



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“INFLUENCIA DEL HIDRÓGENO EN LAS PROPIEDADES
OPTOELECTRÓNICAS DE PELÍCULAS DELGADAS Y
DISPOSITIVOS DE SILICIO POLIMORFO”**

T E S I S

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

PRESENTA:

M. EN C. Leon Hamui Balas

COMITÉ TUTORAL:

Dr. Guillermo Santana Rodríguez

Instituto de Investigaciones en Materiales

Dr. Pere Roca i Cabarrocas

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Dra. Sandra E. Rodil Posada

Instituto de Investigaciones en Materiales



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

"After climbing a great hill, one only finds that there are many more hills to climb" Nelson Mandela

"Many of life's failures are people who did not realize how close they were to success when they gave up" Thomas A. Edison

"We would accomplish many more things if we did not think of them as impossible" Vince Lombardi.

"Impossible is just a big word thrown around by small men who find it easier to live in the world they've been given than to explore the power they have to change it. Impossible is not a fact. It's an opinion. Impossible is not a declaration. It's a dare. Impossible is potential. Impossible is temporary. Impossible is nothing."
Muhammad Ali

AGRADECIMIENTOS

Muchas gracias al CONACYT México por la beca otorgada para mis estudios de doctorado y mi estancia de investigación CVU 297213.

Agradezco el apoyo parcial financiero para la realización de este trabajo otorgado por CONACYT México bajo los proyectos 153948 y 179632, por DGAPA-UNAM PAPIIT bajo los proyectos IB101612 Y IN100914, y a SENER-CONACYT bajo el proyecto 151076.

Agradezco el apoyo otorgado por parte de PAEP-UNAM para la presentación de mi trabajo en varios congresos internacionales durante mis estudios de doctorado.

Agradezco a mi familia por todo su apoyo, sus consejos y motivación para poder lograr completar este objetivo. También les agradezco su paciencia y fortaleza en los momentos que lo requerían.

Agradezco a mi papá por sus enseñanzas, sus consejos, por todos los momentos que pasamos juntos. Por darme la motivación, el coraje y la perseverancia para seguir adelante y esforzarme en todo lo que me proponga, incluyendo esta meta que parecía inalcanzable. Pero sobre todo su cariño, amistad, apoyo y confianza en todo momento.

Agradezco a mi mamá por su apoyo incondicional, su paciencia, su atención, su confianza en mí, su guía, motivación y ayuda en los momentos difíciles. Admirando su fuerza, dedicación y agradeciendo mucho su cariño y amor que me tiene. Además, agradezco su comprensión y sus consejos que me mantuvieron enfocado a lo largo de todos mis estudios de doctorado.

Agradezco a mis hermanos por su paciencia, amistad, apoyo, compañía y principalmente su comprensión para poder sacar este trabajo adelante y poder completar una meta más, pero sobre todo, muy importante para mí. También les agradezco por valorar todo mi esfuerzo y darme consejos para cada situación que se presentó y las vivencias que hemos tenido juntos.

Agradezco a mi sobrino por su cariño y por haberme hecho esta última etapa de mi doctorado amena y alegre, y por las sonrisas que me saca cada vez que nos vemos.

Agradezco al Dr. Guillermo Santana por su gran compañía a lo largo de todo este trabajo. Así como también por su guía, sus muy útiles enseñanzas, sus comentarios, sus consejos, las vivencias que hemos tenido, sus bromas, pero sobre todo su confianza y su amistad desde el primer momento en que nos conocimos.

Agradezco al Dr. Pere Roca i Cabarrocas por recibirme de forma cálida, las largas horas de trabajo, su paciencia y su confianza. Además, Su ayuda y comentarios, sus valiosas enseñanzas y su motivación para lograr este trabajo a pesar de la distancia.

Agradezco a la Dra. Sandra E. Rodil por su apoyo, sus enseñanzas, su confianza, sus valiosos comentarios, opiniones y consejos que me permitieron un desarrollo satisfactorio de mis estudios de doctorado. También le agradezco todo el tiempo que me ha dado para mi formación de posgrado lo que me permitió lograr mis metas.

Agradezco a la Dra. Marel Monroy por su apoyo, amistad y confianza en todo momento. Además, le agradezco el haberme ayudado en muchas ocasiones que lo necesite y también por sus consejos que motivaban a seguir con mi trabajo de doctorado.

Agradezco a todo el piso en el IIM por todos los buenos momentos que pasamos, las anécdotas, consejos y bromas que podían hacer de un día difícil algo relajado.

Agradezco a mis colaboradores en los varios institutos, centros y escuelas por haberme brindado el apoyo y tiempo necesario para realizar diversas mediciones así como su interpretación y discusión.

Agradezco a mis amigos por su comprensión y amistad a pesar de mis ausencias.

Agradezco a mi jurado por su esfuerzo y sus muy útiles comentarios para lograr que este trabajo sea rico y adecuado para un trabajo de doctorado.

RESUMEN

En el presente trabajo se realiza un estudio de la influencia del hidrógeno en las propiedades optoelectrónicas de películas delgadas y dispositivos de silicio polimorfo. El silicio polimorfo (pm-Si:H) presenta unas mejoradas propiedades ópticas, de transporte y estabilidad comparadas con las que presenta el silicio amorfo convencional. Para poder entender los efectos de los parámetros de depósito de PECVD en el crecimiento y propiedades de las películas de pm-Si:H se hace un análisis exhaustivo de la estabilidad del hidrógeno así como de su entorno y configuración enlazante en las diferentes muestras. Las muestras se depositaron en diferentes series variando de forma independiente cada uno de los siguientes parámetros: potencia, temperatura, presión y flujo de silano. Cada una de estas series de muestras fue analizada y comparada, con lo que se observa que la variación de los parámetros de depósito genera un cambio en la morfología superficial y estructura de estas películas. Esta variación también afecta la forma en la que se incorporan los nanocristales en las películas, además de su tamaño y densidad. Las imágenes de HRTEM evidencian la existencia de los nanocristales dentro de la matriz amorfa de tamaños aproximados de 9 nm. La interacción del hidrógeno con la superficie de crecimiento está directamente relacionada con los parámetros de depósito. Esto se debe a que se afectan las reacciones que suceden en el plasma y derivan diversos tipos de radicales, en diferentes proporciones, que interactúan de forma distinta con la superficie de crecimiento. Esta variación en la incorporación de hidrógeno afecta la estabilidad de la película cuando es expuesta a luz o temperatura. Para comprender los efectos de la luz y la temperatura en el hidrógeno de las películas de pm-Si:H se han propuesto varios modelos de difusión que pueden ser a través de las microburbujas de hidrógeno o mediante el intercambio de enlaces de Si-H ya sea con dangling bonds o con otros enlaces Si-H. En el presente trabajo, se utilizaron diversas técnicas para caracterizar las propiedades estructurales y optoelectrónicas de las películas de pm-Si:H y relacionarlas con el hidrógeno. Al variar los parámetros de depósito fue posible obtener fracciones cristalinas en las películas de pm-Si:H entre 7.8% y 26.2%. Se obtuvieron muy diferentes morfologías superficiales con la variación de los parámetros de depósito, desde pequeños clústers superficiales con pequeñas

alturas hasta de gran tamaño con grandes alturas. Adicional a una variación en la tasa de depósito que puede generar un cambio y reorganización en la superficie de crecimiento, obteniendo diferentes rugosidades y películas más o menos compactas y ordenadas. Por otro lado, las propiedades ópticas se relacionan directamente con el contenido de hidrógeno en las películas, adicionado a si éste se encuentra débilmente o fuertemente enlazado lo cual deriva en la estabilidad de las películas de silicio polimorfo. Por otro lado se realizaron estudios de películas de pm-Si:H depositadas con precursores de diclorosilano y permitir una comparación con las muestras depositadas con silano. Estas muestras se analizaron en función de la fracción cristalina y se observaron las propiedades optoelectrónicas de las películas para determinar qué condiciones son las más adecuadas para el desarrollo de dispositivos con base a este material. Asimismo, se realizaron estudios en estructuras PIN y NIP con el propósito de conocer qué estructura es más estable ante la exposición a la luz. Se observaron cambios en las propiedades estructurales y optoelectrónicas por efecto de la exposición a la luz en las estructuras estudiadas. Se realizaron medidas de exodifusión en las estructuras multicapas con el fin de conocer los mecanismos involucrados en la difusión de hidrógeno durante el light-soaking. La capa tipo n de la estructura tipo PIN se daña por el light-soaking generando así una gran cantidad de dangling bonds, los cuales son posiciones de atrapamiento para el hidrógeno en el proceso de difusión durante el tratamiento térmico. Todo esto indica que la estructura tipo PIN de pm-Si:H es más estable que la estructura tipo NIP y que presenta un cambio estructural por efecto de la luz. Todo esto indica que el estudio del hidrógeno es fundamental para la comprensión de las propiedades de estas películas de pm-Si:H y para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos de mayor eficiencia y estabilidad.

CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	SILICIO AMORFO HIDROGENADO	5
1.2	SILICIO POLIMORFO HIDROGENADO	8
1.3	DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	11
1.4	DEPÓSITO DE LAS PELÍCULAS DE PM-Si:H	13
1.4.1	POTENCIA DEL PLASMA	16
1.4.2	TEMPERATURA DE SUBSTRATO	16
1.4.3	PRESIÓN	17
1.4.4	FLUJO DE GASES	17
1.5	EFFECTO STAEBLER-WRONSKI Y DEGRADACIÓN	17
1.6	EXODIFUSIÓN	20
2	OBJETIVOS	31
2.1	OBJETIVO GENERAL	31
2.2	OBJETIVOS PARTICULARES	31
3	METODOLOGÍA	33
4	DEPÓSITO POR PLASMA	34
5	DISPOSITIVOS DE MEDICIÓN	36
5.1	EXODIFUSIÓN	36
5.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN	37
5.3	PERFILOMETRÍA	39
5.4	MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	39

5.5	ELIPSOMETRÍA ESPECTROSCÓPICA	41
5.6	ESPECTROFOTOMETRÍA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS)	43
5.7	ESPECTROCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	45
5.8	ESPECTROSCOPIA RUTHERFORD DE IONES RETRODISPERSADOS (RBS)	46
5.9	DETECCIÓN DE ÁTOMOS EN RETROCESO ELÁSTICO (ERDA)	47
5.10	FOCUS ION BEAM (FIB)	49
5.11	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM)	50
6	<u>RESULTADOS</u>	52
7	<u>SERIE DE POTENCIA</u>	65
8	<u>SERIE DE TEMPERATURA</u>	76
9	<u>SERIE DE PRESIÓN</u>	91
10	<u>SERIE DE FLUJO</u>	102
11	<u>ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS</u>	111
11.1	RESULTADOS	113
12	<u>PELÍCULAS DE PM-SI:H DEPOSITADAS CON PRECURSOR DE DICLOROSILANO</u>	122
	<u>122</u>	
13	<u>ANÁLISIS GENERAL</u>	132
14	<u>CONCLUSIONES</u>	135
15	<u>REFERENCIAS</u>	137
16	<u>APENDICES</u>	142

16.1	RESULTADOS DE AFM SERIE DE POTENCIA	142
16.2	RESULTADOS DE AFM SERIE DE TEMPERATURA	143
16.3	RESULTADOS DE AFM SERIE DE PRESIÓN	145
16.4	RESULTADOS DE ELIPSOMETRÍA SERIE DE POTENCIA	147
16.5	RESULTADOS DE ELIPSOMETRÍA SERIE DE TEMPERATURA	148
16.6	RESULTADOS DE ELIPSOMETRÍA SERIE DE PRESIÓN	150
16.7	RESULTADOS DE ELIPSOMETRÍA SERIE DE FLUJO DE SILANO	152
16.8	RESULTADOS ERDA SERIE DE POTENCIA	155
16.9	RESULTADOS ERDA SERIE DE TEMPERATURA	157
16.10	RESULTADOS ERDA SERIE DE PRESIÓN	159
16.11	RESULTADOS RBS SERIE DE POTENCIA	161
16.12	RESULTADOS RBS SERIE DE TEMPERATURA	162
16.13	RESULTADOS RBS SERIE DE PRESIÓN	164
16.14	RESULTADOS EXODIFUSIÓN SERIE DE POTENCIA	167
16.15	RESULTADOS EXODIFUSIÓN SERIE DE TEMPERATURA	168
16.16	RESULTADOS EXODIFUSIÓN SERIE DE PRESIÓN	168
16.17	RESULTADOS EXODIFUSIÓN SERIE DE FLUJO DE SILANO	170
16.18	RESULTADOS RAMAN SERIE DE POTENCIA (1006264, 1006265, 1006266)	170
16.19	RESULTADOS RAMAN SERIE DE TEMPERATURA (1007073, 1007084, 1007087, 1007089)	172
16.20	RESULTADOS RAMAN SERIE DE PRESIÓN (1007092, 1007093, 1007095, 1007096)	173
16.21	RESULTADOS RAMAN SERIE DE FLUJO DE SILANO (1306141, 1306142, 1306143, 1306171, 1306172, 1306173)	174

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Radiación global media diaria en la república Mexicana por entidades federativas.	3
Figura 2. Radiación media anual de la Tierra.	4
Figura 3. Coeficiente de absorción de diferentes materiales semiconductores utilizados en celdas solares [40].	6
Figura 4. Comparativo de la estructura ordenada del silicio cristalino y la desordenada del silicio amorfo.	7
Figura 5. Modelo de la densidad de estados del silicio amorfo hidrogenado.....	8
Figura 6. Imagen de HRTEM de película de silicio polimorfo donde se muestra un nanocrystal [14].	9
Figura 7. Efecto de la luz en la movilidad de los portadores [53].	10
Figura 8. Componentes de estructura de celda solar tipo PIN.....	12
Figura 9. Irradiancia espectral del espectro de radiación solar en AM1.5, AM0 y del cuerpo negro	13
Figura 10. Esquema general de equipo PECVD.....	14
Figura 11. Modelo de depósito de películas de pm-Si:H y formación de nanocristales en el plasma.....	15
Figura 12. Modelo de efecto Staebler-Wronski [74].	18
Figura 13. Modelo de difusión del hidrógeno como hidrógeno libre y por intercambio de enlaces [79]. ..	19
Figura 14. Esquema de la densidad de estados del hidrógeno en el c-Si y a-Si:H para lograr la difusión [88]	21
Figura 15. Modelo paso a paso del movimiento de los átomos de hidrógeno para la formación de moléculas y su exodifusión durante la exposición a la luz [103].	23
Figura 16. Efecto de la exposición a la luz en la exodifusión de hidrógeno en pm-Si:H [29]	25
Figura 17. Comparativo de la exodifusión de hidrógeno en a-Si:H y pm-Si:H en función del tiempo de exposición a la luz. Se observa exodifusión en pm-Si:H aún después del apagado de la luz azul [29].	26
Figura 18. Modelo de dangling bonds en una microburbuja de hidrógeno y dentro del bulto [104].	27
Figura 19. Espectro de evolución de hidrógeno e imágenes que representan el reordenamiento atómico debido a la difusión del hidrógeno para las diferentes estructuras: a) microcristalina, b) nanoestructurada y c) amorfa. [105]	29
Figura 20. Sistema experimental para el estudio de la efusión de hidrógeno.....	36
Figura 21. Disposición general del sistema de medición de un microscopio AFM.....	40
Figura 22. Imagen de alta resolución de la punta de medición de un microscopio AFM	41
Figura 23. Efecto en la polarización de la luz al incidir sobre la muestra en SE.....	43
Figura 24. Elementos principales de un espectrómetro UV-Vis.....	45
Figura 25. Efecto de la colisión de iones en la medición de RBS.....	47
Figura 26. Disposición general de sistema de medición ERDA utilizado donde simultáneamente se mide RBS.....	48
Figura 27. Disposición general de un sistema FIB.....	49

<i>Figura 28. Imagen de alta resolución durante el proceso de obtención de una lamela para medición en HRTEM.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 29. Espesores de las películas de pm-Si:H por perfilometría al variar los parámetros de depósito.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 30. Tamaño promedio de nanocristales en las películas de pm-Si:H al variar los parámetros de depósito.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 31. Relación del tamaño promedio de nanocristales con la fracción cristalina obtenida de los diferentes parámetros de depósito de forma individual.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 32. Coeficiente de absorción efectivo de las películas de pm-Si:H al variar los parámetros de depósito.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 33. Gap óptico de las películas de pm-Si:H al variar los parámetros de depósito.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 34. Modelo multicapas propuesto para el modelado de SE.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 35. Ajuste del modelo multicapas utilizando los datos experimentales de Is y de Ic (1007092, 3.8 Torr).....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 36. Índice de Refracción (n) y coeficiente de extinción (k) resultado del modelo Tauc-Lorentz de la película de pm-Si:H (107092, 3.8 Torr).</i>	<i>61</i>
<i>Figura 37. Comparativo del coeficiente de absorción efectivo obtenido por UV-Vis y el coeficiente de absorción obtenido por SE a partir del modelo de Tauc-Lorentz (107092, 3.8 Torr).</i>	<i>61</i>
<i>Figura 38. Comparativo de los espesores obtenidos por perfilometría y por SE a partir del modelo de Tauc-Lorentz para la serie de temperatura.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 39. Metodología para la obtención de una lamela para HRTEM por FIB.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 40. Imagen de HRTEM y su magnificación donde se aprecia el tamaño de los nanocristales.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 41. Rugosidad en función de la potencia de depósito y las imágenes obtenidas por AFM.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 42. Deconvolución de un espectro Raman representativo de la serie de muestras con variación de potencia.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 43. Perfil en profundidad de la concentración de hidrógeno al variar la potencia de depósito.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 44. Resultados obtenidos por exodifusión para la serie de muestras con variación de potencia y deconvolución de una muestra representativa.</i>	<i>70</i>
<i>Figura 45. Presión parcial de hidrógeno total y cantidad de exodifusión de hidrógeno fuertemente y débilmente enlazado en función de la potencia de depósito.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 46. Comparativo de la banda stretching en función de la potencia de depósito y deconvolución de los espectros.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 47. Proporción de exodifusión de hidrógeno fuertemente y débilmente enlazado en la superficie de los nanocristales en función de la potencia de depósito.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 48. Índice de Refracción (n) y coeficiente de extinción (k) resultado del modelo Tauc-Lorentz de la película de pm-Si:H con variación de potencia.</i>	<i>74</i>
<i>Figura 49. Alturas promedio de los clústers en función de la temperatura de depósito y sus imágenes de AFM.</i>	<i>78</i>

<i>Figura 50. Deconvolución de un espectro Raman representativo de la serie de muestras con variación de temperatura.</i>	79
<i>Figura 51. Imagen HRTEM de la película de pm-Si:H, amplificación de un nanocrystal y su transformada de Fourier.</i>	80
<i>Figura 52. Comparativo de la banda stretching en función de la temperatura y deconvolución de los espectros.</i>	81
<i>Figura 53. Perfil en profundidad de la concentración de hidrógeno al variar la temperatura de depósito.</i>	82
<i>Figura 54. Resultados obtenidos por exodifusión para la serie de muestras con variación de temperatura y deconvolución de una muestra representativa.</i>	83
<i>Figura 55. Presión parcial de hidrógeno total y cantidad de exodifusión de hidrógeno fuertemente y débilmente enlazado en función de la temperatura de depósito.</i>	84
<i>Figura 56. Proporción de exodifusión de hidrógeno fuertemente y débilmente enlazado en la superficie de los nanocristales en función de la temperatura de depósito.</i>	85
<i>Figura 57. Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) resultado del modelo Tauc-Lorentz de la película de pm-Si:H con variación de temperatura.</i>	86
<i>Figura 58. Coeficiente de absorción resultado del modelo Tauc-Lorentz de la película de pm-Si:H con variación de temperatura comparado con la irradiancia espectral el sol.</i>	87
<i>Figura 59. Rugosidad superficial en función de la presión de depósito y sus imágenes de AFM.</i>	93
<i>Figura 60. Deconvolución de un espectro Raman representativo de la serie de muestras con variación de presión.</i>	93
<i>Figura 61. Imagen de HRTEM y su transformada de Fourier para una muestra representativa de la serie de presión. Además se muestra una amplificación donde se ve el tamaño de los nanocristales.</i>	94
<i>Figura 62. Perfil en profundidad de la concentración de hidrógeno al variar la presión de depósito.</i>	95
<i>Figura 63. Resultados obtenidos por exodifusión para la serie de muestras con variación de presión y deconvolución de una muestra representativa.</i>	96
<i>Figura 64. Presión parcial de hidrógeno total y cantidad de exodifusión de hidrógeno fuertemente y débilmente enlazado en función de la presión de depósito.</i>	97
<i>Figura 65. Comparativo de la banda stretching en función de la presión de depósito y deconvolución de los espectros.</i>	98
<i>Figura 66. Proporción de exodifusión de hidrógeno fuertemente y débilmente enlazado en la superficie de los nanocristales en función de la presión de depósito.</i>	99
<i>Figura 67. Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) resultado del modelo Tauc-Lorentz de la película de pm-Si:H con variación de presión.</i>	100
<i>Figura 68. Deconvolución de un espectro Raman representativo de la serie de muestras con variación del flujo de silano.</i>	103
<i>Figura 69. Comparativo de los espectros Raman con el incremento del flujo de silano. Se observa el efecto del flujo de silano en el hombro alrededor de 420 cm^{-1}.</i>	104

