Cudzinovic, D. M. d. Ceuster, K. R. McIntosh, D. D. Smith, in *19th EU PVSEC* (France, 2004), p. 387.
- ⁶⁸ A.W. Bett, F. Dimroth, G. Stollwerck, and O. V Sulima, *Appl. Phys. A* 69, 119 (1999).
- ⁶⁹ and B.S.R. K. R. McIntosh, in *Conf. Rec. IEEE 4th World Conf. Photovolt. Energy Convers.* (Hawaii, 2006), p. 2108.
- ⁷⁰ L.H. Slooff, R. Kinderman, a. R. Burgers, N.J. Bakker, J. a. M. van Roosmalen, a. Büchtemann, R. Danz, and M. Schleusener, *J. Sol. Energy Eng.* 129, 272 (2007).
- ⁷¹ G.C. Glaeser and U. Rau, *Thin Solid Films* 515, 5964 (2007).
- ⁷² S.H. Demtsu and J.R. Sites, in *IEEE 31st Photovolt. Spec. Conf.* (Florida, 2005), p. 347.
- ⁷³ A. Luque and S. Hegedus, editors, in (Wiley, 2003).
- ⁷⁴ A.S. J. Meier, J. Spitznagel, U. Kroll, C. Bucher, S. Fay, T. Moriarty, in *3rd World Conf. Photovolt. Energy Convers.* (2003), p. 2801.
- ⁷⁵ G. Dennler, K. Forberich, M.C. Scharber, C.J. Brabec, I. Tomiš, K. Hingerl, and T. Fromherz, *J. Appl. Phys.* 102, (2007).
- ⁷⁶ W.R. Taube, A. Kumar, R. Saravanan, P.B. Agarwal, P. Kothari, B.C. Joshi, and D. Kumar, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 101, 32 (2012).
- ⁷⁷ G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz, and J.C. Alonso, *J. Non. Cryst. Solids* 351, 922 (2005).
- ⁷⁸ J. Fandiño, G. Santana, L. Rodríguez-Fernández, J.C. Cheang-Wong, a. Ortiz, and J.C. Alonso, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 23, 248 (2005).
- ⁷⁹ S. Lebib and P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* 97, (2005).
- ⁸⁰ M. Losurdo, A. Grimaldi, A. Sacchetti, P. Capezuto, M. Ambrico, G. Bruno, and F. Roca, *Thin Solid Films* 427, 171 (2003).
- ⁸¹ C. Voz, D. Muñoz, M. Fonrodona, I. Martin, J. Puigdollers, R. Alcubilla, J. Escarre, J. Bertomeu, and J. Andreu, *Thin Solid Films* 511–512, 415 (2006).
- ⁸² T. Mueller, W. Duengen, Y. Ma, R. Job, M. Scherff, and W.R. Fahrner, *J. Appl. Phys.* 102, 0 (2007).
- ⁸³ J.P. Kleider, Y.M. Soro, R. Chouffot, A.S. Gudovskikh, P. Roca i Cabarrocas, J. Damon-Lacoste, D. Eon, and P.J. Ribeyron, *J. Non. Cryst. Solids* 354, 2641 (2008).
- ⁸⁴ B.R. Wu, D.S. Wu, M.S. Wan, W.H. Huang, H.Y. Mao, and R.H. Horng, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 993 (2009).
- ⁸⁵ S.L. and Y.P. Pere Roca i Cabarrocas, Anna Fontcuberta i Morral, *Pure Appl. Chem.* 74, 359 (2002).
- ⁸⁶ L. Hamui, A. Remolina, M.F. García-Sánchez, A. Ponce, M. Picquart, M. López-López, B.M. Monroy, and G. Santana, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 30, 85 (2015).
- ⁸⁷ O. Saadane, S. Lebib, A. V. Kharchenko, C. Longeaud, and R. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* 93, 9371 (2003).
- ⁸⁸ Y. Poissant, P. Chatterjee, and P. Roca i Cabarrocas, *J. Non. Cryst. Solids* 299–302, 1173 (2002).
- ⁸⁹ S.B. Li, Z.M. Wu, W. Li, N.M. Liao, and Y.D. Jiang, *Philos. Mag.* 87, 5539 (2007).

- ⁹⁰ H. Vach, Q. Brulin, N. Chaâbane, T. Novikova, P. Roca I Cabarrocas, B. Kalache, K. Hassouni, S. Botti, and L. Reining, *Comput. Mater. Sci.* 35, 216 (2006).
- ⁹¹ Y. Veschetti, J.C. Muller, J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, P.J. Ribeyron, and E. Rolland, *Thin Solid Films* 511–512, 543 (2006).