Figura 70. Fracción cristalina en función del flujo de silano.....	104
Figura 71. Efecto del incremento del flujo de silano en la tasa de depósito y en el gap óptico de las películas de pm-Si:H.	106
Figura 72. Comparativo de las componentes que integran la banda stretching en función de flujo de silano.	107
Figura 73. Resultados obtenidos por exodifusión para la serie de muestras con variación de flujo de silano y deconvolución de una muestra representativa.....	108
Figura 74. Presión parcial de hidrógeno total y cantidad de exodifusión de hidrógeno fuertemente y débilmente enlazado en función del flujo de silano.....	109
Figura 75. Proporción de exodifusión de hidrógeno fuertemente y débilmente enlazado en la superficie de los nanocristales en función del flujo de silano.	110
Figura 76. Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) resultado del modelo Tauc-Lorentz de la película de pm-Si:H con variación de flujo de silano.....	110
Figura 77. Efecto de la exodifusión en el espectro Raman. Además se muestra el efecto de la exposición a la luz en el espectro Raman de dispositivos tipo b) PIN y c) NIP.....	115
Figura 78. Efecto de la exposición a la luz en las medidas elipsométricas de las estructuras tipo PIN y NIP donde no se observa un cambio aparente.....	116
Figura 79. Efecto de la exposición a la luz en el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) de las estructuras tipo PIN y NIP.	117
Figura 80. Espectro de exodifusión para las muestras tipo PIN y NIP con y sin previa exposición a la luz.	118
Figura 81. Modelo de difusión del hidrógeno en dispositivos tipo PIN y NIP por el efecto de la luz y posteriormente un calentamiento.....	120
Figura 82. Imágenes HRTEM de las películas de pm-Si:H depositadas con a) 50 W y R=0.05, b) 50 W y R=0.1, c) 150 W y R= 0.05 y d) 150 W y R=0.1. Además se muestran los patrones de difracción de las muestras depositadas con 50 W y 150 W para R=0.1.	122
Figura 83. a) Imagen de HRTEM de la muestra depositada con 150 W y R=0.1 donde se muestra la fase amorfa y cristalina y b) el tamaño promedio de los nanocristales de silicio para R=0.1 en función de la potencia RF.....	123
Figura 84. Espectro Raman de las películas de pm-si:H depositadas con a) R=0.05 y b) R=0.1 con diferentes potencias. Se muestra la deconvolución de un espectro Raman para la muestra depositada con R=0.1 y 50 W.	125
Figura 85. Fotoconductividad en función de la fracción cristalina de las muestra depositadas con a) R=0.05 y b) R=0.1 con diferentes potencias.....	127
Figura 86. Fotosensitividad en función de la fracción cristalina de las muestras depositadas con a) R=0.05 y R=0.1 para diferentes potencias.	128

Figura 87. Coeficiente de absorcion efectivo a 2.19 eV de las muestras de pm-Si:H depositadas con a) R=0.05 y b) R=0.1 con diferentes potencias. Ademias se muestra una grafica de Tauc representativa para R=0.1..... 129

INDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Energía de activación de los picos de baja y alta temperatura para el α-Si:H y el pm-Si:H.....</i>	<i>28</i>
<i>Tabla 2. Matriz de muestras de pm-Si:H utilizadas para el presente trabajo</i>	<i>52</i>
<i>Tabla 3. Efecto de la potencia de depósito en la tasa de depósito, factor estructura y pasivación de la superficie de los nanocristales.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabla 4. Resultados de elipsometría espectroscópica en función de la potencia de depósito</i>	<i>65</i>
<i>Tabla 5. Composiciones de H, O y Si obtenidas por la simulación de RBS y ERDA en función de la potencia.</i>	<i>67</i>
<i>Tabla 6. Fracción cristalina, porcentaje de interfases y de cristalinidad en función de la potencia de depósito.....</i>	<i>68</i>
<i>Tabla 7. Efecto de la temperatura de sustrato en la tasa de depósito, fracción cristalina, factor estructura y pasivación de la superficie de los nanocristales.</i>	<i>77</i>
<i>Tabla 8. Resultados de elipsometría espectroscópica en función de la temperatura de depósito.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabla 9. Composiciones de H, O y Si obtenidas por la simulación de RBS y ERDA en función de la temperatura.</i>	<i>81</i>
<i>Tabla 10. Resultados de elipsometría espectroscópica en función de la presión de depósito.....</i>	<i>91</i>
<i>Tabla 11. Fracción cristalina, porcentaje de interfases y de cristalinidad en función de la presión de depósito. Además se muestra el factor estructura y el índice de pasivación de los nanocristales.....</i>	<i>92</i>
<i>Tabla 12. Composiciones de H, O y Si obtenidas por la simulación de RBS y ERDA en función de la presión.</i>	<i>94</i>
<i>Tabla 13. Efecto del flujo de silano en la tasa de depósito, factor estructura y pasivación de la superficie de los nanocristales</i>	<i>102</i>
<i>Tabla 14. Resultados de elipsometría espectroscópica en función del flujo de silano.</i>	<i>105</i>
<i>Tabla 15. Descripción general y espesores de las estructuras PIN y NIP utilizadas.....</i>	<i>114</i>
<i>Tabla 16. Resultados obtenidos del modelo de Tauc-Lorentz a partir de las medidas de SE.</i>	<i>116</i>
<i>Tabla 17. Variación de la fracción cristalina, espesor y gap óptico de las muestras en función de los parámetros de depósito.</i>	<i>124</i>

INTRODUCCIÓN

1.1	SILICIO AMORFO HIDROGENADO	5
1.2	SILICIO POLIMORFO HIDROGENADO	8
1.3	DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	11
1.4	DEPÓSITO DE LAS PELÍCULAS DE PM-Si:H	13
1.4.1	POTENCIA DEL PLASMA	16
1.4.2	TEMPERATURA DE SUBSTRATO	16
1.4.3	PRESIÓN	17
1.4.4	FLUJO DE GASES	17
1.5	EFFECTO STAEBLER-WRONSKI Y DEGRADACIÓN	17
1.6	EXODIFUSIÓN	20

1 Introducción

En los últimos años el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) ha sido el material base para la manufactura de dispositivos electrónicos de gran área como lo son los TFT's (thin film transistors), los cuales son la base de la creciente industria de las pantallas planas. Esto es una combinación de un bajo consumo de materiales y una baja temperatura de proceso lo cual resulta en un bajo costo de producción. Estos materiales son de interés ya que marcan una solución relacionada al aumento de la demanda y costo del silicio en bulto en los últimos años. Además, se han utilizado varias técnicas para optimizar los procesos de plasma para la manufactura de dispositivos PIN de silicio amorfo hidrogenado o incluso se han desarrollado nuevas estructuras. De este modo se han obtenido eficiencias de conversión de hasta un 10.1% [1] para una celda de juntura simple aunque teóricamente se puede alcanzar hasta un 19% de eficiencia [2]. No obstante, el silicio amorfo hidrogenado presenta una degradación inducida por luz conocida como el efecto Staebler-Wronski (SWE) [3]. El SWE es la creación de estados de defectos metaestables por efecto de la luz asociado con la ruptura de enlaces hidrógeno, los cuales actúan como centros de recombinación, reduciendo de este modo la eficiencia durante el funcionamiento del dispositivo [4, 5]. Intentando resolver este problema, se han investigado varios tipos de estructuras de celdas solares como lo son de doble y triple juntura que presentan innovaciones tecnológicas en el proceso de fabricación y adicionalmente nuevos materiales [6-8]. Esto ha permitido obtener una eficiencia de conversión inicial de 16.3% [9] y estabilizada de 13.4% [10]. La industria solar fotovoltaica (PV) a nivel internacional ha crecido de manera sostenida con índices de crecimiento anuales por encima del 30% durante la última década y durante los primeros años de la actual [1-3]. La rápida expansión de la industria PV se encuentra estrechamente ligada a los programas de ayuda de los gobiernos y como una alternativa para frenar el cambio climático. Estos esfuerzos han logrado incrementar la eficiencia de conversión de energía pero aún la degradación de los dispositivos es un factor limitante. Por otro lado, desde hace algunos años, en los Laboratorios de Materiales Avanzados para su Uso en Energías Renovables del Departamento de Materiales de Baja Dimensionabilidad, del Instituto de Investigaciones en

Materiales de la UNAM y en los laboratorios de Física de interfaces y películas delgadas, de la École Polytechnique en Paris, se ha venido trabajando en la obtención y estudio de diversos compuestos de silicio obtenidos por la técnica de depósito en fase vapor asistido por plasma, PECVD. Esta técnica, por su versatilidad y sencillez, permite obtener una gran variedad de materiales a partir de la descomposición de distintos compuestos en un plasma, en particular, haluros de silicio (SiH_4 , SiF_4 , SiH_2Cl_2 , SiCl_4) para obtener películas de silicio en sus diferentes fases. Más recientemente, y con el gran auge en la nanociencia y la nanotecnología, en ambos laboratorios se han comenzado investigaciones para la obtención de novedosos materiales para su uso en dispositivos fotovoltaicos a partir de nanocristales de silicio embebidos en diferentes matrices de compuestos de silicio.

El silicio polimorfo hidrogenado, el cual consiste de nanocristales embebidos en una matriz amorfa, presentan una mayor estabilidad bajo iluminación, mejores propiedades electrónicas y una menor densidad de defectos que el a-Si:H [14-19] convirtiéndolo en un material atractivo para aplicaciones fotovoltaicas [4, 14, 20]. Este material presenta una amplia gama de características debido a su estructura única intermedia entre las películas delgadas de silicio amorfo y de silicio microcristalino ($\mu\text{c-Si:H}$) [21-28]. Las propiedades ópticas del pm-Si:H son similares a las que presenta el a-Si:H sin embargo las propiedades de transporte son mejores, en particular la movilidad de huecos y la fotoestabilidad [18, 19] por lo que presenta una menor degradación [29-32]. Esto se debe a que la inclusión de los nanocristales genera un orden a medio alcance que tiene un efecto en el entorno que lo rodea [33]. El desorden estructural se ve significativamente disminuido por la presencia de los nanocristales de silicio así como también por cómo éstos se incorporaron a la película mejorando las propiedades de transporte [20, 34]. Debido a que el tamaño y la densidad de los nanocristales pueden ser controlados con los parámetros de depósito, es posible obtener cambios en las propiedades estructurales y optoelectrónicas de estos materiales [34]. Utilizando la técnica de PECVD para la producción de estas películas es posible controlar sus propiedades, incluyendo su resistividad y el tipo de conductividad, además de que es una técnica escalable. De este modo, al utilizar junto a los gases precursores compuestos como la fosfina y el diborano, que aportan fósforo y boro, es posible

obtener películas de silicio polimorfo hidrogenado sobre diferentes tipos de sustratos de conductividad tipo n y tipo p, respectivamente, permitiendo el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos. Al modificar y controlar la cristalinidad de este nuevo material, el ancho de banda prohibida puede variar desde 1.4 eV hasta 2.2 eV [28, 35, 36], lo cual permite que se pueda utilizar ya sea como un material fuertemente absorbente o como material semitransparente en ventanas para dispositivos fotovoltaicos a películas delgadas. Sin embargo, la configuración del enlace de hidrógeno es más compleja en este tipo de materiales debido a que se puede encontrar tanto en la matriz amorfa como en las interfases de la fase nanocristalina y amorfa. Debido a la gran importancia del hidrógeno en estos materiales [16, 17] los enlaces de hidrógeno y su estabilidad debe ser analizada y el conocimiento acerca del entorno del enlace de hidrógeno y su configuración dentro de la estructura de las películas es relevante. Un estudio detallado de este aspecto es importante en términos de la estabilidad de películas delgadas de pm-Si:H en dispositivos fotovoltaicos.

Una fuerte motivación para la realización de este trabajo es que en México se presenta uno de los más altos índices de insolación media del mundo, la cual es de 5 kWh/m². Además, presenta una casi homogénea irradiación solar a lo largo de todo el país (figura 1 y 2), volviéndolo un muy buen candidato para el aprovechamiento de esta tecnología.

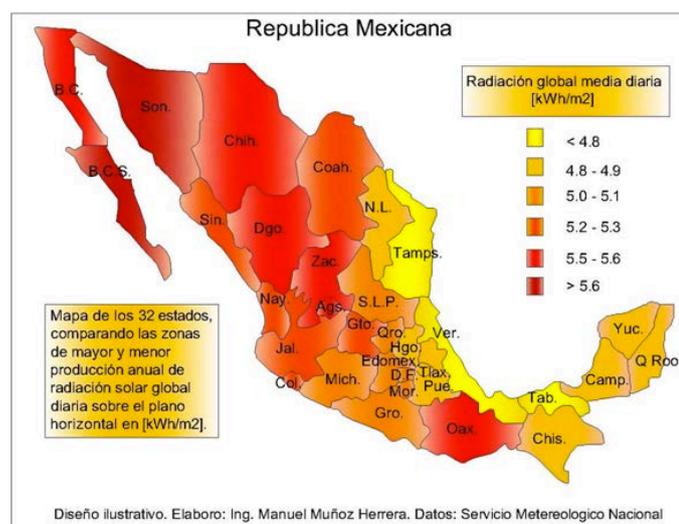


Figura 1. Radiación global media diaria en la república Mexicana por entidades federativas.

La capacidad instalada de sistemas fotovoltaicos en el mundo se ha incrementado generando más de 160 TWh/año para electrificación rural, bombeo de agua y refrigeración [11, 12]. Se espera que con el desarrollo de nuevas tecnologías y con el incremento de la capacidad instalada mundial se logre disminuir el costo promedio por módulo para el 2017 hasta 0.36 USD/Watt [11]. Sin embargo, los costos de generación e inversión de estos sistemas están aún altos (del rango de 3,500 a 4,500 dólares por kW generado, considerando tiempos de vida útiles de 20 años [55]). Se planea incrementar la capacidad fotovoltaica instalada en el país con las nuevas reformas energéticas, de 70 MW a 408 MW para el 2018. Todo lo anterior apunta, de acuerdo con el incremento en la demanda tanto urbana como en el campo mexicano, a que se hace necesario el desarrollo y fomento de tecnologías nacionales para el desarrollo de partes y componentes de los sistemas fotovoltaicos, lo cual justifica plenamente la inversión en los mismos.

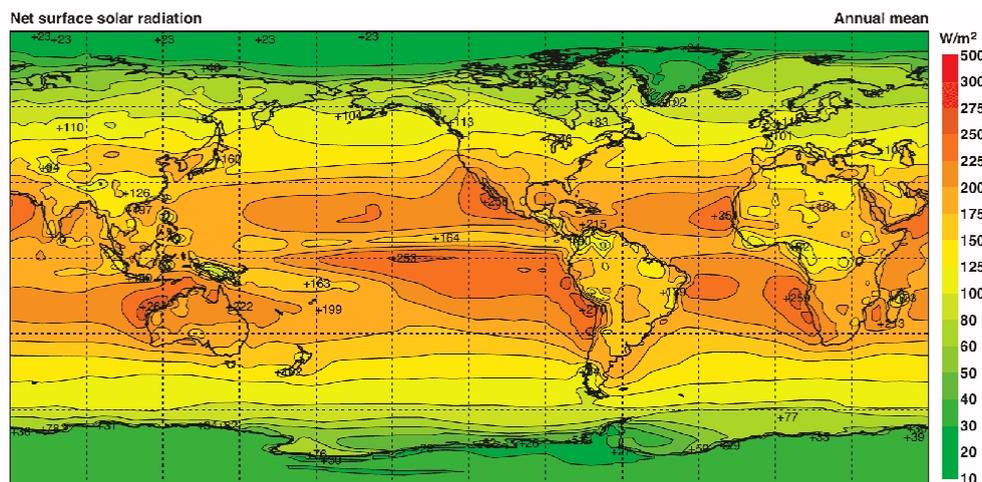


Figura 2. Radiación media anual de la Tierra.

En esta investigación, la influencia de los parámetros de depósito como la potencia, la temperatura, la presión y el flujo de silano, en los enlaces de hidrógeno en las películas de pm-Si:H depositadas a altas tasas de depósito (hasta 6.3 Å/s) son estudiadas en términos de los experimentos de exodifusión principalmente y experimentos adicionales. Se realiza la caracterización optoelectrónica de estos materiales en función de los parámetros de depósito y de la fracción cristalina con el fin de determinar la absorción, ancho banda prohibida. Esto permitirá determinar la estabilidad y funcionamiento dentro de estructuras fotovoltaicas tipo NIP y PIN de pm-Si:H y determinar cuál es la que presenta un mejor

desempeño con un menor índice de degradación. Las propiedades morfológicas y optoelectrónicas de las películas también se discuten en términos de la relación con los parámetros de depósito.

El objetivo de este trabajo es comparar y comprender los efectos de la evolución del hidrógeno en las propiedades optoelectrónicas de películas delgadas y estructuras multicapas de pm-Si:H. Para lo cual la preparación y caracterización óptica, eléctrica y estructural de películas de silicio polimorfo obtenidas por la técnica de PECVD con diferentes contenidos de hidrógeno es determinante. Asimismo es necesario el estudio de la influencia del hidrógeno en las propiedades optoelectrónicas del material realizando estudios de degradación mediante exposición prolongada a la luz y el efecto del tratamiento térmico durante el experimento de exodifusión. Se estudiarán por lo tanto, las condiciones de obtención de capas variando la potencia del plasma, temperatura del sustrato, flujo de silano y presión de la cámara. Por otro lado, se optimizarán las condiciones de depósito para la obtención de estructuras multicapas de pm-Si:H con base en los estudios de exodifusión con el propósito de entender el comportamiento del hidrógeno en los dispositivos fotovoltaicos. Las diferentes caracterizaciones tanto de las películas como de las estructuras fabricadas se realizarán por microscopia electrónica de barrido y transmisión, microscopia de fuerza atómica, espectroscopía Raman, ERDA, complementada con RBS, espectroscopia de infrarrojo (FTIR), espectroscopia UV-vis, elipsometría espectroscópica (SE), microscopia de fuerza atómica (AFM), perfilometría, exodifusión y caracterizaciones eléctricas. Todos estos estudios se realizaron mediante la colaboración con varios laboratorios y en nuestras instalaciones.

1.1 Silicio Amorfo Hidrogenado

Considerando que el silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre después del oxígeno, actualmente los dispositivos fotovoltaicos de películas delgadas utilizan como capa de absorción de la luz principalmente el silicio amorfo hidrogenado. Esto se debe a que presenta un coeficiente de absorción relativamente alto en la región del visible del espectro solar como se observa en la figura 3 donde se comparan diversos materiales. Esto implica que se

requiere menos espesor de material para absorber la luz y, siendo de los más económicos, al utilizar películas delgadas se puede disminuir el costo de los dispositivos fotovoltaicos. Sin embargo, este material tiene la desventaja al ser depositado de manera convencional de presentar una degradación de sus propiedades optoelectrónicas bajo exposición prolongada a la luz solar, lo cual provoca una disminución en la eficiencia de las celdas solares [37-39].

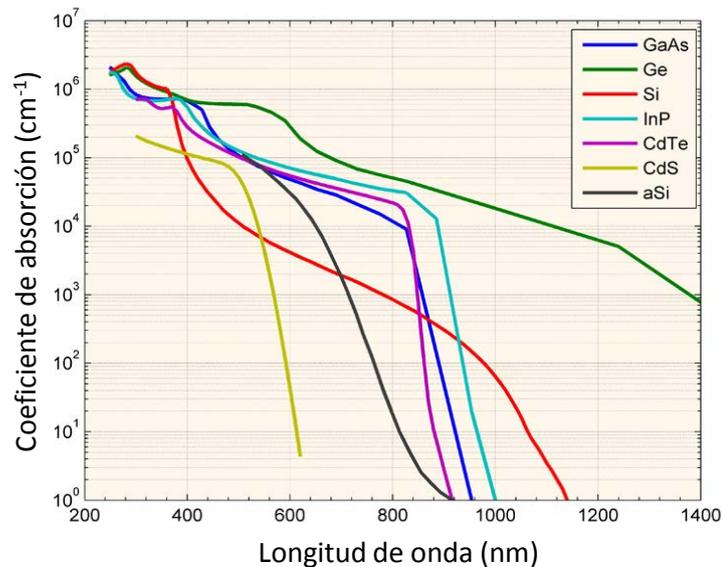


Figura 3. Coeficiente de absorción de diferentes materiales semiconductores utilizados en celdas solares [40].

En el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) cada átomo se encuentra enlazado con cuatro átomos coordinados con una simetría aproximadamente tetragonal. Esto se debe a que las longitudes de los enlaces (1.9% mayor al del c-Si) y sus ángulos están un poco desviados (11.4°) respecto a una estructura tetragonal ideal. El silicio amorfo hidrogenado no tiene orden a largo alcance como en el caso del silicio cristalino (figura 4). La diferencia en la longitud de enlaces y las desviaciones en la orientación de los enlaces, ocasiona estados de colas de banda como se observa en la figura 5. El coeficiente de absorción que presenta este material, es mucho mayor al del c-Si, por lo que no es necesario grandes espesores de películas para absorber por completo la luz solar incidente [41].

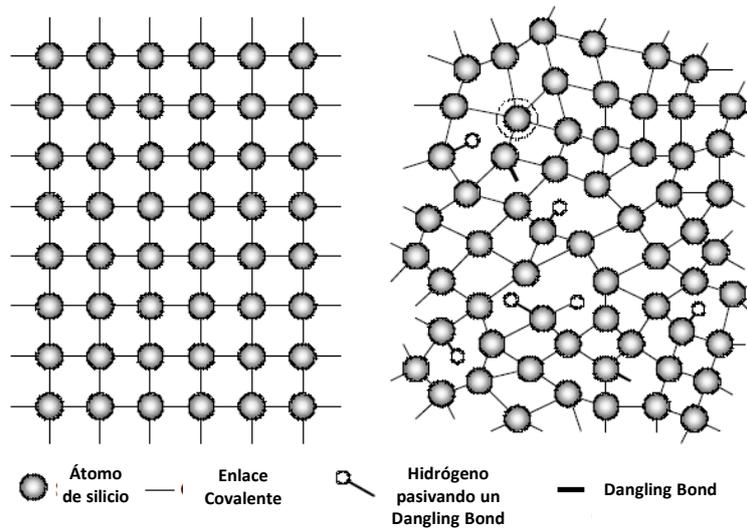


Figura 4. Comparativo de la estructura ordenada del silicio cristalino y la desordenada del silicio amorfo.

Los semiconductores amorfos son muy propensos a contener defectos debido a enlaces rotos o libres (dangling bonds). Para saturar los dangling bonds este material se debe pasivar utilizando hidrógeno y así disminuir el efecto de los defectos sobre los portadores de carga, obteniendo una mayor eficiencia en una celda solar. A pesar de la pasivación con hidrógeno en el a-Si:H aún quedan muchos dangling bonds que producen un número significativo de estados intermedios o profundos en la banda prohibida, generados por los defectos [41, 42] (figura 5). Si no existiera la pasivación de estas películas, la alta densidad de defectos no permitiría el dopaje y del mismo modo reduciría la movilidad y tiempo de vida de los portadores de carga. La luz absorbida en este material crea pares electrón hueco que pueden ser atrapados en los estados localizados en el gap (ancho de banda prohibida) muy fácilmente disminuyendo su desempeño en una aplicación. Adicionalmente, este material presenta el efecto Staebler-Wronski, el cual reduce el rendimiento del dispositivo [30, 43, 44].

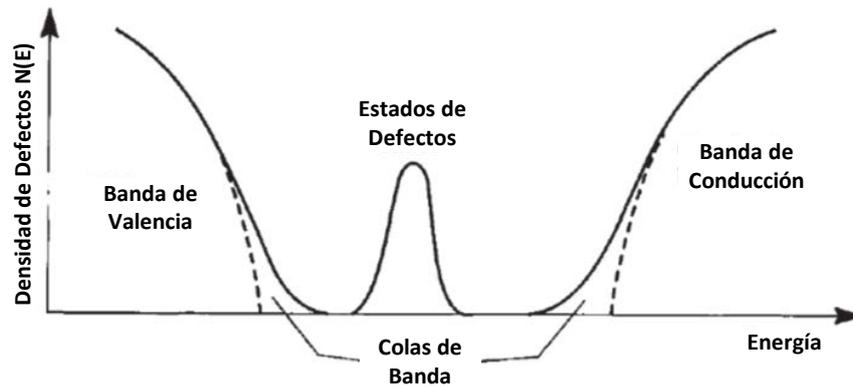


Figura 5. Modelo de la densidad de estados del silicio amorfo hidrogenado.

El primer trabajo de investigación acerca del depósito de a-Si mediante una descarga de silano fue realizado en 1969 por Chittik. La posibilidad de dopar este material tipo n o tipo p fue descubierta por Carlson y Spear-Lecomber unos años más tarde. En el año de 1976 Carlson y Wronski construyeron la primera celda solar de a-Si:H tipo p-i-n de manera experimental y consiguieron una eficiencia de conversión de energía de 2.4% con lo cual mostraron que el a-Si:H tiene buenas y útiles propiedades optoelectrónicas [45, 46], actualmente la eficiencia de dichas celdas supera el 10.1% de eficiencia en junta simple. No pasó mucho tiempo antes de que se supiera que la concentración de hidrógeno determinaba las propiedades optoelectrónicas de estos materiales.

1.2 Silicio Polimorfo Hidrogenado

Resultados recientes han mostrado que los dispositivos hechos con materiales que se encuentran en la transición amorfo-cristalina presentan un mejor rendimiento y mejores propiedades eléctricas y ópticas [30, 36, 37, 44, 47-51]. Así, buscando las condiciones óptimas para el crecimiento, se comenzaron a depositar películas por PECVD en condiciones cercanas a la formación de polvos pero sin llegar a producir películas microcristalinas, encontrando un nuevo tipo de material formado por una estructura de conglomerados (*clústers*) de átomos de silicio de tamaño nanométrico (aprox. 2 nm) embebidos en una matriz amorfa como se muestra en la figura 6.

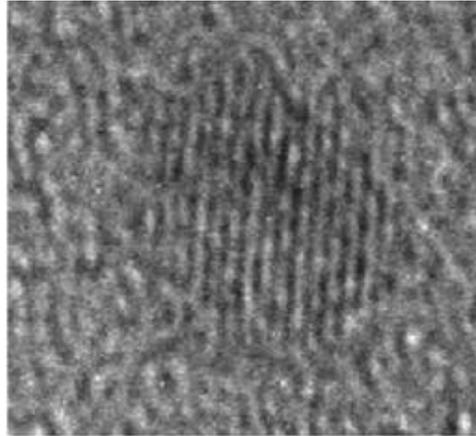


Figura 6. Imagen de HRTEM de película de silicio polimorfo donde se muestra un nanocristal [14].

A esta nueva estructura, que mejora las propiedades electrónicas y de transporte bajo exposición prolongada de luz, con respecto a las de a-Si:H, Roca i Cabarrocas et al. la llamaron silicio polimorfo hidrogenado (**pm-Si:H**) [30, 31, 44]. La figura 7 muestra el efecto del tiempo de iluminación en la movilidad de los portadores de carga para muestras tanto de a-Si:H, pm-Si:H como de μ c-Si:H. Esta medición se realizó a 30°C en función del tiempo de exposición a un haz de alta intensidad (350 mW/cm³) con temperatura controlada a 80°C. Se incrementó la fracción cristalina (denotada por F_c en la figura 7) desde un material totalmente amorfo hasta un material microcristalino con $F_c=96\%$ pasando por el pm-Si:H y un material parcialmente microcristalino. Se puede observar el mejoramiento de las propiedades eléctricas con respecto al silicio amorfo hidrogenado y también se puede observar el efecto de la degradación en el tiempo. Para que el silicio microcristalino presente una buena estabilidad es necesario tener altas fracciones cristalinas. Se puede observar una mayor degradación al inicio de la iluminación para las películas de pm-Si:H comparado con las de a-Si:H. Sin embargo, actualmente las películas de pm-Si:H muestran mayor estabilidad bajo iluminación cuando sobrepasan las 100 hrs de iluminación estabilizándose a un valor comparado con el a-Si:H que se sigue degradando [52].

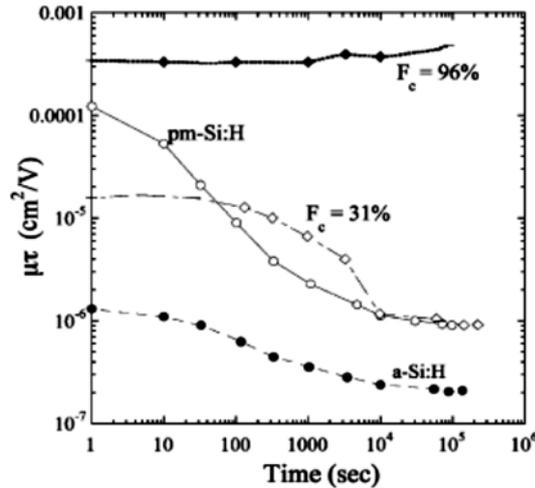


Figura 7. Efecto de la luz en la movilidad de los portadores [53].

El silicio polimorfo ha atraído mucha atención debido a su estructura única y las propiedades optoelectrónicas que de ella se derivan. Los compuestos de silicio polimorfo consisten fundamentalmente de nanocristales de silicio embebidos en una matriz de silicio amorfo. La variación en sus propiedades está definida en lo fundamental, por el tamaño y la densidad de los nanocristales de silicio embebidos en la matriz, así como también por su cristalinidad [31, 42, 54]. De hecho, en dependencia de las propiedades de la matriz en donde se encuentren embebidos los nanocristales de silicio, se puede variar la magnitud de la brecha prohibida del material, así como también sus propiedades electrónicas [31, 36, 54]. De tal forma que éste se puede utilizar como un material, ventana (emisor de las celdas solares) o absorbente en la construcción de una celda solar. Así, el silicio polimorfo se convierte en un material prometedor para la fabricación de dispositivos electrónicos y fotónicos (sensores de luz, emisores de luz, celdas solares, transistores en películas delgadas TFT, etc.). Esto se debe a que presenta algunas ventajas comparado con los materiales utilizados convencionalmente en esas aplicaciones como lo es el silicio amorfo [47-50]. Algunas de estas propiedades son su mejor estabilidad después de una iluminación prolongada, baja densidad de defectos y mejores características de transporte [31, 36]. El presente trabajo ofrece una visión para la implementación de silicio polimorfo hidrogenado en la producción de celdas solares utilizando la técnica a PECVD, que además de aportar a la economía y desarrollo del país, puede aprovechar su potencial de insolación.

1.3 Dispositivos Fotovoltaicos

Los dispositivos fotovoltaicos tienen como principio de funcionamiento la separación de cargas. Las celdas solares son dispositivos de conversión directa que transforman la potencia del sol en potencia eléctrica DC (corriente directa). La corriente generada es el resultado del movimiento de cargas fotogeneradas en una dirección determinada, por acción del campo eléctrico al interior del dispositivo. Cuando un fotón interactúa con el Si tipo intrínseco y tiene mayor energía que E_g (gap óptico), un electrón hace una transición de la banda de valencia a la banda de conducción convirtiéndose en un electrón de conducción y deja en la banda de valencia un hueco. Se dice que se genera un par electrón-hueco. Los electrones y huecos fotogenerados deben de ser separados espacialmente de manera que contribuyan a la corriente neta generada en el dispositivo. Esta separación de cargas en un dispositivo p-n se realiza mediante un campo eléctrico interno el cual se encuentra cercano a la juntura. El efecto fotovoltaico se da de la siguiente manera para una estructura tipo p-n: con la absorción de fotones, se forman pares electrón hueco tanto en el semiconductor tipo p como en el tipo n. Debido a la difusión los portadores de carga minoritarios en cada semiconductor alcanzan la unión p-n, en donde el campo eléctrico existente se encarga de desplazarlos a la región donde estos electrones y huecos son portadores mayoritarios. La región p se carga positivamente mientras que la n negativamente, lo que da lugar a una fuerza electromotriz en una carga exterior acoplada, es decir, una corriente. Los electrones excitados pierden rápidamente su energía mediante la termalización, decayendo a la base de la banda de conducción en la cual se difunde (conducción) al haber una separación de cargas. Cuando el electrón del par electrón-hueco decae de su estado excitado en la banda de conducción a la banda de valencia se le conoce como un proceso de recombinación. El campo eléctrico de una juntura p-n previene la recombinación de los portadores de carga fotogenerados y favorece la conducción, sin embargo aún se puede producir recombinaciones por otro tipo de mecanismos y esto es un proceso importante de pérdidas en eficiencia para una celda solar. En realidad, para materiales amorfos los electrones y huecos fotogenerados no presentan grandes longitudes de difusión debido a la alta densidad de defectos, mismas que se ven reducidas aún más en los materiales dopados. Para resolver esto se introduce una capa intrínseca entre las capas

dopadas tipo p y tipo n con espesor menor al camino libre medio del portador de carga más lento. Debido a la presencia del campo eléctrico la mayoría de los portadores de carga son recolectados ya que el camino libre medio se incrementa y pasa a ser mayor que el espesor del dispositivo. Una celda tipo p-i-n (figura 8) tiene como componentes principales un vidrio transparente, una película conductora transparente, una película tipo i de aproximadamente 500 nm entre dos películas altamente dopadas con átomos de impurezas del orden de 10^{17} a 10^{19} , una de tipo p+ y una de tipo n- de aproximadamente 10 nm, y una base de metal que funciona como contacto trasero.

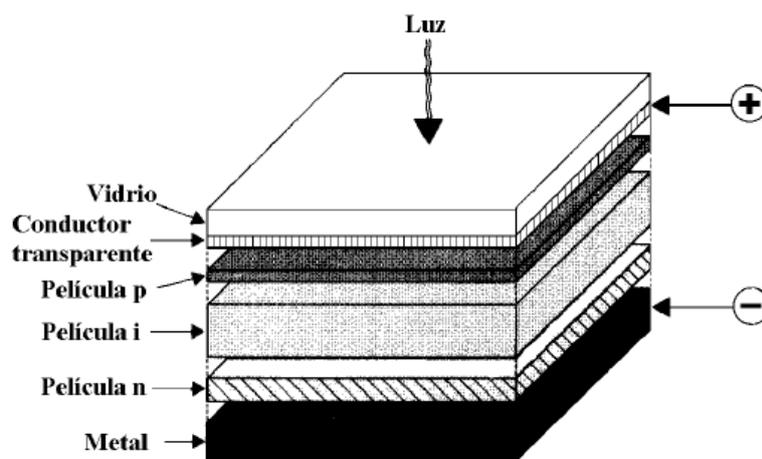


Figura 8. Componentes de estructura de celda solar tipo PIN

La energía y la longitud de onda de los fotones están relacionadas por la ecuación de Planck-Einstein $E=hc/\lambda$. De esta manera podemos relacionar la forma del espectro solar con la interacción que tienen los fotones con los diferentes materiales considerando su energía de incidencia y aprovechando al máximo la energía solar. Los fotones de mayor interés del espectro electromagnético son los de longitud de onda en el rango de la luz visible, que cubre aproximadamente del violeta al rojo (de $0.4 \mu\text{m}$ a $0.7 \mu\text{m}$); de luz ultravioleta (de $0.01 \mu\text{m}$ a $0.4 \mu\text{m}$) y de luz infrarroja (de $0.7 \mu\text{m}$ a $3 \mu\text{m}$) como se observa en la figura 9. La radiación AM1.5 y AM0 se refieren a la radiación solar al nivel del mar y en la parte más alta de la atmosfera respectivamente.

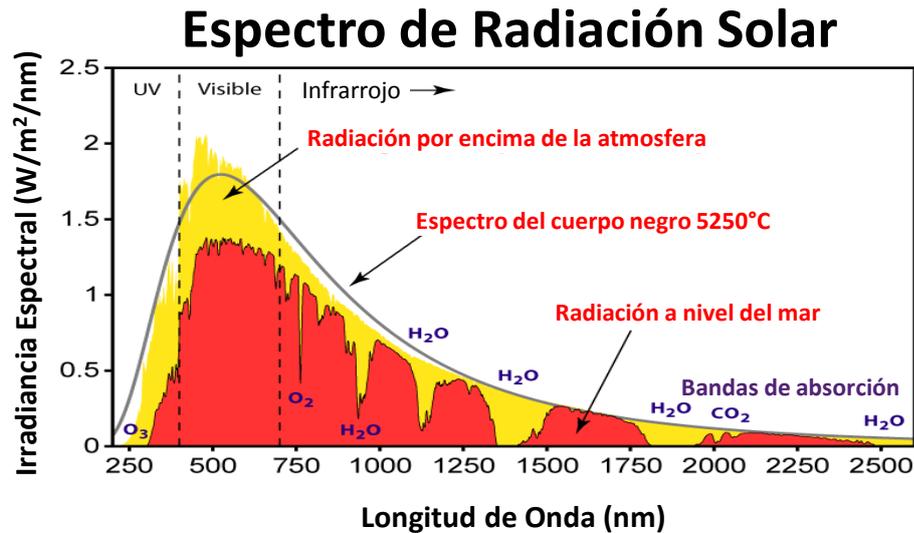


Figura 9. Irradiancia espectral del espectro de radiación solar en AM1.5, AM0 y del cuerpo negro

1.4 Depósito de las películas de pm-Si:H

Las películas delgadas de silicio se usan actualmente para dispositivos fotovoltaicos de áreas grandes ($1.1 \times 1.3 \text{ m}^2$) en lugar del silicio cristalino. A diferencia del silicio cristalino las películas delgadas de silicio no requieren altos costos de fabricación. Actualmente la tecnología a películas delgadas se basa en un simple y barato proceso de depósito muy por debajo del punto de fusión del silicio depositado sobre vidrio u otros sustratos de bajo costo incluyendo los flexibles. Hasta estos momentos la técnica más común para producir a-Si:H con calidad para dispositivos y escalable es la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD). Este proceso se basa en la descomposición en un plasma de los precursores de silicio (principalmente silano SiH_4 en este trabajo), disociándolo entre dos electrodos paralelos con una descarga con frecuencia de excitación de 13.56 MHz y generando un depósito sobre el sustrato. Esto se debe a que el plasma genera iones y otras especies reactivas que permiten el depósito de silicio a bajas temperaturas ($100\text{-}300^\circ\text{C}$). Además, el hidrógeno es incorporado al mismo tiempo en la estructura durante el proceso de crecimiento y se puede dopar fácilmente añadiendo los gases apropiados durante el depósito. Debido a la gran cantidad de parámetros que se pueden controlar en proceso de depósito esta técnica es complicada y debe ser estudiada para producir un buen material. En la figura 10 se muestra el esquema general de un reactor PECVD donde se muestra el funcionamiento del equipo cuando está encendida la fuente RF. Existe una amplia

diversidad de equipos de PECVD con varias geometrías de la cámara, disposiciones del sustrato y entradas de los gases pero se esquematiza un equipo general en la figura 10 para mostrar fundamentalmente su funcionamiento.

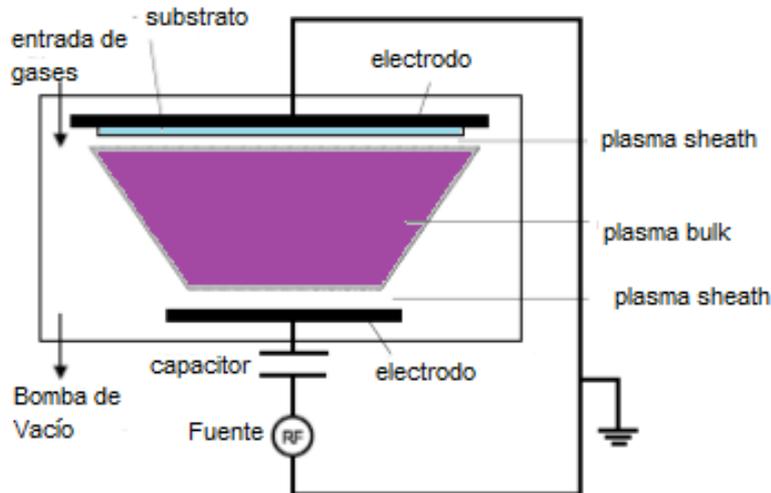


Figura 10. Esquema general de equipo PECVD

La presión de gas determina el camino libre medio de las colisiones de las moléculas de gas y esto afecta si las reacciones se llevan a cabo en la superficie de crecimiento o en el plasma [56]. La temperatura del sustrato controla las reacciones químicas en la superficie de crecimiento y el contenido de hidrógeno en las películas, con lo cual se ven afectadas principalmente las propiedades físicas y la morfología de las películas. La potencia controla la tasa de disociación del gas precursor y por lo tanto la tasa de depósito. Otros parámetros que pueden ser controlados son el flujo del gas, la dilución del gas en hidrógeno, la polarización del electrodo, la geometría del reactor, entre otros. Al parecer la reacción del hidrógeno con la superficie de crecimiento durante el depósito juega un papel determinante en las propiedades del material. Hay evidencia de que durante el depósito los radicales SiH_3 se insertan en enlaces Si-Si que presentan altos esfuerzos [59]. La técnica de PECVD permite el control de la densidad y tamaño de los nanocristales de silicio en función de las necesidades específicas de las diferentes aplicaciones que se le quiera dar a la película de pm-Si:H. En trabajos anteriores se ha observado que los nanocristales de silicio se forman en el plasma y se incorporan en la superficie que está creciendo [15, 57, 58], siendo

dependientes de la química de plasma [14, 15, 20, 57, 58] y algunos con carga positiva [34] pero independientes de la temperatura del sustrato [34].