- ⁹² J. Zhao, A. Wang, P. Altermatt, and M.A. Green, *Appl. Phys. Lett.* 3636, 3636 (1995).
- ⁹³ F.C. Marques, 45, 1619 (1998).
- ⁹⁴ H. Takato, M. Yamanaka, and Y. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, L1665 (1992).
- ⁹⁵ P. Doshi, G.E. Jellison, and A. Rohatgi, *Appl. Opt.* 36, 7826 (1997).
- ⁹⁶ R. Hezel and R. Schörner, *J. Appl. Phys.* 52, 3076 (1981).
- ⁹⁷ L.A. Coldren, 125, 983 (n.d.).
- ⁹⁸ H. Nagel, A.G. Aberle, and R. Hezel, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 7, 245 (1999).
- ⁹⁹ H. Sankur and W.H. Southwell, *Appl. Opt.* 23, 2770 (1984).
- ¹⁰⁰ W.H. Southwell, *Appl. Opt.* 24, 457 (1985).
- ¹⁰¹ A.G. Aberle, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 8, 473 (2000).
- ¹⁰² F. Duerinckx and J. Szlufcik, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 72, 231 (2002).
- ¹⁰³ A. Cuevas, M.M.J. Kerr, and J. Schmidt, *Photovolt. Energy Convers. ...* 3 (2003).
- ¹⁰⁴ T. Yang, X. Wang, W. Liu, Y. Shi, and F. Yang, *Opt. Express* 21, 18207 (2013).
- ¹⁰⁵ S. Winderbaum, F. Yun, and O. Reinhold, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 15, (1997).
- ¹⁰⁶ D. Bouhafs, A. Moussi, A. Chikouche, and J.M. Ruiz, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 52, 79 (1998).
- ¹⁰⁷ B.S. Richards, S.F. Rowlands, C.B. Honsberg, and J.E. Cotter, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 11, 27 (2003).
- ¹⁰⁸ M. Kumar, T.B. Pandian, E. Sreekiran, and S. Narayanan, *Conf. Rec. Thirty-First IEEE Photovolt. Spec. Conf.* 2005. 1205 (2005).
- ¹⁰⁹ K. Choi and K. Kim, *Processing* 11, 341 (2010).
- ¹¹⁰ D. Gong, Y.-J. Lee, M. Ju, J. Ko, D. Yang, Y. Lee, G. Choi, S. Kim, J. Yoo, B. Choi, and J. Yi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 08KE01 (2011).
- ¹¹¹ K.P. Lim, D.K.T. Ng, and Q. Wang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49, 85302 (2016).
- ¹¹² W. Soppe, H. Rieffe, and A. Weeber, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 13, 551 (2005).
- ¹¹³ P. Roca I Cabarrocas, A. Fontcuberta I Morral, and Y. Poissant, *Thin Solid Films* 403–404, 39 (2002).
- ¹¹⁴ S.I. Ishihara, M. Kitagawa, T. Hirao, K. Wasa, T. Arita, and K. Mori, *J. Appl. Phys.* 62, 485 (1987).
- ¹¹⁵ P. Kounavis, D. Mataras, N. Spiliopoulos, E. Mytilineou, and D. Rapakoulias, *J. Appl. Phys.* 75, 1599 (1994).
- ¹¹⁶ W.G.J.H.M. SarkVan, *Thin Films and Nanostructures* (Academic Press, San Diego, 2002).
- ¹¹⁷ J.S. Hernández, *Análisis Del Efecto Del Cloro Sobre El Crecimiento de Nanoestructuras de Silicio Por PECVD a Partir de SiH₂Cl₂ Y NH₃.*, UNAM, 2016.
- ¹¹⁸ B.M.M. Peláez, *Inst. Investig. En Mater.* (2007).
- ¹¹⁹ A. Luque and S. Hegedus, editors, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (John Wiley and Sons, Ltd, 2003).
- ¹²⁰ C.J. Oliphant, C.J. Arendse, T.F.G. Muller, and D. Knoesen, *Appl. Surf. Sci.* 285, 440 (2013).
- ¹²¹ A. Zelenina, S.A. Dyakov, D. Hiller, S. Gutsch, V. Trouillet, M. Bruns, S. Mirabella, P. Löper, L. López-Conesa, J. López-Vidrier, S. Estradé, F. Peiró, B. Garrido, J. Bläsing, A. Krost, D.M. Zhigunov, and M. Zacharias, *J. Appl. Phys.* 114, (2013).
- ¹²² B.H. Kim, C.H. Cho, T.W. Kim, N.M. Park, G.Y. Sung, and S.J. Park, *Appl. Phys. Lett.* 86, 1 (2005).