En la figura 11 se muestra cómo los nanocristales se forman en el plasma y posteriormente se depositan sobre la superficie de crecimiento. Estos nanocristales son pasivados dentro del plasma al mismo tiempo que los radicales interactúan con la superficie de crecimiento.

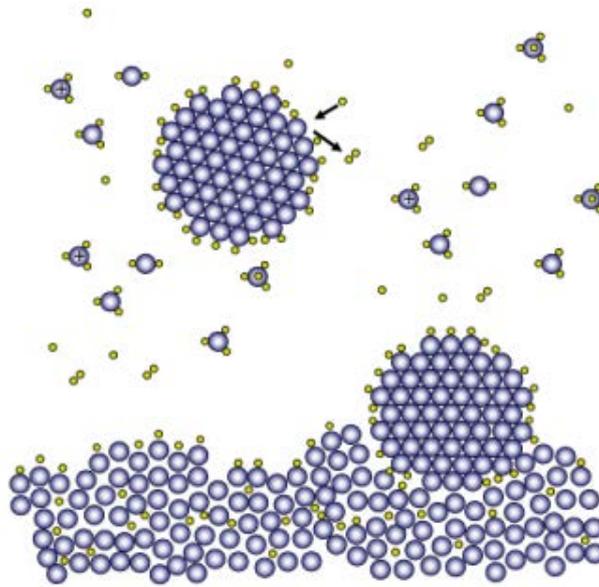


Figura 11. Modelo de depósito de películas de pm-Si:H y formación de nanocristales en el plasma.

Los depósitos para el presente trabajo se realizaron en el reactor ARCAM [106]. Este reactor consta de un contenedor al vacío que se compone de tres cámaras independientes de plasma. Este sistema consta de un carrusel de seis platos giratorios de 100 mm de diámetro los cuales pueden ser transportados a cada una de las cámaras. Para el depósito es necesario disociar las moléculas de silano SiH_4 el cual presenta una geometría tetragonal con longitudes de enlace de 1.5 Å y una energía de formación de 34.3 KJ/mol. La disociación de esta molécula genera una variedad de radicales y especies que contribuyen al depósito mediante reacciones superficiales. Para ser más específico, los radicales SiH_3 tienen mayor movilidad y una menor absorción generando enlaces débiles. Además, se produce hidrógeno atómico que interacciona con la superficie y por debajo de ella en el material en bulto.

Ésta es una técnica económica que permite obtener capas densas con muy buena homogeneidad estructural y en grandes superficies. El pm-Si:H se deposita

normalmente utilizando una mezcla de silano e hidrógeno como gases precursores. La alta dilución de silano en hidrógeno permite remover enlaces débiles Si-H durante el crecimiento de la película reduciendo de este modo el efecto de la degradación. Esto se debe a que este tipo de radicales son los que más se ven afectados durante la exposición a la luz.

1.4.1 Potencia del plasma

La potencia del plasma afecta principalmente la tasa de depósito debido a que modifica la velocidad de disociación de las especies. Con el incremento de la potencia la tasa de depósito se incrementa hasta que la tasa de flujo de gases se vuelve un factor limitante [59, 60]. A medida que se incrementa la tasa de flujo las películas presentan menor calidad y es posible llegar a condiciones de formación de polvos. Para bajas potencias gran parte del silano no es disociado y la película depositada muestra principalmente monohidruros, mientras que a altas potencias se disocia mucho y presenta un alto contenido de SiH_2 [61, 62]. Además, este incremento en la potencia incrementa el contenido de hidrógeno en las películas resultando en un alto factor estructura (proporción de polihidruros Si-H₂ que pasivan las paredes de las nanoburbujas) y también causando una microestructura tipo columnar. El gap óptico de las películas se incrementa con la potencia debido al incremento del contenido de hidrógeno [63, 64]. Por otro lado para potencias muy altas se puede llegar a obtener silicio microcristalino que disminuye el contenido de hidrógeno y a su vez el gap óptico.

1.4.2 Temperatura de sustrato

La temperatura de sustrato afecta principalmente la adsorción y desorción de los radicales en la superficie. Además afecta la difusión superficial y la incorporación de los radicales. La tasa de depósito casi no se ve afectada por la temperatura pero el contenido de hidrógeno y el factor estructura disminuyen con el incremento de la temperatura de sustrato [71] resultando en una disminución del gap óptico. A mayores temperaturas la desorción de hidrógeno es mayor y se obtienen películas con mayor densidad de defectos (dangling bonds).

1.4.3 Presión

La presión afecta la tasa de depósito en dos maneras. Para bajas presiones la tasa de depósito es proporcional a la presión mientras que a más altas presiones es constante [65]. A menores presiones los radicales de SiH_3 que generan mayor calidad de las películas son reducidos y el material se forma principalmente por radicales SiH_2 y SiH , adicionado a un alto bombardeo de iones. Para condiciones intermedias de operación el contenido de hidrógeno y SiH_2 se incrementa con la presión [59]. En cambio, para altas presiones se puede generar polimerización en fase gaseosa. A bajas presiones el plasma disocia las moléculas de SiH_4 pero la concentración de los radicales y de los iones no es suficiente para que se encuentren e interaccionen entre sí. Cuando la presión se aumenta estos radicales e iones se encuentran e interaccionan, formando posiblemente los agregados cristalinos los cuales son acelerados por el potencial del plasma incrementando la tasa de depósito.

1.4.4 Flujo de gases

A mayores tasas de flujo de gas silano la tasa de depósito se incrementa [60, 65] y además se obtiene una mejor calidad de las películas y menor factor estructura. Adicionalmente la dilución de gas silano en gas hidrógeno permite incrementar la calidad de las películas depositadas. Una moderada dilución genera un bajo contenido de hidrógeno, bajo factor estructura y una baja tasa de depósito en las películas que resultan en un bajo gap óptico, baja calidad y alta fotorespuesta [66-68]. Para mayores diluciones se obtienen materiales de mejor calidad y uniformidad en las películas con mayor contenido de hidrógeno, gap óptico y bajo factor estructura. Para muy altas diluciones de hidrógeno el material se puede convertir en cristalino en lugar de amorfo debido la erosión generada por hidrógeno atómico en enlaces débiles. Este régimen de dilución en los límites de cristalinidad se puede utilizar para depositar pm-Si:H [69, 70].

1.5 Efecto Staebler-Wronski y degradación

En 1977 Staebler y Wronski observaron grandes cambios en la fotoconductividad y la conductividad en oscuridad del a-Si:H después de que el material fuera expuesto a la luz durante un cierto tiempo [72]. En la literatura a

este proceso se le conoce como efecto Staebler-Wronski (SWE) el cual consiste en una degradación inducida por la luz limitando la eficiencia de una celda solar de a-Si:H. También se observó que estos cambios metaestables eran parcialmente reversibles haciendo un recocido con temperaturas por encima de 150°C por unas cuantas horas.

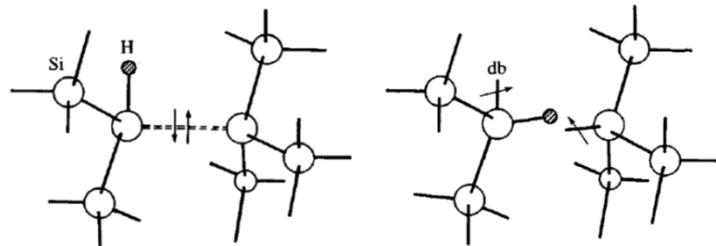


Figura 12. Modelo de efecto Staebler-Wronski [74]

Durante muchos años se han realizado varios intentos para mejorar la estabilidad del a-Si:H, como también para entender los mecanismos que generan cambios por efecto de la luz en las propiedades estructurales y electrónicas de estos materiales. Además, se han propuesto varios modelos para explicar el efecto SWE y la mayoría de éstos relacionan los cambios inducidos por efecto de la luz con el hidrógeno, específicamente su movimiento [73-77] como se observa en la figura 12. En esta figura se presenta una red de átomos de silicio donde existe un átomo de hidrógeno pasivando la red, cuando se presenta una ruptura de enlace Si-Si, el átomo de hidrógeno migra a una de estas posiciones para estabilizar el enlace roto y resulta en la formación de dos dangling bonds. Para confirmar esto se realizaron trabajos para detectar el movimiento del hidrógeno por efecto de la luz por varias técnicas de caracterización como Raman, SIMS, entre otras [29, 37, 78]. Por lo tanto, para mejorar el desempeño y confiabilidad de dispositivos fabricados con estos materiales es de gran importancia entender el papel del hidrógeno en el silicio amorfo. La densidad de defectos se incrementa con relación al tiempo de exposición a la luz (light-soaking) y provoca una reducción en la eficiencia de la celda solar. En una celda típica la eficiencia cae un 30% en los primeros 6 meses [39, 45] de exposición solar. Estos defectos metaestables afectan de manera adversa la conducción de los electrones y de los huecos limitando la corriente generada en el dispositivo.

Diversas investigaciones [3-5] muestran que se van formando enlaces sueltos o libres, conocidos como dangling bonds, a medida que aumenta el tiempo de exposición de la celda solar a la radiación solar. Los dangling bonds se forman en posiciones donde el hidrógeno está débilmente enlazado, de manera que al romperse el enlace el hidrógeno se mueve por difusión y posteriormente es posible que por efusión el hidrógeno salga de la muestra. Durante los últimos años se han mejorado las condiciones de crecimiento para evitar o disminuir el efecto Staebler-Wronski durante la vida útil del dispositivo. Cheong et al. han dado evidencia de difusión de hidrógeno a largo alcance en el a-Si:H al ser expuesto a la radiación solar a temperatura ambiente y monitoreando los cambios en los picos presentes en el espectro Raman [37], la identificación de la efusión de hidrógeno se hizo mediante un espectrómetro de masas cuando la muestra fue expuesta a la luz o a la temperatura.

Se considera que el hidrógeno durante la exposición a la luz se mueve a través del material ya sea mediante cambios de enlace entre enlaces del tipo Si-H y los dangling bonds o intercambios de hidrógeno entre enlaces del tipo Si-H o incluso como hidrógeno libre hasta ser atrapado por un dangling bond [79-84]. En la figura 13 se muestran los diferentes tipos de difusión de hidrógeno mencionados anteriormente. El hidrógeno libre difunde a través de la red sin ningún impedimento y por otro lado, el hidrógeno migra de una posición enlazada a otra posición en donde se encuentra un dangling bond para ser enlazado dejando a su vez una dangling bond en la posición anterior.

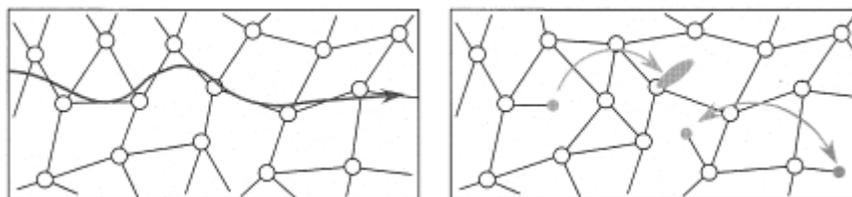


Figura 13. Modelo de difusión del hidrógeno como hidrógeno libre y por intercambio de enlaces [79].

El hidrógeno juega un papel importante en el mejoramiento de las propiedades eléctricas de los semiconductores. Se estableció que la difusión del hidrógeno atómico en el silicio amorfo pasiva la actividad eléctrica de los dopantes aceptores y donadores, como también de las impurezas de niveles profundos presentes en el material. El hidrógeno utilizado para la pasivación de los niveles

profundos es térmicamente más estable que el de los niveles superficiales. Además, se ha establecido anteriormente que no se forman dangling bonds en el a-Si:H tiempo después de haber sido expuesto a la luz y que los dangling bonds formados durante la exposición a la luz se encuentran localizados de forma aleatoria en la red amorfa [85]. Para formarse los dangling bonds se debió haber roto un enlace Si-Si o Si-H y con el movimiento del hidrógeno se crean a su vez dangling bonds distribuidos aleatoriamente en el material. Todo esto implica que el estudio del hidrógeno se vuelve determinante para este tipo de materiales de modo que se puedan reducir o incluso eliminar los defectos metaestables generados por la interacción de la luz con el material. Esto da pie al presente trabajo donde se busca estudiar y comprender el papel que juega el hidrógeno en las propiedades de películas delgadas de pm-Si:H y estructuras fotovoltaicas.

1.6 Exodifusión

El proceso de exodifusión nos va a permitir conocer la configuración de enlaces de hidrógeno y su entorno. Esto debido a que el comportamiento del hidrógeno en películas delgadas de pm-Si:H es complejo y no se ha comprendido en su totalidad. Para lograr esto se hace la medición de la presión de gas (H_2) que logra efusionar de las películas cuando se le hace un calentamiento a una tasa constante. El hidrógeno difunde fácilmente en el silicio, específicamente vía las fronteras de grano, las dislocaciones, los defectos, etc., modificando el perfil eléctrico del dopante cercano a la superficie y también pasivando los niveles profundos asociados a las impurezas y dislocaciones en el material [41]. En los materiales tipo p, el hidrógeno se encuentra en un estado cargado positivo (H^+) y en un material tipo n se encuentra en un estado cargado negativo (H^-). El movimiento del hidrógeno en estos materiales se encuentra influenciado por cualquier campo eléctrico interno o externo. Las especies H^+ son un difusor muy veloz ($D \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$) en el silicio ligeramente dopado, ya que el atrapamiento del aceptor es mínimo. Al incrementar el dopaje o la cantidad de defectos, la difusividad de esta especie se reduce considerablemente [44, 86]. Martinuzzi et al. observaron que tratamientos por encima de 400°C liberan suficiente hidrógeno para que aparezcan los niveles profundos ocasionados por los defectos e impurezas y que por encima de 600°C la mayoría del hidrógeno ha efusionado para

películas de a-Si:H. Sin embargo, el obtener una buena calidad en los materiales de este tipo sigue siendo un reto.

La liberación de átomos de hidrógeno a partir de los materiales de a-Si:H es bien conocido de ser muy diferente para materiales compactos que para materiales con una red interconectada de huecos. Es relativamente fácil para el hidrógeno escapar como molécula de H₂ rompiendo dos enlaces Si-H y formar un H₂, el cual fácilmente escapa de la película a través de la red de huecos [29, 30, 43, 44]. Este proceso de evolución comienza típicamente cerca de 100°C y tiene un máximo alrededor de 380°C [42]. Este pico está referido típicamente como el pico de efusión de baja temperatura (LT). Para materiales compactos aparece un pico de efusión de alta temperatura (HT) cercano a los 600°C. Este pico ha sido atribuido al hidrógeno atómico que difunde a través de la red compacta para salir [87]. En el caso de un material muy poroso, este pico de alta temperatura puede ser encontrado también. Este pico se atribuye a una fase compacta que se forma durante el proceso de efusión del pico LT (difusión de hidrógeno débilmente enlazado durante el tratamiento térmico) o posteriormente, mediante una densificación.

La técnica de exodifusión permite estudiar la evolución del hidrógeno en las películas delgadas o dispositivos (celdas solares) que en el presente trabajo son en base de silicio polimorfo hidrogenado. Esto se debe a que la energía de enlace de los enlaces Si-H está directamente influenciada por su entorno local.

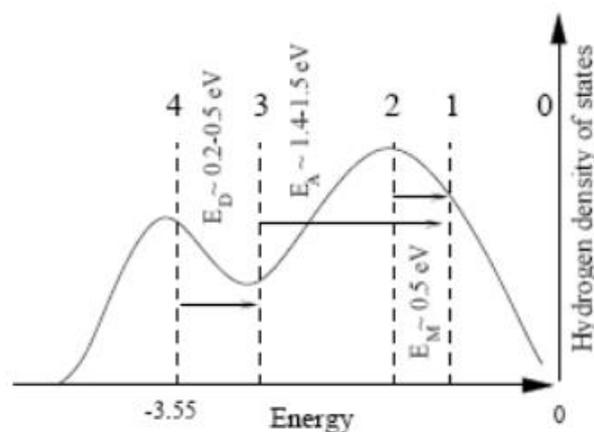


Figura 14. Esquema de la densidad de estados del hidrógeno en el c-Si y a-Si:H para lograr la difusión [88]

La figura 14 muestra la energía de varias configuraciones de hidrógeno en la red de silicio [88-90]. El potencial químico determina la ocupación de varias configuraciones. Los estados por debajo de éste se encuentran en equilibrio termodinámico y ocupados por hidrógeno (enlaces Si-H), en cambio los estados por encima se encuentran en su mayoría vacíos. La energía necesaria para remover un átomo de H de un enlace Si-H y dejar un dangling bond en ese sitio es de 3.55 eV. E_M denota la energía necesaria para generar difusión de hidrógeno en configuraciones débilmente enlazadas o para desplazarse desde el centro del enlace o de una posición intersticial, E_D denota la energía para alcanzar el potencial químico a partir del enlace Si-H y la energía de formación de los dangling bonds. La diferencia de energía entre el hidrógeno móvil o libre y el potencial químico es la energía de activación E_a necesaria para el movimiento del hidrógeno y determina el número de átomos de hidrógeno que pueden participar en la difusión. El movimiento del hidrógeno a una temperatura T en el a-Si:H puede ser descrita por el coeficiente de difusión $D_H = D_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$. La energía de activación convencional para muestras intrínsecas es de 1.4 - 1.5 eV y para muestras dopadas es de 1.2-1.3 eV. La diferencia de energías entre el nivel energético de los enlaces Si-H y el potencial químico se relaciona con la energía de formación de dangling bonds al remover el hidrógeno del enlace.

En efecto, el hidrógeno es un elemento clave que permite reducir la densidad de defectos electrónicos en el material, mas está también implicado en la degradación de las propiedades cuando el material es expuesto a la luz o temperatura, lo que tiene como efecto la movilización del hidrógeno. Para estudiar eso se realizarán medidas de exodifusión en las cuales las muestras se colocan en una cámara al vacío y se mide el hidrógeno que libera la muestra, con ayuda de un espectrómetro de masas, conforme se incrementa la temperatura de la muestra. El a-Si:H presenta un primer pico de exodifusión entre 300-400°C relacionado con la ruptura de grupos Si-H localizados en la superficie de los huecos y un segundo pico entre 500 y 700°C asociado a los átomos de H disueltos en la red de Si-Si [29, 30]. En cambio, la temperatura de efusión del hidrógeno en el pm-Si:H comienza alrededor de 300°C y el contenido de hidrógeno que efusiona de la película lo podemos relacionar a través del área de los picos del espectro de exodifusión [87]. Utilizando técnicas complementarias, como lo es espectroscopia Raman, podemos

monitorear los cambios en la estructura relacionados a la movilidad del hidrógeno de largo alcance que intenta salir de la muestra [91-93]. El hidrógeno requiere difundirse a través de la estructura para poder salir de la muestra por lo que se deben de tomar en consideración los defectos que se encuentran dentro de la red, interfases, y en el caso del pm-Si:H, los nanocristales. Los experimentos de evolución de hidrógeno nos permiten una identificación de la estructura del pm-Si:H, cómo se encuentra enlazado el hidrógeno dentro de la película, así como su estabilidad. Esto se debe a que la exodifusión de hidrógeno depende de la estructura de la película, el entorno enlazante del hidrógeno y la concentración de hidrógeno en la película. A temperaturas moderadas se observa una baja difusión de hidrógeno mientras que a altas temperaturas se presenta una rápida difusión intersticial [94, 95]. Durante la difusión, el hidrógeno interacciona con defectos, dangling bonds y átomos de dopantes eléctricamente activos [89, 94, 96], lo cual puede ocasionar una pasivación de los defectos.

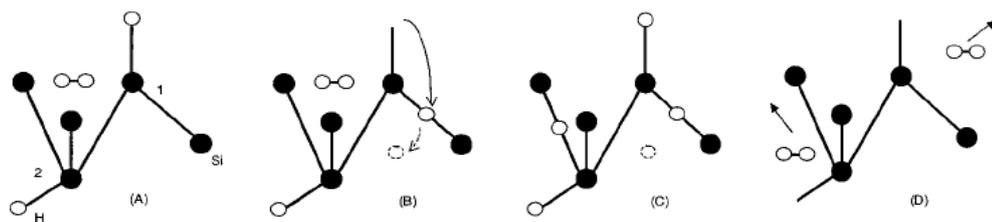


Figura 15. Modelo paso a paso del movimiento de los átomos de hidrógeno para la formación de moléculas y su exodifusión durante la exposición a la luz [103].

En la figura 15 se muestra un modelo paso a paso del movimiento de los átomos de hidrógeno para la formación de moléculas debido a la exposición a la luz del material. En este modelo se plantea que un átomo de hidrógeno puede desplazarse al centro de un enlace Si-Si dejando un dangling bond en su posición. Posteriormente, una molécula de H_2 cercana al dangling bond se puede romper para estabilizar el enlace mediante un átomo y el otro se mueve a un centro de enlace Si-Si. Si estos se encuentran cercanos a enlaces terminales Si-H se pueden formar dos moléculas de H_2 y difundir por la red. La difusión de hidrógeno es más difícil que la difusión de los dopantes eléctricamente activos en películas dopadas [95]. La difusión en el pm-Si:H es similar al caso del a-Si:H, activada térmicamente y mediada por los dangling bonds [46, 89, 97]. En la región de baja concentración de hidrógeno la difusión del hidrógeno es independiente de la concentración y

tiene una energía de activación de 2.7 eV, mientras que en la región de alta concentración de hidrógeno el proceso de difusión es más complejo, disminuyendo al difusividad [97, 98]. Las energías de activación para todo los tipos de configuraciones de hidrógeno para el a-Si:H se encuentran entre 0.5 a 2.7 eV [99], lo cual quiere decir que la energía de los fotones de una lámpara de halógeno es suficiente para generar la difusión atómica o molecular del hidrógeno que presente un valor de E_a cercana a 0.5 eV. Esto último, rompiendo enlaces atómicos y además creando pares electrón-hueco [99]. Se ha determinado que en el a-Si:H con energías de activación alrededor de 1.8 eV se tiene un coeficiente de difusión de 9.5×10^{-2} y 9.6×10^{-1} cm²/s, mientras que para energías de 2.7 eV valores entre 2.2×10^4 y 5.4×10^4 cm²/s [41, 97, 100]. La energía de activación para un átomo de hidrógeno libre se estima que es menor a 0.5 eV.

Roca i Cabarrocas et al. determinaron el mecanismo de efusión de hidrógeno en películas delgadas de silicio polimorfo como sigue: Se rompe el enlace del hidrógeno y queda en forma atómica. Posteriormente el hidrógeno difunde hasta la superficie y forma moléculas de hidrógeno al efusionar de la película. Fortunato et al. observaron durante los procesos de efusión de hidrógeno en el silicio polimorfo la presencia de un pico a 420°C el cual fue directamente relacionado con los nanocristales. El hidrógeno que efusiona a esta temperatura es el que se encuentra enlazado en la superficie de los nanocristales y muchas veces es expulsado en forma de burbujas, pudiendo ser observadas con un microscopio óptico. Con base a estudios de plasma Aguas et al. confirmaron que el pico en 424°C es referente a la evolución de hidrógeno que proviene de hidrógeno enlazado a partículas embebidas en la película desde el plasma, es decir, los nanocristales que se depositan desde el plasma directamente sobre la superficie de la película durante su crecimiento. Estos autores observaron también un pico de exodifusión cercano a 370°C que indica la presencia de microcristales dentro de la película. Por lo tanto la presencia de estos microcristales ocasionará un corrimiento del pico del espectro de exodifusión a temperaturas más bajas. También observaron que con el incremento de la presión de depósito, el pico característico de la curva de exodifusión es desplazado a temperaturas más altas, lo cual infiere que estas películas tienen estructuras más estables. A medida que la fracción cristalina aumenta, es más fácil que el hidrógeno difunda a través de la red

Si-Si que se encuentra alrededor de los nanocristales [29, 41, 101, 102]. La posición del pico del pm-Si:H alrededor de 462°C se explica mediante la presencia de una fase mixta, ya sea desordenada con una fase ordenada de corto alcance o desordenada con una fase nano-ordenada. Esto ocasiona la combinación de hidrógeno enlazado fuertemente en la red amorfa y en las fronteras de los nanocristales o cavidades.

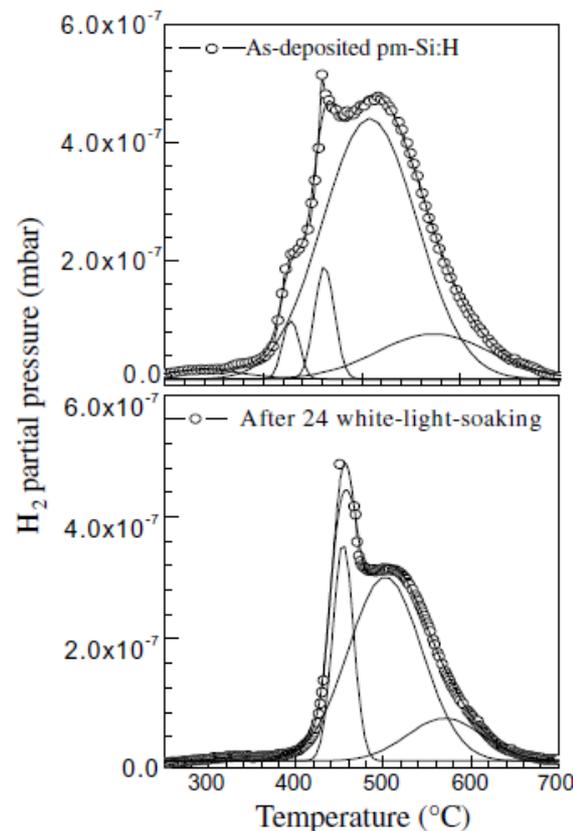


Figura 16. Efecto de la exposición a la luz en la exodifusión de hidrógeno en pm-Si:H [29]

En la figura 16 se muestra cómo afecta la exposición a la luz (40 mW/cm^2) en la manera en la que efusiona el hidrógeno de las películas de pm-Si:H. Los resultados experimentales están marcado por círculos blancos unidos por una línea continua y a partir de esta se obtuvo una deconvolución en 5 picos para lo cual la resultante ajusto de forma adecuada los datos experimentales. La figura 16 superior presenta los resultados de exodifusión para una muestra de pm-Si:H recién depositada, mientras que la figura 16 inferior muestra los resultados de exodifusión para la misma muestra después de 24 horas de haber sido expuesta a luz. Se observa principalmente que desaparece el hombro de 350°C cuando el

material es expuesto a la luz y que disminuye el pico alrededor de 510°C. Esto indica que el hidrógeno migra a otras configuraciones de enlace en el material. Además, se observa en la figura 17 que para el pm-Si:H el hidrógeno sigue efusionando ligeramente después de que la lámpara con la que se efectúa el light-soaking se apaga (láser azul 200 mW/cm² en 405 nm). Por otro lado, también se puede apreciar que el tiempo que se requiere para iniciar la efusión de hidrógeno en las películas de pm-Si:H es mucho más pequeño que en el caso del a-Si:H, lo cual implica una mayor velocidad de degradación. Sin embargo, en el pm-Si:H la efusión de hidrógeno llega a detenerse en un tiempo más corto que el que presenta el a-Si:H y se estabiliza la degradación del material.

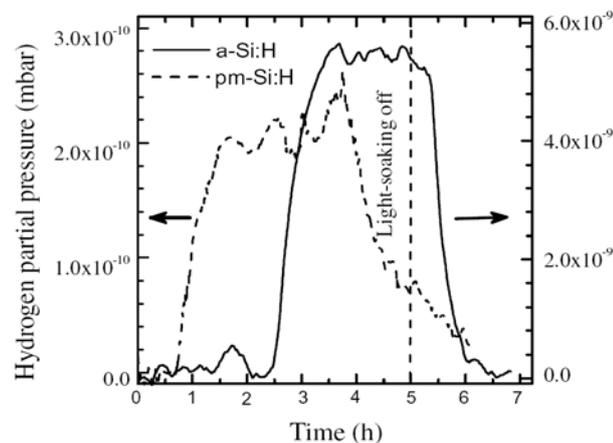


Figura 17. Comparativo de la exodifusión de hidrógeno en a-Si:H y pm-Si:H en función del tiempo de exposición a la luz. Se observa exodifusión en pm-Si:H aún después del apagado de la luz azul [29].

La figura 18 esquematiza el modelo de defectos propuesto por Takeda et al. en el a-Si:H [104]. En este modelo se plantean dos tipos de dangling bonds, los que existen en la superficie de las microburbujas de hidrógeno y los que existen en el bulto del material. Estas microburbujas se generan por un agrupamiento de enlaces terminales Si-H o dangling bonds. Se establece que en los de primer tipo los dangling bonds no son fotogenerados si no por efecto térmico y en los de segundo tipo se pueden presentar por fotogeneración y por efecto térmico. Resultando en una densidad de dangling bonds que varía en el tiempo de exposición a la luz como se muestra en la figura 18, donde disminuye con el tiempo para el primer tipo y para el segundo aumenta y se mantiene constante. Esto ocasiona que el total de la densidad de dangling bonds en el material, considerando ambas contribuciones, sea aproximadamente similar aunque menor a la densidad

de defectos del primer tipo. Todo esto implica que la difusión de hidrógeno estará directamente relacionada con ambas contribuciones en el material.

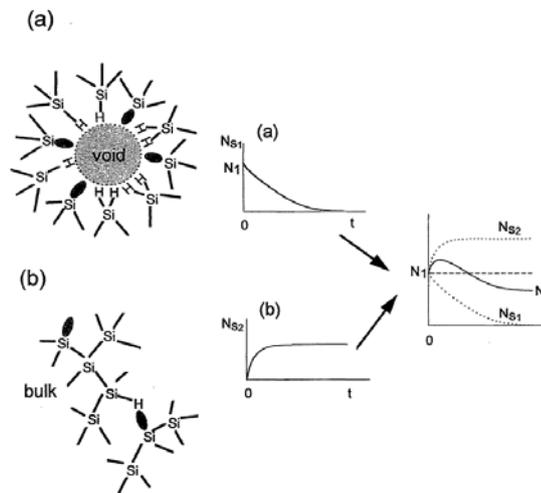


Figura 18. Modelo de dangling bonds en una microburbuja de hidrógeno y dentro del bulto [104].

Los estudios de exodifusión nos permiten una mejor comprensión de las propiedades electrónicas y de la metaestabilidad de películas delgadas, basándonos en conocimiento acerca de la energía de activación del hidrógeno. La energía de activación se deduce a partir de la relación entre la tasa de calentamiento y la temperatura del pico característico como sigue:

$$\frac{Ea\phi}{RT^2} = Ae^{-\frac{Ea}{RT}}$$

Ec. (1)

Donde Ea es la energía de activación del proceso, ϕ es la tasa de calentamiento, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura del pico de exodifusión en grados Kelvin. Despejando se obtiene lo siguiente:

$$\frac{-Ea}{R} = \frac{\ln\left(\frac{\phi}{T^2}\right)}{1/T}$$

Ec. (2)

La energía de activación se calcula utilizando el método de Kissinger a partir de la pendiente de la curva $\ln\left(\frac{\phi}{T^2}\right)$ Vs. $1/T$. Los picos de exodifusión para el silicio amorfo son dos y se presentan en 449°C y 514°C, conocidos como picos de baja temperatura (LT) y de alta temperatura (HT) correspondientemente. De manera

que la energía de activación para los picos característicos del espectro de exodifusión relacionados al a-Si:H y el pm-Si:H está dada como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1 Energía de activación de los picos de baja y alta temperatura para el a-Si:H y el pm-Si:H

	Ea	
	Pico de baja temperatura (LT)	Pico de alta temperatura (HT)
a-Si:H	79 KJ/mol	112 KJ/mol
pm-Si:H	87 KJ/mol	135 KJ/mol

El aumento de la Ea para HT está relacionado con hidrógenos más fuertemente enlazados en la fase amorfa. El aumento de la Ea para LT se relaciona con hidrógenos enlazados en la superficie de los nanocristales. El hidrógeno en la vecindad de los nanocristales es fácilmente dissociable generando el pico LT. La presencia de hidrógeno en la superficie de los nanocristales reduce los esfuerzos en los límites de grano, extendiéndolos o distribuyéndolos dentro del grano.

Vignoli et al. realizaron estudios de composición química, concluyendo que el pico LT del pm-Si:H está relacionado con los nanocristales de la estructura peculiar de este material. Esto debido a la desaparición de los modos de vibración de 2030 y 1900 cm^{-1} a bajas temperaturas de tratamiento térmico. Estos picos son atribuidos a los grupos Si-H en la superficie de los cristales. Conforme aumenta el tamaño de los nanocristales, haciéndose un material más microcristalino, se observa que la densidad, el contenido de hidrógeno y la temperatura a la cual ocurre el pico LT en el espectro de exodifusión disminuyen. Esto último puede ser observado en la figura 19, donde se muestra el espectro de exodifusión de tres películas con estructuras que van desde amorfa hasta microcristalina y se ve que existe una variación del pico en dependencia de la cristalinidad de la muestra. Por otro lado, de manera esquemática se muestran también los posibles mecanismos de difusión del hidrógeno dentro de las estructuras durante el proceso de efusión.

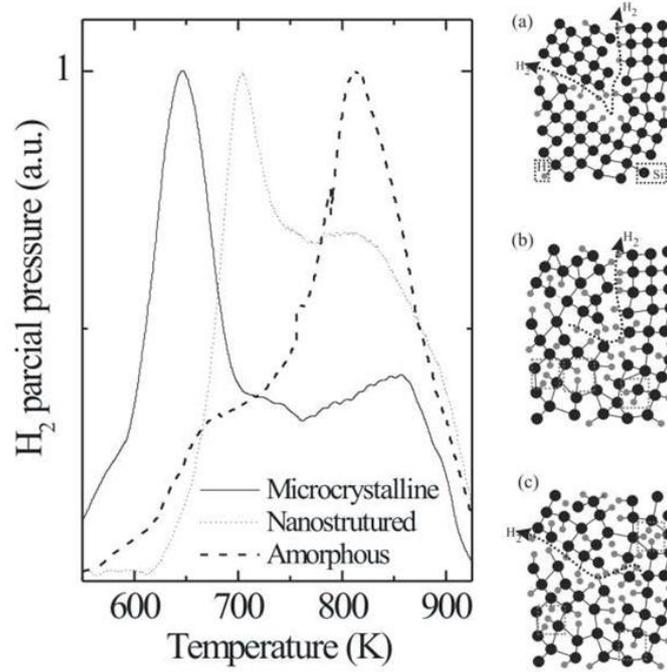


Figura 19. Espectro de evolución de hidrógeno e imágenes que representan el reordenamiento atómico debido a la difusión del hidrógeno para las diferentes estructuras: a) microcristalina, b) nanoestructurada y c) amorfa. [105]

OBJETIVOS

2.1 Objetivo General 31

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES 31

2 Objetivos

2.1 Objetivo General

Comparar y comprender los efectos de la evolución del hidrógeno en las propiedades optoelectrónicas de películas delgadas y estructuras multicapas de pm-Si:H.

2.2 Objetivos Particulares

- Obtener películas de silicio polimorfo nanoestructurado y multicapas de este material, depositadas por PECVD con diferentes parámetros, de manera que varíe su microestructura y su contenido de hidrógeno.
- Caracterizar mediante diversas técnicas las propiedades optoelectrónicas y estructurales de películas de pm-Si:H y estudiar el efecto de la variación de los parámetros de crecimiento.
- Utilizar la técnica de exodifusión como técnica de caracterización de excelencia para el estudio de la difusión del hidrógeno en películas de pm-Si:H, donde se tiene una mezcla de fases (silicio amorfo y nanocristalino).
- Realizar medidas de exodifusión mediante espectrometría de masas para conocer y estudiar el origen del hidrógeno que liberan las películas delgadas de pm-Si:H y relacionarlo con sus propiedades.
- Estudiar el efecto del contenido de hidrógeno en las propiedades optoelectrónicas de las películas delgadas.
- Observar las variaciones estructurales, ópticas y eléctricas inducidas sobre las películas por efecto del tratamiento térmico, mediante diversas técnicas espectroscópicas dentro de las cuales se encuentran: Raman, Elipsometría, UV-Visible.
- Comparar las propiedades de películas de pm-Si:H crecidas con silano y diclorosilano como gases precursores.
- Realizar medidas de exodifusión en diferentes estructuras multicapas y relacionarlo con sus propiedades optoelectrónicas.

- Observar las variaciones estructurales y optoelectrónicas inducidas sobre las estructuras multicapas por efecto de la luz y el tratamiento térmico, mediante diversas técnicas espectroscópicas.

3 Metodología

A partir de una matriz de muestras de pm-Si:H obtenidas mediante PECVD con diferentes parámetros de crecimiento y conociendo las condiciones óptimas de crecimiento de pm-Si:H por PECVD, los pasos para lograr los objetivos son:

- Seleccionar una serie de muestras donde se varía la potencia, la temperatura, la presión y flujo de silano de depósito.
- Para el análisis de las películas de silicio polimorfo obtenidas se utilizarán diversas técnicas, como son algunas: HRTEM, de esta manera se podrán estimar los tamaños de los nanocristales y evidenciar su existencia. Espectrometría UV permitirá estudiar la absorción y el gap del material así como posibles bandas de defectos creadas por estados dentro del gap del mismo. AFM y perfilometría para estudiar la morfología superficial y espesores, elipsometría espectroscópica para obtener las propiedades ópticas y estructurales.
- Se efectuará un tratamiento térmico a las películas depositadas y al mismo tiempo se registrará el contenido de hidrógeno que logra escapar de las muestras.
- Se relacionarán los parámetros de crecimiento con los diferentes picos en el espectro de exodifusión y cómo afectan las propiedades de las películas.
- Se utilizarán diferentes técnicas de caracterización que permitan vincular las propiedades optoelectrónicas de las películas con el hidrógeno y se relacionará con la fracción cristalina obtenida por Raman.
- Se desarrollarán estructuras multicapas PIN y NIP y se estudiarán los efectos de la luz y del tratamiento térmico en la estructuras multicapas por medio de exodifusión.
- Se analizarán los procesos involucrados en la difusión de hidrógeno por efecto de la luz y relacionarán con la generación de defectos en las estructuras multicapas.
- Se determinará cuál estructura presenta mayor estabilidad bajo la exposición a la luz considerando al hidrógeno como factor determinante.
- Se efectuarán estudios de las propiedades ópticas y estructurales en las estructuras multicapas para relacionarse entre sí.

4 Depósito por Plasma

Las películas delgadas de silicio polimorfo hidrogenado fueron depositadas sobre substratos de vidrio Corning #7059 utilizando la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD). Este depósito se realizó mediante el equipo ARCAM [106] operando con una descarga de 13.56 MHz de SiH_4 e H_2 en diversas concentraciones para la serie de muestras del presente trabajo. Antes del depósito, la cámara fue evacuada a una presión de 10^{-6} Torr. En cada uno de los siguientes capítulos se presentarán los parámetros de depósito para cada una de las series de muestras en los cuales se variaron la temperatura de depósito, el flujo de los precursores, la presión de la cámara y la potencia.

DISPOSITIVOS DE MEDICIÓN

5.1	EXODIFUSIÓN	36
5.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN	37
5.3	PERFILOMETRÍA	39
5.4	MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	39
5.5	ELIPSOMETRÍA ESPECTROSCÓPICA	41
5.6	ESPECTROMETRÍA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis)	43
5.7	ESPECTROSCOPIA INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	45
5.8	ESPECTROSCOPIA RUTHERFORD RESTRODISPERSADA (RBS)	46
5.9	RETROCESO ELÁSTICO DE IONES (ERDA)	47
5.10	FOCUS ION BEAM (FIB)	49
5.11	HRTEM	50

5 Dispositivos de Medición

En el presente trabajo las películas de silicio polimorfo hidrogenado se estudian mediante las técnicas de exodifusión, espectroscopia Raman, perfilometría, microscopia de fuerza atómica (AFM), elipsometría espectroscópica (SE), espectroscopia UV-Vis, espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), retrodispersión de iones (RBS), detección de átomos en retroceso elástico (ERDA), haz enfocado de iones (FIB), microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y mediciones eléctricas.

5.1 Exodifusión

Para poder estudiar la evolución de hidrógeno en las películas y estructuras de silicio polimorfo hidrogenado, se utilizó un sistema con el arreglo como se muestra en la figura 20, el cual se ha implementado para registrar la presión parcial de hidrógeno utilizando un espectrómetro de masas conectado al sistema de vacío, mientras que la muestra es calentada dentro de la cámara de vacío.

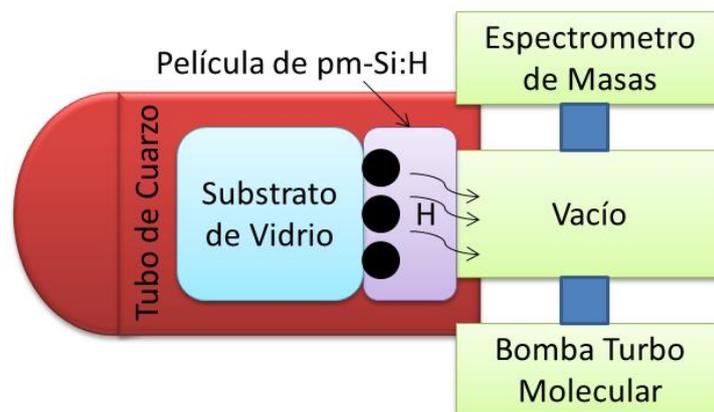


Figura 20. Sistema experimental para el estudio de la efusión de hidrógeno.