- ¹²³ L.B. Ma, a. L. Ji, C. Liu, Y.Q. Wang, and Z.X. Cao, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom.*

- Struct. 22, 2654 (2004).
- ¹²⁴ A. Benami, G. Santana, B.M. Monroy, A. Ortiz, J.C. Alonso, J. Fandiño, J. Aguilar-Hernández, and G. Contreras-Puente, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 38, 148 (2007).
- ¹²⁵ A. Benami, G. Santana, A. Ortiz, A. Ponce, D. Romeu, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, and J.C. Alonso, *Nanotechnology* 18, 155704 (2007).
- ¹²⁶ H. Shirai, S. Jung, Y. Fujimura, and Y. Toyoshima, *J. Non-Cryst. Solids* 299, 118 (2002).
- ¹²⁷ M. Molinari, H. Rinnert, and M. Vergnat, in *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* (2003), pp. 445–449.
- ¹²⁸ Y.T. and H.S. Haiping Liu, Sughoan Jung, Yukihiro Fujimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L215 (2001).
- ¹²⁹ W. Liao, C. Lin, and S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 65, 2229 (2001).
- ¹³⁰ G.D. Cody, C.R. Wronski, B. Abeles, and E. Company, *Sol. Cells* 2, 227 (1980).
- ¹³¹ D.L. Staebler and C.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* 31, 292 (1977).
- ¹³² B.C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2nd ed. (CRC Press, 2011).
- ¹³³ G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 5, 2231 (1987).
- ¹³⁴ S. Rivillon, F. Amy, Y.J. Chabal, and M.M. Frank, *Appl. Phys. Lett.* 85, 2583 (2004).
- ¹³⁵ F. Ay and A. Aydinli, *Opt. Mater. (Amst.)* 26, 33 (2004).
- ¹³⁶ R. Chen, D.F. Qi, Y.J. Ruan, S.W. Pan, S.Y. Chen, S. Xie, C. Li, H.K. Lai, and H.D. Sun, *Appl. Phys. A* 106, 251 (2012).
- ¹³⁷ W.A. Lanford and M.J. Rand, *J. Appl. Phys.* 49, 2473 (1978).
- ¹³⁸ S.W.C. and S.W.J. Weeber A. W, Rieffe H. C., Romijn I. G., in *Photovolt. Spec. Conf. 2005. Conf. Rec. Thirty-First IEEE* (2005), pp. 1043–1046.
- ¹³⁹ Z. Yin and F.W. Smith, *Phys. Rev. B* 42, 3666 (1990).
- ¹⁴⁰ D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3rd ed. (2015).
- ¹⁴¹ R.A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*. (Cambridge University Press, 1991).
- ¹⁴² A. Shah. V., *Thin-Film Silicon Solar Cells. Engineering Science: Micro and Nanotechnology*. (EPFL Press, 2010).
- ¹⁴³ G.D. Cody, B.G. Brooks, and B. Abeles, *Sol. Energy Mater.* 8, 231 (1982).
- ¹⁴⁴ T.M. Mok and S.K. O’Leary, *J. Appl. Phys.* 102, (2007).
- ¹⁴⁵ J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, *Phys. Status Solidi* 15, 627 (1966).
- ¹⁴⁶ B. Garrido, M. López, O. González, a. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, and C. Bonafos, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3143 (2000).
- ¹⁴⁷ N.-M. Park, T.-S. Kim, and S.-J. Park, *Appl. Phys. Lett.* 78, 2575 (2001).
- ¹⁴⁸ K. Nishio, J. Kōga, T. Yamaguchi, and F. Yonezawa, *J. Non. Cryst. Solids* 312–314, 323 (2002).
- ¹⁴⁹ J. Kōga, K. Nishio, F. Yonezawa, and T. Yamaguchi, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 15, 182 (2002).
- ¹⁵⁰ W.H. Brattain, *Phys. Rev.* 72, 345 (1947).
- ¹⁵¹ Harry C. Gatos and Jacek Lagowski, *J. Vac. Sci. Technol.* 10, 130 (1973).
- ¹⁵² N. Ashkenasy, M. Leibovitch, Y. Shapira, F.H. Pollak, G.T. Burnham, and X. Wang, *J. Appl. Phys.* 83, 1146 (1998).
- ¹⁵³ J. Crocco, H. Bensalah, Q. Zheng, V. Corregidor, E. Avles, A. Castaldini, B. Fraboni, D. Cavalcoli, A. Cavallini, O. Vela, and E. Dieguez, *J. Appl. Phys.* 112, (2012).
- ¹⁵⁴ X.Z. Lin, T. Dittrich, S. Fengler, M.C. Lux-Steiner, and a. Ennaoui, *Appl. Phys. Lett.* 102, 143903 (2013).