Para llevar a cabo las mediciones de exodifusión, se introduce la muestra a medir en un soporte dentro de un tubo de cuarzo, el cual se encuentra directamente conectado a un sistema de calentamiento externo. Después de ser introducida la muestra, se hace vacío utilizando una bomba mecánica y una turbo molecular hasta llegar a presiones menores a 10^{-8} Torr, este proceso tarda aproximadamente unas 4 horas. Se enciende el prisma QMS (espectrómetro de masas cuádruple) y se inicia la medición mediante una computadora, se espera de

60 a 90 minutos a que se establezca la medición del QMS, a continuación se enciende el calentador eléctrico el cual tiene programada una rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y estableciendo el máximo de temperatura a 800°C . Al mismo tiempo, es necesario encender el sistema de medición de temperatura automatizado (software y electrómetro), para el registro de la temperatura en tiempo real mediante un termopar introducido cerca de la muestra. Al llegar a 800°C se apaga el sistema de calentamiento y se deja enfriar hasta una temperatura que sea menor a 50°C lo cual tarda en promedio 4 horas. La presión de hidrógeno fue normalizada al volumen de las películas para poder compararlas. Se realizó una deconvolución en 4 picos Gaussianos para poder determinar el entorno del hidrógeno en las películas de pm-Si:H. El hidrógeno débilmente enlazado que efusiona de la matriz amorfa y la superficie de los nanocristales presenta un pico alrededor de 350 y 410°C respectivamente. La banda alrededor de 500°C está relacionada con hidrógeno fuertemente enlazado dentro de la red amorfa, mientras que la banda en 572°C corresponde al hidrógeno proveniente de la superficie de los nanocristales [107].

5.2 Espectroscopia Raman

Mediciones de espectroscopía Raman fueron realizadas para investigar la nanoestructura de las películas mediante un espectrómetro micro-Raman Jobin Yvon T6400 equipado con un láser de excitación de He-Ne (632.8 nm). Se seleccionó una baja potencia incidente, del orden de 2 mW , de manera que se evite cualquier cambio estructural inducido por el haz durante la medición.

Esta técnica proporciona información estructural que es utilizada para evaluar la fracción cristalina (X_c) de las muestras de forma no destructiva. El pico característico correspondiente al silicio cristalino puede ser encontrado alrededor de 520 cm^{-1} , mientras que la banda amorfa aparece alrededor de 480 cm^{-1} , además se representa una fase intermedia con un pico entre 500 y 517 cm^{-1} relacionada a pequeños nanocristales y fronteras de grano (interfases)[20, 107, 108]. De este modo, la fracción cristalina de las muestras puede ser determinada mediante el análisis de los modos fonónicos entre 400 y 550 cm^{-1} . Esto se logra haciendo las deconvoluciones de las contribuciones amorfas y cristalinas mediante la fórmula:

$$X_c = \frac{A_{520} + A_{500}}{A_{520} + A_{500} + \gamma A_{480}} \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde A_{520} y A_{500} son las áreas de los picos localizados a 520 cm^{-1} y $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Las mediciones de espectroscopia Raman, pueden identificar las transiciones de silicio amorfo a cristalino, incluso las características de los granos con diferentes tamaños. Por otro lado se puede calcular el tamaño promedio de los nanocristales calculado mediante el modelo de Richter et al. y Campbell et al. [32, 109] a partir de los picos obtenidos de la deconvolución de los espectros Raman. La ecuación que describe el modelo es la siguiente:

$$\delta = 2\pi \left(\frac{2.24}{\Delta\omega} \right)^{1/2}$$

Ec. (4)

Donde δ es el tamaño promedio de los nanocristales y $\Delta\omega$ es el valor correspondiente al corrimiento que existe entre el pico nanocristalino y el pico cristalino.

La técnica se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática sobre una muestra y examinar la luz dispersada inelásticamente por ella. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión de Rayleigh) y no aporta información sobre la estructura de la muestra analizada, sin embargo, una fracción muy pequeña presenta un cambio en frecuencia, resultado de la interacción de la luz con la materia. Esta luz dispersada con frecuencias distintas a la frecuencia incidente, es la que proporciona información sobre la composición estructural de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las frecuencias de los movimientos vibracionales y rotacionales están directamente relacionadas con la masa de las partículas que intervienen en los enlaces. Esta dispersión puede ser Raman Stokes o Raman anti-Stokes. La primera ocurre cuando el fotón incidente lleva a la molécula a un nivel de energía excitado y posteriormente regresa a un nivel de energía vibracional permitido pero mayor al que tenía inicialmente. La segunda sucede cuando el fotón interactúa con una molécula que se encuentra en un estado vibracional de mayor energía y después pasa a un estado base vibracional produciendo un fotón de mayor energía que el incidente y proporcional al salto energético de la molécula.

5.3 Perfilometría

El espesor de las películas es un parámetro muy importante, ya que define la velocidad de crecimiento, parámetro muy importante desde el punto de vista industrial. Además nos brinda la oportunidad de diseñar la celda solar con los espesores deseados para cada uno de sus componentes de forma tal que garanticen el buen funcionamiento del dispositivo. Como se mencionó antes, la cantidad de radiación absorbida por el dispositivo depende del coeficiente de absorción del material y del espesor de la película depositada que determina qué tan lejos puede penetrar la luz, de una cierta longitud de onda, dentro del material antes de ser absorbida. Por ejemplo, en un material de bajo coeficiente de absorción, la luz es pobremente absorbida, y si el material es suficientemente delgado, se verá transparente a un grupo de longitudes de onda y este material puede ser útil para ventana del dispositivo pero no para otra función. De esta manera, las películas que se crezcan por PECVD, tendrán un espesor definido (considerando un depósito totalmente homogéneo), en dependencia de los parámetros de crecimiento, para su correspondiente aplicación dentro de los dispositivos. Para la obtención de esta medida, es necesario construir escalones durante la fase de depósito, los cuales serán medidos utilizando un perfilómetro (Dektak IIA). Se hace un barrido mediante una punta la cual en su trayectoria puede detectar los cambios en altura. Esto permite determinar el espesor de las películas considerando una región en la que exista un escalón prefabricado.

5.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Las mediciones de microscopía de fuerza atómica se realizaron mediante un Jeol JSPM-4210. Las muestras se midieron utilizando el modo de contacto intermitente en una superficie de 1 micrómetro cuadrado para obtener la rugosidad superficial. El microscopio de fuerza atómica (AFM) es un tipo de microscopio de barrido (SPM) diseñado para medir propiedades locales como lo son la altura, fricción, magnetismo, conductividad entre otras con una punta de medición. Para adquirir una imagen el microscopio hace un barrido de la punta sobre una pequeña área de la muestra de modo que se puede medir la topografía superficial. El AFM mide la fuerza que existe entre la punta (cantiliver) y la muestra. Normalmente la punta es muy fina con forma de pirámide de 3 a 6 micras

de alto y entre 15 y 40 nm de radio en la punta como se observa en la figura 22. La resolución vertical de los microscopios de AFM llega a ser de hasta 0.1 nm. Para adquirir la imagen de AFM se mide la deflexión vertical y lateral del cantiliver utilizando un nivel óptico (figura 21). Este nivel óptico se obtiene al reflejar un haz láser sobre el cantiliver. El haz reflejado se registra mediante un fotodetector sensible a la posición con cuatro segmentos (cuadrantes). La diferencia de señal entre los segmentos del fotodetector indica la deflexión angular del cantiliver. El movimiento en tres dimensiones de la muestra se hace mediante un piezoeléctrico. Se puede realizar la medición en modo de contacto y modo sin contacto. En el modo por contacto el AFM mide la fuerza sobre la muestra y la regula mediante un lazo de retroalimentación. Esto permite la adquisición de imágenes con bajas fuerzas ya que se mantiene la deflexión del cantiliver constante regulando el voltaje. En el modo de no contacto se hace vibrar la punta de forma intermitente sobre la muestra en donde se regula la amplitud de la oscilación al mantenerla constante por un sistema de retroalimentación.

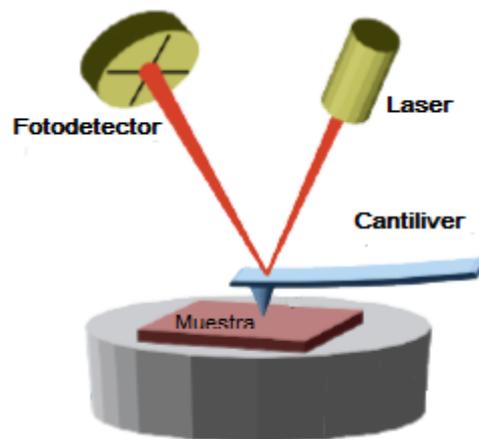


Figura 21. Disposición general del sistema de medición de un microscopio AFM

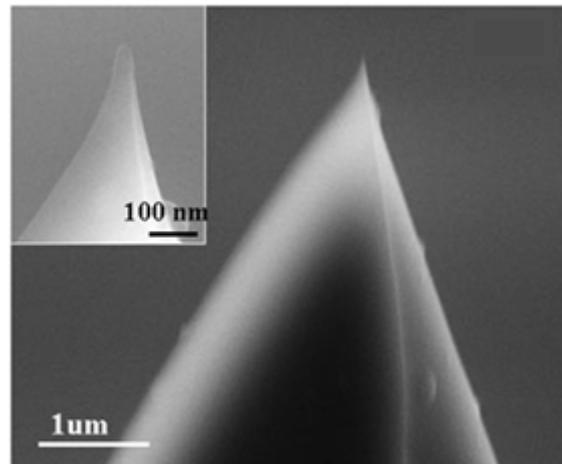


Figura 22. Imagen de alta resolución de la punta de medición de un microscopio AFM

5.5 Elipsometría espectroscópica

Las mediciones de elipsometría espectroscópica se realizaron mediante un HORIBA Jobin-Yvon UVISSEL de manera que se pudiera obtener el espesor de las películas, la rugosidad superficial y propiedades ópticas como lo son el coeficiente de absorción (α) y el gap óptico (E_g). Este dispositivo hace incidir un haz polarizado de forma lineal sobre la muestra como se observa en la figura 23 y posteriormente detecta a un ángulo determinado el haz reflejado con una polarización distinta debido a su interacción con el material. Se seleccionó el modelo de Tauc-Lorentz con el propósito de obtener los parámetros ópticos y morfológicos de las películas. Este modelo es el resultado del producto de la ecuación de densidad de estados conjuntos de Tauc con la ecuación del oscilador de Lorentz, seleccionando un solo oscilador, dando la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_{imTL}(E) = \frac{A \cdot E_0 \cdot C \cdot (E - E_g)^2}{E((E^2 - E_g)^2 + C^2 \cdot E^2)} \quad E > E_g$$

$$\varepsilon_{imTL}(E) = 0 \quad E < E_g$$

Ec. (5)

Donde E_0 es la energía de transición pico, E_g es la energía del gap óptico, C es el parámetro de ensanchamiento y A es la altura de la parte imaginaria de la función dieléctrica. Los Parámetros C y A del modelo de Tauc-Lorentz se encuentran relacionados con el desorden y la compactación de la película respectivamente [110].

La solución de esta ecuación es como sigue:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 = \varepsilon_\infty + & \frac{A \cdot C \cdot a_{ln}}{2 \cdot \pi \cdot \zeta^4 \cdot \alpha \cdot E_0} \cdot \ln \left[\frac{E_0^2 + E_g^2 + \alpha \cdot E_g}{E_0^2 + E_g^2 - \alpha \cdot E_g} \right] - \frac{A \cdot a_{\alpha \tan}}{\pi \cdot \zeta^4 \cdot E_0} \\ & \cdot \left[\pi - a \cdot \tan \left(\frac{2 \cdot E_g + \alpha}{C} \right) + a \cdot \tan \left(\frac{\alpha - 2 \cdot E_g}{C} \right) \right] + \frac{2 \cdot A \cdot E_0}{\pi \cdot \zeta^4 \cdot \alpha} \\ & \cdot \left\{ E_g \cdot (E^2 - \gamma^2) \left[\pi + 2 \cdot a \cdot \tan \left(\frac{\gamma^2 - E_g^2}{\alpha \cdot C} \right) \right] \right\} \\ & - \frac{A \cdot E_0 \cdot C \cdot (E^2 + E_g^2)}{\pi \cdot \zeta^4 \cdot E} \cdot \ln \left(\frac{|E - E_g|}{E + E_g} \right) + \frac{2 \cdot A \cdot E_0 \cdot C \cdot E_g}{\pi \cdot \zeta^4} \\ & \cdot \ln \left[\frac{|E - E_g| \cdot (E + E_g)}{\sqrt{(E_0^2 + E_g^2)^2 + E_g^2 \cdot C^2}} \right] \end{aligned}$$

Donde:

$$a_{ln} = (E_g^2 - E_0^2)E^2 + E_g^2 C^2 - E_0^2(E_0^2 + 3E_g^2)$$

$$a_{\alpha \tan} = (E^2 - E_0^2)(E_0^2 - E_g^2) + E_g^2 C^2$$

$$\zeta^4 = (E^2 - \gamma^2)^2 + \frac{\alpha^2 \cdot C^2}{4}$$

$$\alpha = \sqrt{4 \cdot E_0^2 - C^2}$$

$$\gamma = \sqrt{4 \cdot E_0^2 - \frac{C^2}{2}}$$

Por lo tanto, a partir de este modelo es posible ajustar los espectros de SE medidos y obtener los parámetros A, C, E_g , etc. Para cada película de pm-Si:H.

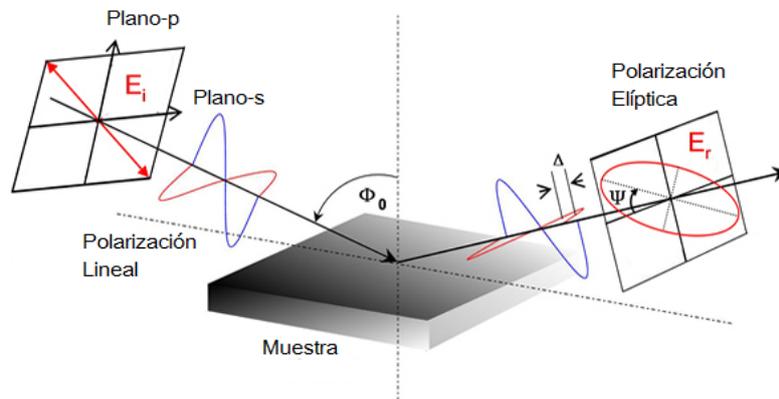


Figura 23. Efecto en la polarización de la luz al incidir sobre la muestra en SE

5.6 Espectrofotometría Ultravioleta Visible (UV-Vis)

Se llevaron a cabo mediciones de transmitancia en un espectrómetro UV-Vis Jasco V-630 como se muestra en la figura 24, en una configuración de doble haz. Los espectros de transmisión fueron utilizados para determinar el coeficiente de absorción efectivo (α). La espectrometría UV-Visible es una técnica basada en la absorción de radiación ultravioleta o visible por parte de las moléculas de un sólido o líquido, en este caso una película sólida depositada sobre cuarzo, utilizando como referencia el mismo substrato de Corning. Esta absorción, dependiente de la longitud de onda, provoca transiciones electrónicas entre estados en la banda de valencia (BV) y estados en la banda de conducción (BC) en un semiconductor. Esta técnica es muy utilizada para determinar el borde de absorción o banda prohibida de materiales semiconductores, que para el caso de materiales de brecha directa corresponde a la diferencia entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia. Sin embargo, en materiales amorfos existen estados localizados, producidos por el desorden en la red, entre la BC y la BV, por lo que la determinación exacta del valor del gap óptico (E_g) es más complicada. Debido a esto existen varios métodos para la determinación de la banda prohibida. Los más utilizados para semiconductores amorfos son la brecha de iso-absorción y la brecha de Tauc [111-113]. La brecha de iso-absorción (E_{04}) es un valor obtenido empíricamente, definido como la energía en la cual el coeficiente de absorción $\alpha(E)$ alcanza el valor 10^4 cm^{-1} . La

brecha de Tauc asume que las reglas de selección se relajan en un semiconductor amorfo, que las transiciones ópticas entre la BV y la BC son independientes de la energía en un intervalo limitado y que las densidades de estados en las bandas son funciones parabólicas de la energía. La brecha de Tauc se considera como la mejor estimación del ancho de la banda prohibida en materiales semiconductores amorfos, se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\alpha = B \frac{(E-E_g)^2}{E} \quad \text{Ec. (6)}$$

donde α es el coeficiente de absorción para una longitud de onda determinada, E_g es el gap óptico del material y B es una constante, llamada pendiente de Tauc, que se relaciona con la distribución de ángulos de los enlaces presentes en el material y es un parámetro estructural [113].

A partir del espectro de transmitancia T en función de la longitud de onda λ se puede determinar la absorbancia (A) de la muestra (considerando que la reflectancia y la dispersión son mínimas), mediante la siguiente ecuación:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I_T} \quad \text{Ec. (7)}$$

Donde I_0 es la intensidad del haz e I_T la intensidad transmitida. La relación entre la concentración y la absorbancia está descrita por la ley de Lambert-Beer [113].

$$A = \alpha l c \quad \text{Ec. (8)}$$

Donde c es la concentración de la especie absorbente, l el espesor en cm, y α el coeficiente de absorción en cm^{-1} . El coeficiente de absorción es directamente proporcional al coeficiente de extinción k e inversamente proporcional a la longitud de onda λ :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{Ec. (9)}$$

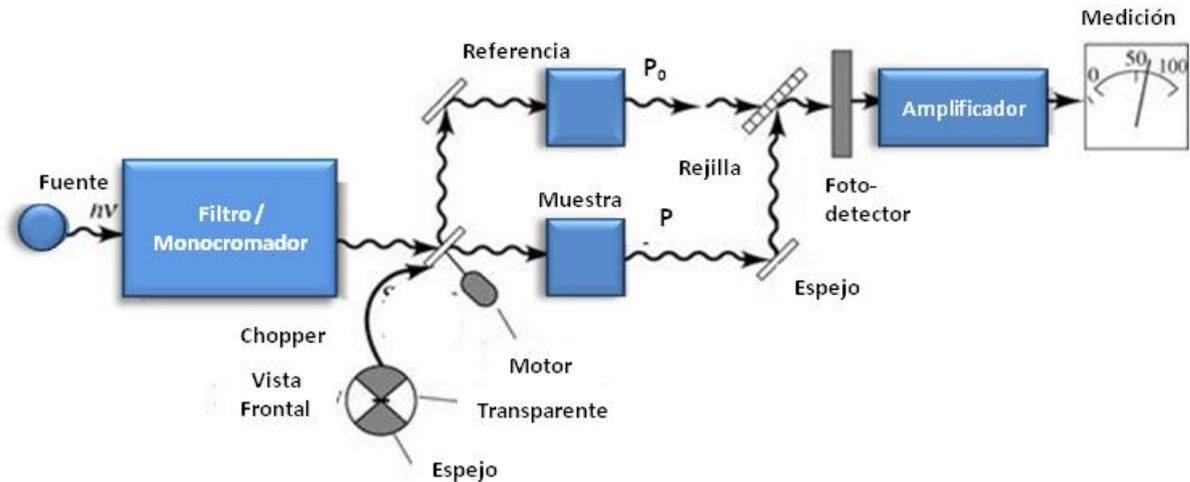


Figura 24. Elementos principales de un espectrómetro UV-Vis

5.7 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Mediciones de FTIR (“Fourier Transform Infrared”) fueron realizadas por dos técnicas, una de transmisión y otra de reflectancia en dependencia del tipo de sustrato. Las mediciones realizadas en un ATR (“attenuated total reflectance”) fueron hechas en un espectrómetro Nicolet 510 para el caso de las películas depositadas sobre vidrio. El FTIR convencional se realizó mediante un Nicolet 6700 para el caso de las muestras depositadas sobre silicio. En las mediciones de FTIR se hace incidir un haz monocromático de luz infrarroja en la muestra. Éste se transmite en una parte y se registra la cantidad de energía absorbida. Se utiliza principalmente para identificar un compuesto o conocer la composición de una muestra puesto que cada elemento que compone la muestra presenta una energía de enlace característica que determina su vibración al absorber la luz infrarroja monocromática. Principalmente los enlaces pueden vibrar de 6 formas: estiramiento simétrico (stretching), estiramiento asimétrico, tijeras, rotación, giro y bamboleo (wagging). La banda stretching entre 1900 y 2200 cm^{-1} fue seleccionada para realizar el estudio de la incorporación de hidrógeno en las películas de pm-Si:H y se realizó una deconvolución en tres picos. Los picos alrededor de 1990 y 2090 cm^{-1} corresponden a las configuraciones de enlaces de monohidruro (Si-H) y el polihidruro (Si-H_n) respectivamente. Este último pico se asocia a hidrógeno agrupado pasivando las paredes de las nanoburbujas, mientras que la banda alrededor de 2030 cm^{-1} se relaciona con el hidrógeno que pasiva la superficie de los nanocristales de silicio [14, 30]. A partir de esta deconvolución

podemos calcular el factor estructura el cual es la proporción de la banda en 2090 cm^{-1} con respecto al total de la banda stretching [14, 114]. Además, se calculó la proporción de la banda en 2030 cm^{-1} con respecto al total de la banda stretching. El factor estructura se encuentra relacionado con la cantidad de desorden en la red amorfa mientras que la proporción de la banda en 2030 cm^{-1} es afín a la presencia de los nanocristales en las películas de pm-Si:H.

5.8 Espectroscopia Rutherford de iones Retrodispersados (RBS)

Se realizó espectroscopia Rutherford de iones retrodispersados utilizando un haz de partículas alfa a 3 MeV de 2 mm de diámetro. Se determinó la energía de las partículas alfa retrodispersadas (RBS) por las películas con un detector de barrera superficial de silicio posicionado a un ángulo de dispersión de 167° . Para esto se utilizó el mismo acelerador de partículas que para la medición de ERDA pero en distinta configuración, es decir, un acelerador Pelletron 3 MV 9SDH-2 del Instituto de Física de la UNAM. La simulación de los espectros de RBS se realizó mediante el código SIMNRA. Estas mediciones se realizaron mucho tiempo después con respecto al depósito de las películas de pm-Si:H y posiblemente éstas presentarán un proceso de oxidación independiente del crecimiento.

La técnica RBS es una de las más potentes técnicas de análisis por haz de iones y generalmente se utilizan iones de helio de energías entre 0.5 y 3 MeV como haz de prueba. La técnica se caracteriza por acelerar iones contra un blanco (muestra) donde son retrodispersados por los átomos en regiones cercanas a la superficie y colectados mediante un detector sensible a la energía con un ángulo fijo (figura 25). Esta energía de las partículas retrodispersadas es característica de la masa de los átomos en la muestra. Mediante este experimento es posible determinar la composición elemental, la distribución de impurezas y perfiles en profundidad de composición. Sin embargo, esta técnica no permite la detección de átomos ligeros como lo es el hidrógeno y no puede distinguir entre átomos de oxígeno y de nitrógeno porque tienen números atómicos consecutivos. Debido a que en el presente trabajo se desea conocer y analizar el contenido de hidrógeno en las películas delgadas de pm-Si:H, se debe utilizar la técnica de ERDA de forma complementaria para cuantificar la concentración de hidrógeno.

Con esta técnica es posible determinar la masa atómica y la concentración de los elementos en función de la profundidad por debajo de la superficie. Generalmente se utiliza para detectar elementos más pesados que los que se encuentran en el sustrato. Se utiliza comúnmente para estudios de películas delgadas y sistemas multicapas de espesores de unos cuantos nanómetros a micras. La energía medida de una partícula retrodispersada a un ángulo determinado depende de dos procesos. En el primero, la partícula pierde energía cuando atraviesa la muestra ya sea antes o después de la colisión. Esta pérdida energética depende del poder de frenado del material. En el segundo, la partícula va a perder energía como resultado de la colisión. Las pérdidas por colisión dependen de las masas de los proyectiles y de los átomos en el blanco. Al cociente de la energía del proyectil después y antes de la colisión se le conoce como el factor cinemático. Además, el número de eventos retrodispersados dependen de la concentración del elemento y el tamaño efectivo de su núcleo.

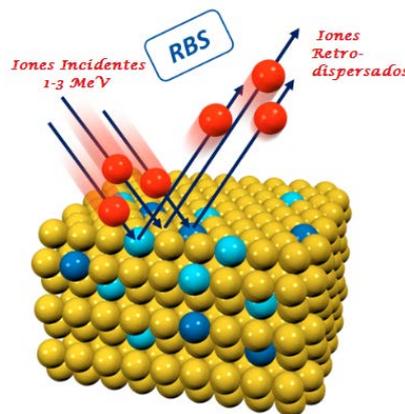


Figura 25. Efecto de la colisión de iones en la medición de RBS

5.9 Detección de Átomos en Retroceso Elástico (ERDA)

Se utilizó la técnica ERDA (“Elastic Recoil Detection Analysis”) para poder analizar la composición de las películas, especialmente se utiliza para la detección de elementos ligeros que en nuestro caso es el hidrógeno, siendo entonces la técnica ERDA complementaria de la técnica RBS. La gran importancia de esta técnica radica en la capacidad de detección de hidrógeno de forma cuantitativa ya que existen pocas técnicas experimentales capaces de hacerlo. Este experimento fue realizado utilizando un acelerador Pelletron 3MV 9SDH-2 del Instituto de Física de la UNAM con la configuración mostrada en la figura 26. Cabe destacar, que estas

mediciones se realizaron mucho tiempo después que el depósito de las películas de pm-Si:H.

La técnica ERDA se basa en la incidencia de un haz de iones energéticos acelerados sobre la muestra que para las muestras de pm-Si:H fue de 3 MeV. Esto ocasiona que átomos del blanco de masa menor a la del proyectil (partículas alfa) sean arrancados en el proceso. La energía de estos átomos dispersados va a depender de la profundidad y del tipo de colisión que se presenta. Mediante la detección de las energías de estos átomos dispersados y conociendo su masa se puede determinar la profundidad en la muestra a la cual fue dispersado y de este modo podemos hacer un perfil de concentración de hidrógeno en profundidad. La incidencia de las partículas alfa sobre la superficie se realizó con un ángulo de 15° con respecto a la superficie de la muestra. En nuestro experimento se utilizó un colimador de 1.5 mm y una corriente de haz de 15-20 nA. La presión durante el experimento fue de 10^{-6} Torr. Los átomos de H fueron separados de los átomos de He dispersados por la superficie de la muestra mediante un Mylar ($C_{10}H_8O_4$) de 12 micrómetros de espesor. La posición del detector fue a un ángulo de dispersión de 30° con lo cual se registró la energía de los átomos de hidrógeno. Se realizó el análisis de los espectros de ERDA mediante el código SIMNRA. Esto permitió la simulación de los perfiles de concentración atómica siendo correspondientes a la composición de las muestras obtenidas por RBS.

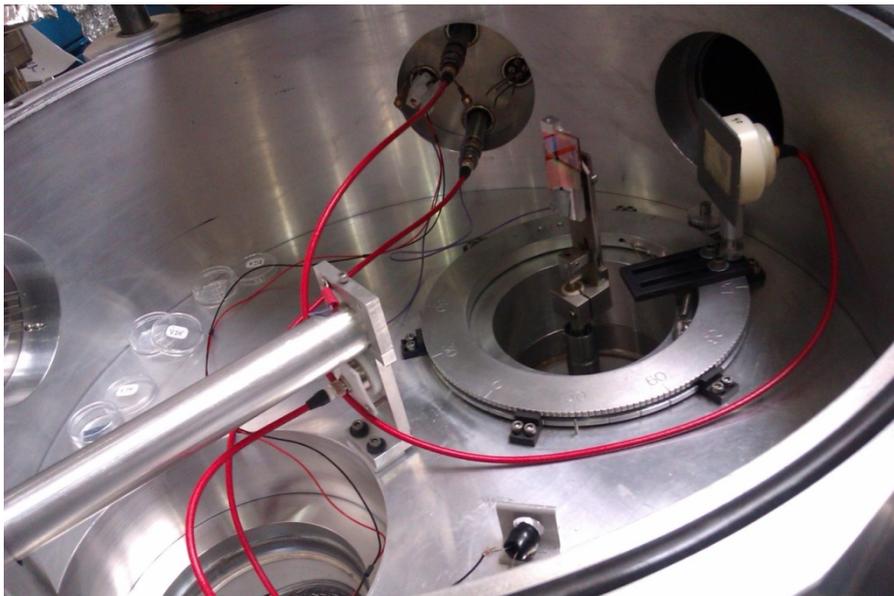


Figura 26. Disposición general de sistema de medición ERDA utilizado donde simultáneamente se mide RBS

5.10 Focus Ion Beam (FIB)

La técnica de erosión por haz de iones focalizado (FIB) permite hacer un proceso de erosión (sputtering) mediante un haz de iones altamente enfocado sobre la superficie de una muestra. Principalmente se utilizó esta técnica para generar una muestra para HRTEM. Para esto se desea obtener una lamela (< 100 nm) de alta calidad en corte transversal. Se parte de la muestra en bulto de donde se va a obtener la lamela sin necesidad de una preparación previa. El equipo consiste de un sistema de vacío, una cámara, una fuente de iones de metal líquido (LMIS), una columna de iones, el portamuestras, el detector y un sistema de suministro de gas como se observa en la figura 27. Para efectuar este experimento se utilizó un equipo JEOL JEM-9320FIB del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

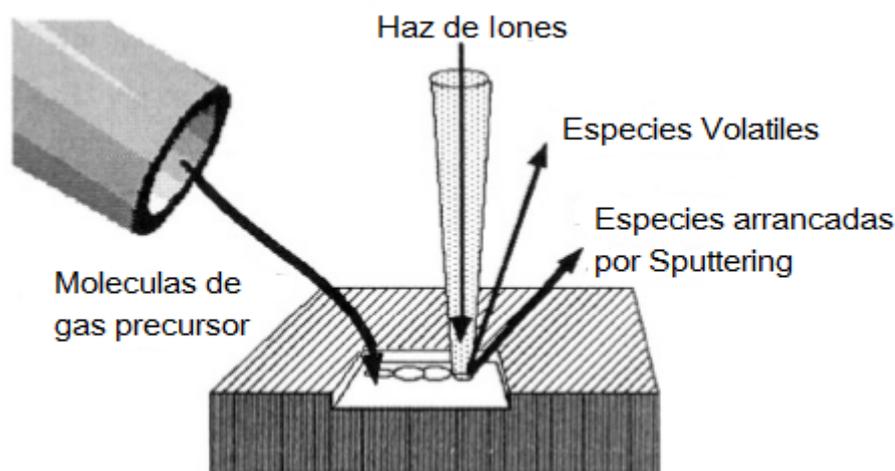


Figura 27. Disposición general de un sistema FIB

Este equipo es muy similar a un microscopio electrónico de barrido (SEM) pero tiene la capacidad de generar una superficie de sputtering de diámetro de 5 nm. En nuestro caso se utilizó argón para el ataque. El proceso que se llevó a cabo es el siguiente: se utiliza un proceso de CVD para depositar una capa metálica de platino de 0.5 a 1 micra de espesor en la región donde se desea obtener la lamela (figura 28). Posteriormente se utilizan altas corrientes del haz para remover grandes cantidades de material cercanas a la región que se desea. Se hace una erosión lateral de ambos lados de modo que sólo quede expuesta la lamela. Luego se hace un corte para separar la lamela del material y mediante un micro-manipulador utilizando fuerzas electrostáticas se lleva a una rejilla para HRTEM.

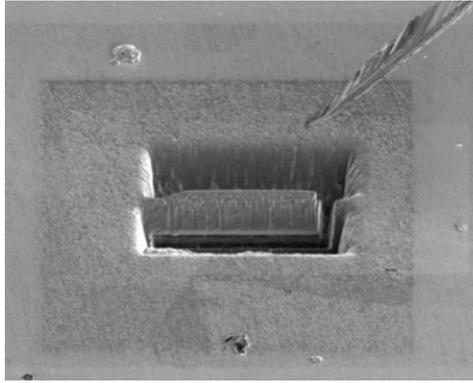


Figura 28. Imagen de alta resolución durante el proceso de obtención de una lamela para medición en HRTEM

5.11 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Las mediciones de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se llevaron a cabo en el CINVESTAV con un JEOL-JEM 2010 a 200 kV, 105 μ A y 0.0027 nm de longitud de onda. Cada película se preparó en una rendija de Carbon-Cobre Lacey de 400 hilos para la caracterización de HRTEM. Las películas fueron removidas del substrato raspándolas y posteriormente se soportó la película sobre la superficie de la rendija. Éstas adicionales a las muestras en sección transversal preparadas mediante FIB. Posteriormente las contribuciones de las películas fueron analizadas por difracción de electrones del área seleccionada con una longitud de cámara de 20 cm.

Las micrografías de HRTEM nos permiten medir el tamaño y la densidad de los nanocristales dentro de las películas de pm-Si:H. Además es posible observar las orientaciones cristalinas y el ordenamiento para las diferentes fases. Para lograr estas imágenes es necesario un haz de electrones acelerados generados en un filamento de hexaboruro de lantano por emisión termiónica. Mediante un potencial eléctrico aplicado a lentes electromagnéticas es posible enfocar el haz de electrones el cual atraviesa la muestra y con ayuda de lentes magnéticas se forma la imagen.

RESULTADOS

6	<u>RESULTADOS</u>	52
7	<u>SERIE DE POTENCIA</u>	65
8	<u>SERIE DE TEMPERATURA</u>	76
9	<u>SERIE DE PRESIÓN</u>	91
10	<u>SERIE DE FLUJO</u>	102
11	<u>ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS</u>	111
11.1	RESULTADOS	113
12	<u>PELÍCULAS DE PM-SI:H DEPOSITADAS CON PRECURSOR DE DICLOROSILANO</u>	

6 Resultados

En el presente trabajo se hicieron depósitos de películas delgadas de silicio polimorfo hidrogenado sobre substratos de vidrio Corning utilizando la técnica PECVD. Variando los parámetros de depósitos se obtuvieron diversas series de muestras con el propósito de obtener una matriz de estudio que relacione estos parámetros con las propiedades obtenidas y subsecuentemente correlacionarlas con el hidrógeno. Para la serie de muestras del presente trabajo se varió la presión, la temperatura de substrato, el flujo de silano y la potencia durante el depósito como se muestra en la tabla 2. Las propiedades estructurales de las películas de pm-Si:H fueron modificadas al cambiar cada uno de los parámetros de depósito y como consecuencia de esto también las propiedades de opto-electrónicas se vieron afectadas.

Tabla 2. Matriz de muestras de pm-Si:H utilizadas para el presente trabajo

Nombre	Presión [mTorr]	Temperatura [°C]	Potencia [W]	Flujos [sccm] H ₂ /SiH ₄
1006264	3396±168	210	20	110/12
1006265	3396±168	210	10	110/12
1006266	3396±168	210	30	110/12
1007073	3351±31	210	30	200/40
1007084	3351±31	175	30	200/40
1007087	3351±31	240	30	200/40
1007089	3351±31	275	30	200/40
1007092	3824	210	30	200/40
1007093	2899	210	30	200/40
1007095	1940	210	30	200/40
1007096	5232	210	30	200/40
1306171	2671±52	210	10	110/16
1306141	2671±52	210	10	110/18
1306142	2671±52	210	10	110/20
1306143	2671±52	210	10	110/25
1306172	2671±52	210	10	200/30
1306173	2671±52	210	10	200/40

Para ser más claros, las series de muestras se pueden identificar de la siguiente manera: las primeras tres muestras son la serie con variación de potencia, las siguientes cuatro muestras son la serie con variación de temperatura, las siguientes cuatro muestras son la serie con variación de presión y las últimas seis muestras son la serie con variación de flujo. Este orden se seguirá a lo largo del presente trabajo para un fácil seguimiento.

Se hicieron mediciones de perfilometría para las diferentes series de muestras de pm-Si:H y se obtuvieron los espesores mostrados en la figura 29 al ponderar 3 medidas efectuadas sobre las muestras en distintas posiciones a lo largo de una distancia de 4 mm. Relacionando los espesores con los parámetros de depósito se puede observar que el espesor de las muestras varía entre 88 nm y 363 nm (figura 29). Estas mediciones de perfilometría demuestran que al variar ligeramente los parámetros de crecimiento en el plasma se obtienen diferentes tasas de depósito lo cual da origen a diferentes espesores para las películas de pm-Si:H. Si consideramos la variación de los espesores con la potencia de crecimiento, se tiene que con el incremento de la potencia de 10 W a 30 W el espesor de las películas disminuye se mantiene constante. Por otro lado, con el incremento de la temperatura se observa un incremento del espesor desde 158 nm hasta 253 nm. Esto es de alrededor de un 60% en el incremento del espesor y posteriormente a una temperatura mayor a 275°C hay una disminución considerable hasta 156 nm de espesor, valor que es muy cercano al obtenido con 175°C. También se observa que oscila entre 158 nm y 362 nm indistintamente con el incremento de la presión.

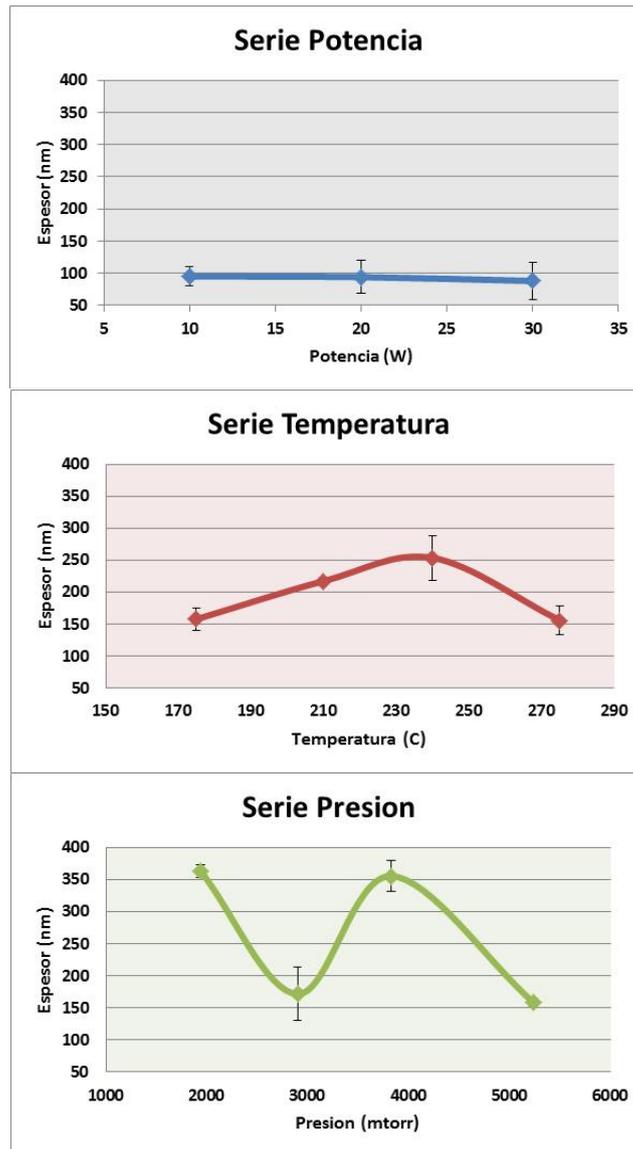


Figura 29. Espesores de las películas de pm-Si:H por perfilometría al variar los parámetros de depósito.

Seleccionando los parámetros adecuados de depósito también es posible obtener la fracción cristalina (Ec. 3) deseada en las películas de pm-Si:H. Se debe considerar que el incremento en la fracción cristalina no implica necesariamente un aumento del tamaño de los nanocristales. En otras palabras el tener una fracción cristalina determinada, puede estar relacionada a la presencia de una alta densidad de cristales pequeños o también la presencia de una baja densidad de cristales muy grandes dentro de la matriz amorfa. Debido a que la fracción cristalina considera únicamente la fase cristalina total presente en las películas de pm-Si:H, y no hace referencia específica a los nanocristales, se muestran en el presente trabajo adicionalmente la contribución de las interfaces/nanocristales y

la fase cristalina. Para confirmar esto se debería de utilizar una técnica de microscopia adicional donde se obtenga la densidad promedio de los nanocristales. Utilizando el modelo de Richter (Ec. 4) se puede determinar el tamaño promedio de los nanocristales a partir de las mediciones de Raman. Estos resultados se obtuvieron a partir de una sola medición representativa y en solo una muestra del mismo tipo. En la figura 30 se observa que variando los parámetros de depósito el tamaño promedio de los nanocristales puede ser modulado entre 1.9 nm y 2.0 nm. Como se puede observar, los valores son muy cercanos entre si y posiblemente considerando la incertidumbre podríamos concluir que el tamaño promedio de los nanocristales es constante aplicando este modelo. Al incrementar la potencia hay un ligero incremento del tamaño de los nanocristales. Con el incremento de la temperatura el tamaño de estos nanocristales disminuye hasta un valor de 1.98 nm a 240°C de temperatura y posteriormente vuelve a incrementar su valor para 275°C a 2.02 nm. El tamaño promedio de los nanocristales para la serie de presión disminuye desde 1.98 nm hasta 1.91 nm y luego aumenta. Esto puede ser debido a que a altas presiones el plasma es inestable.