- ¹⁵⁵ L. Kronik and Y. Shapira, *Surf. Sci. Rep.* 37, 1 (1999).
- ¹⁵⁶ L. Kronik and Y. Shapira, *Surf. Interface Anal.* 31, 954 (2001).

- ¹⁵⁷ D. Cavalcoli, B. Fraboni, and A. Cavallini, *Semicond. Semimetals* 91, 251 (2015).
- ¹⁵⁸ M. Leibovitch, L. Kronik, E. Fefer, L. Burstein, V. Korobov, and Y. Shapira, *J. Appl. Phys.* 79, 8549 (1996).
- ¹⁵⁹ H. Shirai, C. Fukai, Y. Sakuma, and Y. Moriya, *J. Non. Cryst. Solids* 266–269, 131 (2000).
- ¹⁶⁰ S. Kasouit, J. Damon-Lacoste, R. Vanderhaghen, and P. Roca i Cabarrocas, *J. Non. Cryst. Solids* 338–340, 86 (2004).
- ¹⁶¹ Y. Djeridane, A. Abramov, and P. Roca i Cabarrocas, *Thin Solid Films* 515, 7451 (2007).
- ¹⁶² B.M. Monroy Peláez, *Obtención de Nanocúmulos de Silicio Embebidos En Películas Delgadas de Nitruro de Silicio: Caracterización Y Estudio de Fotoluminiscencia*, Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- ¹⁶³ S. Koseki and A. Ishitani, *J. Appl. Phys.* 72, 5808 (1992).
- ¹⁶⁴ S. Koseki and A. Ishitani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 65, 3174 (1992).
- ¹⁶⁵ S. Koseki, A. Ishitani, and Y. Fujimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, 6518 (1997).
- ¹⁶⁶ A.A. Bagatur, K.P. Novoselov, A.A. Safonov, J.V. Cole, M. Stoker, and A.A. Korkin, *Surf. Sci.* 486, 213 (2001).
- ¹⁶⁷ A.A. Bagatur'yants, K.P. Novoselov, A.A. Safonov, L.L. Savchenko, J.V. Cole, and A.A. Korkin, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 3, 23 (2000).
- ¹⁶⁸ A. a. Korkin, *J. Electrochem. Soc.* 146, 4203 (1999).
- ¹⁶⁹ M.I. McCarthy, P. Rosmus, H.-J. Werner, P. Botschwina, and V. Vaida, *J. Chem. Phys.* 86, 6693 (1987).
- ¹⁷⁰ von T.L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, 2nd ed. (1966).
- ¹⁷¹ B. Bruneau, J. Wang, J.C. Dornstetter, and E. V. Johnson, *J. Appl. Phys.* 115, (2014).
- ¹⁷² Rinehart and Winston, *Introduction to Modern Optics* (New York, 1968).
- ¹⁷³ P.F. Trwoga, A.J. Kenyon, and C.W. Pitt, *J. Appl. Phys.* 83, 3789 (1998).
- ¹⁷⁴ S.N. Nagornykh, V.I. Pavlenkov, a. N. Mikhaylov, a. I. Belov, V. a. Burdov, L. V. Krasilnikova, D.I. Kryzhkov, and D.I. Tetelbaum, *Russ. Microelectron.* 43, 575 (2014).
- ¹⁷⁵ X. Wen, L. Van Dao, and P. Hannaford, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 3573 (2007).
- ¹⁷⁶ S. Liu, X. Zeng, W. Peng, H. Xiao, W. Yao, X. Xie, C. Wang, and Z. Wang, *J. Non. Cryst. Solids* 357, 121 (2011).
- ¹⁷⁷ D. Cavalcoli, M. Rossi, and A. Cavallini, *J. Appl. Phys.* 109, 53719 (2011).
- ¹⁷⁸ B. Delley, *J. Chem. Phys.* 92, 508 (1990).
- ¹⁷⁹ B. Delley, *J. Chem. Phys.* 113, 7756 (2000).
- ¹⁸⁰ B. Hammer, L. Hansen, and J. Nørskov, *Phys. Rev. B* 59, 7413 (1999).
- ¹⁸¹ A. Trejo, M. Calvino, E. Ramos, and M. Cruz-Irisson, *Nanoscale Res. Lett.* 7, 471 (2012).
- ¹⁸² M. Yashima, Y. Ando, and Y. Tabira, *J. Phys. Chem. B* 111, 3609 (2007).
- ¹⁸³ E.Y. Wang, F.T.S. Yu, V.L. Sims, E.W. Brandhorst, and J.D. Broder, in *10th IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (1973), pp. 168–171.
- ¹⁸⁴ M. a. Green and M.J. Keevers, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 3, 189 (1995).