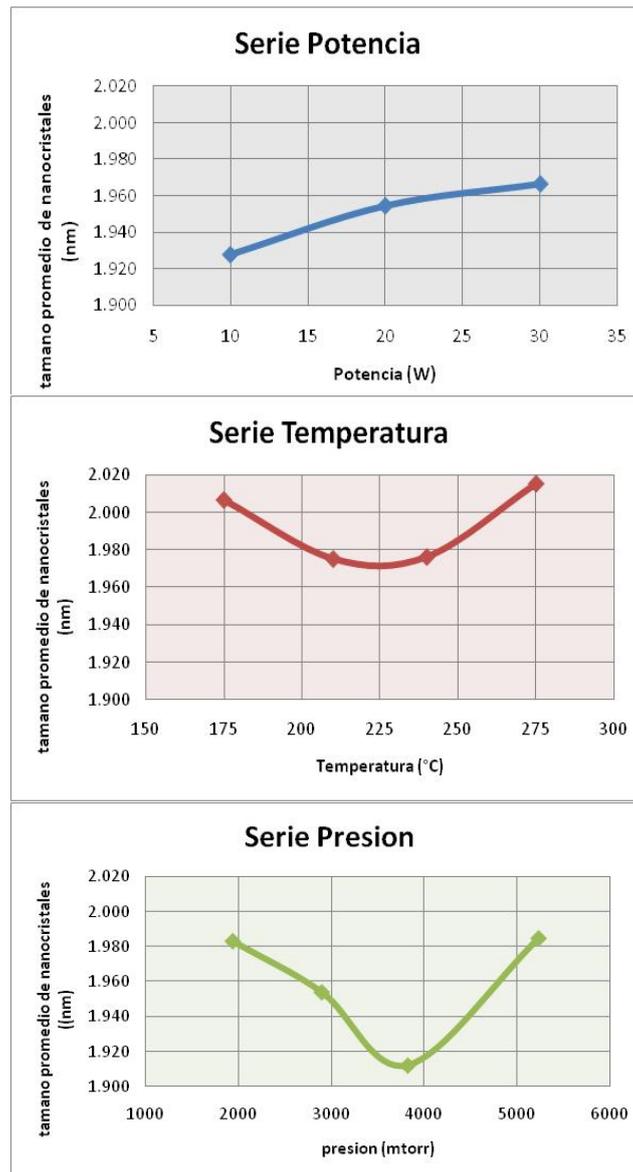


Figura 30. Tamaño promedio de nanocristales en las películas de pm-Si:H al variar los parámetros de depósito.

Se determinó la relación que existe del tamaño promedio de los nanocristales con la fracción cristalina para todas las series de muestras. La figura 31 muestra la relación del tamaño promedio de nanocristales con la fracción cristalina para cada una de las series donde se varían los parámetros de depósito de forma individual. Se observa en la figura 31 que se pueden obtener fracciones cristalinas en las películas de pm-Si:H entre 7.8% y 26.2% al seleccionar los parámetros de depósito adecuados y además un tamaño promedio de los nanocristales entre 1.9 nm y 2.1 nm. Se puede observar que el incremento de la fracción cristalina genera un incremento en el tamaño de los nanocristales para las muestra depositadas con variación de temperatura, presión y flujo. Sin embargo

para las muestras con variación de potencia se observa que con el incremento de la fracción cristalina se presenta una disminución en el tamaño de los nanocristales.

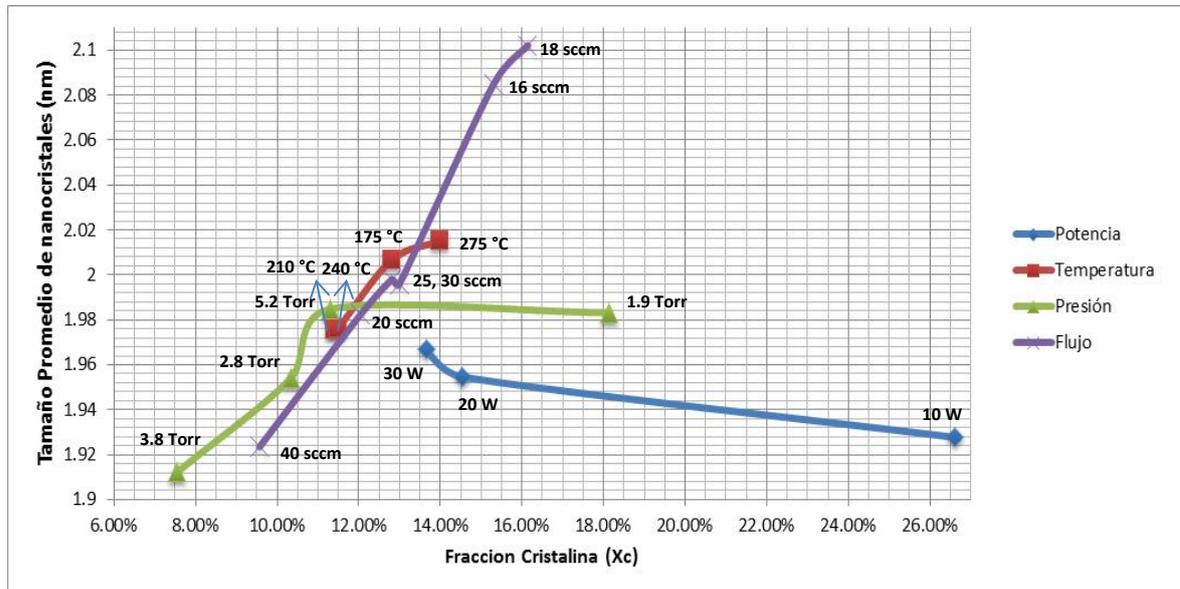


Figura 31. Relación del tamaño promedio de nanocristales con la fracción cristalina obtenida de los diferentes parámetros de depósito de forma individual.

Se hicieron mediciones de UV-Vis para la serie de muestras con el propósito de obtener el coeficiente de absorción efectivo y el Gap óptico del material. El primero de ellos lo hemos denotado como efectivo debido a que no se están considerando los efectos resultantes de la reflexión en el material por el equipo utilizado sin el acoplamiento de una esfera integradora. Por otro lado, se calcularon los valores del Gap óptico utilizando el modelo de Tauc a partir de las medidas de UV-Vis. En la figura 32 se observa cómo varía el coeficiente de absorción efectivo con los parámetros de depósito a una energía de 2.19 eV que es la energía de máxima irradiancia del espectro solar AM1.5.

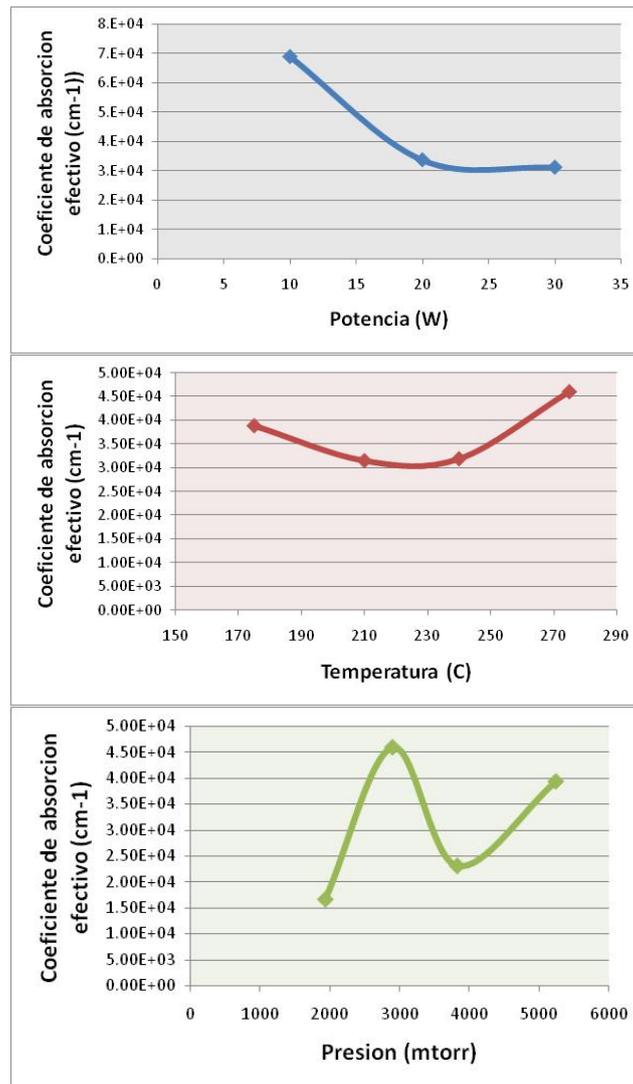


Figura 32. Coeficiente de absorción efectivo de las películas de pm-Si:H al variar los parámetros de depósito

Por otro lado, en la figura 33 se muestra cómo varía el gap óptico con la variación de los parámetros de depósito. Se observa una disminución del gap óptico con el incremento de la potencia. En cambio para la serie de temperatura no se observa una tendencia específica donde los valores se mantienen entre 1.74 y 1.77 eV, mientras que para la serie de presión disminuye entre 1.8 a 1.7 eV con el incremento de la presión.

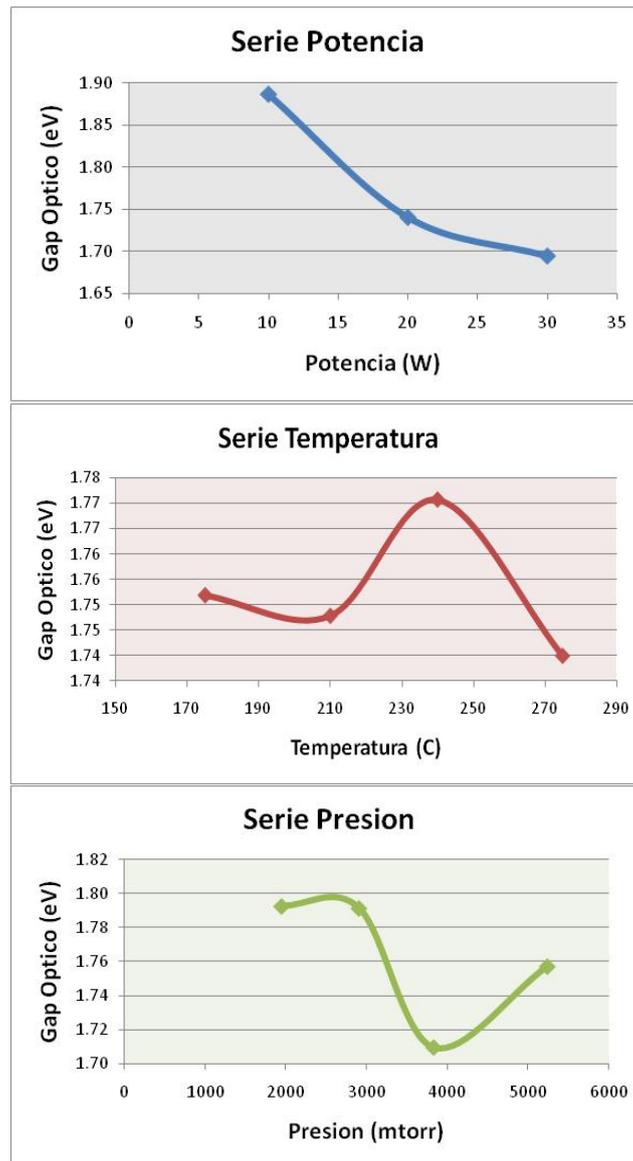


Figura 33. Gap óptico de las películas de pm-Si:H al variar los parámetros de depósito

A pesar de los buenos resultados mostrados en las mediciones ópticas, aún se buscó tener un menor error con respecto a los datos reales (es decir, sin hacer caso omiso de la reflexión) y se optó por la realización de mediciones de elipsometría espectroscópica (SE). Para sustentar esto se hizo un comparativo entre las dos técnicas y que se va a mostrar más adelante. A partir de estas medidas se modeló matemáticamente el espectro experimental para poder obtener las propiedades ópticas de las películas así como sus espesores. De este modo se podrán comparar los resultados obtenidos por dos técnicas (UV-Vis, Perfilometría y SE). Se seleccionó el modelo de Tauc-Lorentz para simular el material de las películas delgadas de pm-Si:H.

Se desarrollaron diversos modelos para realizar un estudio completo de las propiedades ópticas y estructurales de las películas de pm-Si:H. Se propone el siguiente sistema multicapas para modelar el material analizado:



Figura 34. Modelo multicapas propuesto para el modelado de SE.

A continuación se presentan los resultados del ajuste del modelo para los datos experimentales donde se presentan las curvas de I_s y de I_c en función de la energía de los fotones. Se puede observar como hay un ajuste fiel del modelo a lo largo de todo el espectro. La figura 35 es un espectro representativo de toda la serie de muestras, siendo para la muestra depositada con 3.8 Torr de la serie de presión.

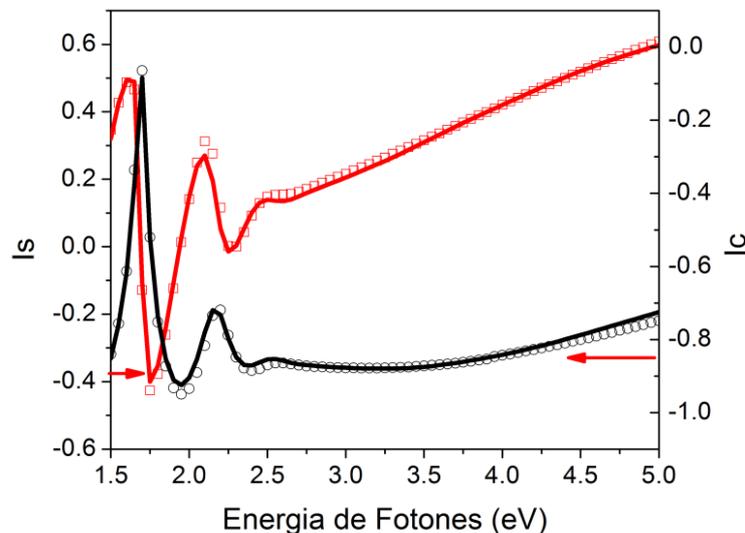


Figura 35. Ajuste del modelo multicapas utilizando los datos experimentales de I_s y de I_c (1007092, 3.8 Torr)

Adicionado a esto, para el análisis de las propiedades ópticas de las películas de pm-Si:H, se muestra el índice de refracción y coeficiente de extinción en función de la energía para la muestra depositada con 3.8 Torr de presión en la figura 36.

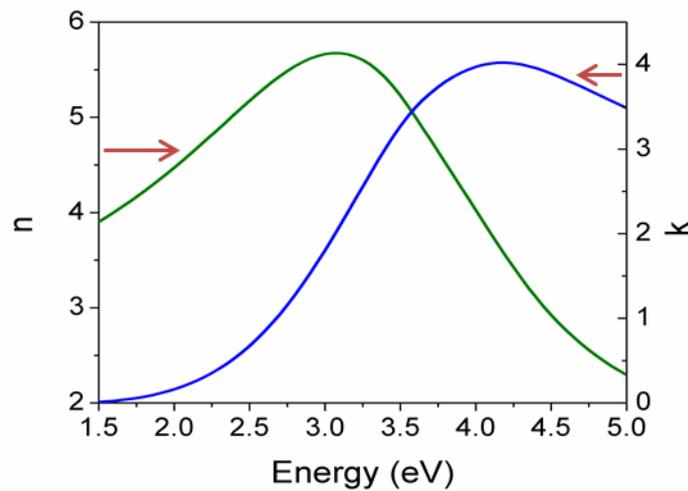


Figura 36. Índice de Refracción (n) y coeficiente de extinción (k) resultado del modelo Tauc-Lorentz de la película de pm-Si:H (107092, 3.8 Torr).

Se graficó un comparativo del coeficiente de absorción efectivo medido por UV-Vis y el coeficiente de absorción obtenido mediante el modelo Tauc-Lorentz a partir de las medidas de SE en función de la energía para la muestra depositada con 3.8 Torr en la figura 37. Es importante destacar que las dos curvas difieren entre sí para valores energéticos por encima de 1.9 eV y además para el coeficiente de absorción efectivo existe una zona de interferencia debido al espesor de la película. La diferencia radica en la falta de la esfera integradora en las mediciones de espectrometría UV-Vis, siendo que obtenemos una aproximación pero no los valores exactos de las propiedades ópticas (Eg, coeficiente de absorción, etc.).

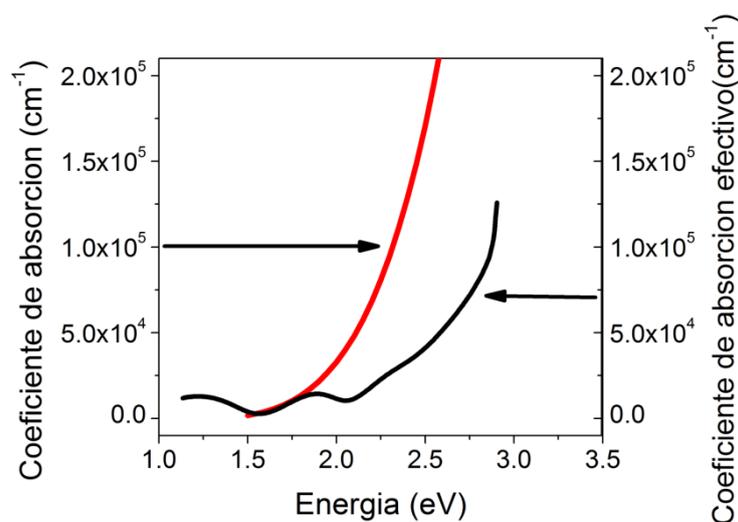


Figura 37. Comparativo del coeficiente de absorción efectivo obtenido por UV-Vis y el coeficiente de absorción obtenido por SE a partir del modelo de Tauc-Lorentz (107092, 3.8 Torr).

Adicionalmente se presentan los valores de los espesores de las películas obtenidos por perfilometría y el modelo Tauc-Lorentz de las medidas de SE para la serie de temperatura (figura 38). Se observa que son diferentes a pesar de que en perfilometría se obtuvieron por un promedio de tres mediciones. En perfilometría no se está considerando que haya un gradiente de depósito en la región del escalón y posiblemente para llegar al espesor efectivo de la película tendríamos que hacer el perfil a lo largo de una distancia mucho más grande (>4 mm). Esto se puede deber al depósito no homogéneo de las películas. Por otro lado en elipsometría se obtiene el espesor promedio de la película en el área de incidencia del haz. Aunado a todo esto se ha decidido que para el desarrollo del presente trabajo se seleccionará la elipsometría como técnica por excelencia para la obtención de los espesores y propiedades ópticas de las películas de pm-Si:H. Se muestra solamente la comparación de los espesores para la serie de temperatura con el propósito de fundamentar la selección de SE como técnica de medición por excelencia para las películas de pm-Si:H utilizadas en el presente trabajo. Esto permite el desarrollo adecuado del análisis de mediciones como exodifusión, ERDA, RBS, entre otras.

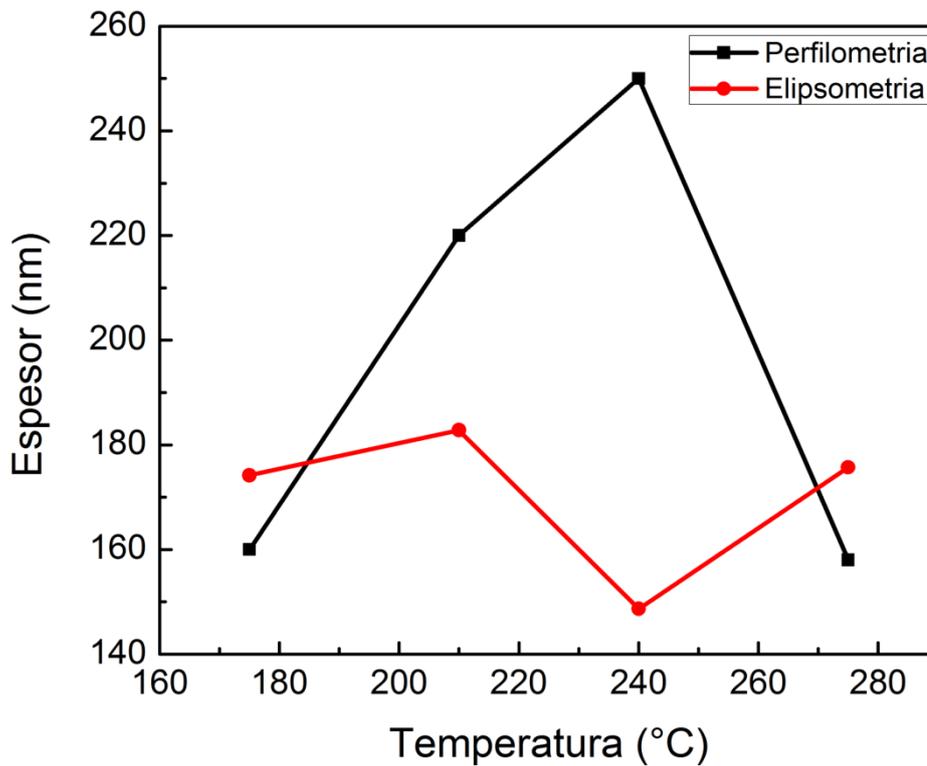


Figura 38. Comparativo de los espesores obtenidos por perfilometría y por SE a partir del modelo de Tauc-Lorentz para la serie de temperatura.

En la figura 39 se muestran la serie de pasos realizados mediante la técnica FIB para la obtención de una lamela para estudios de HRTEM en corte transversal de la película. Básicamente se fue desbastando con el bombardeo de iones de ambos lados de la zona deseada hasta obtener la lamela del espesor y la profundidad deseados en la zona seleccionada de la muestra. Posteriormente se removió la lamela y se depositó sobre una rejilla para HRTEM. Cabe destacar que todo esto se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

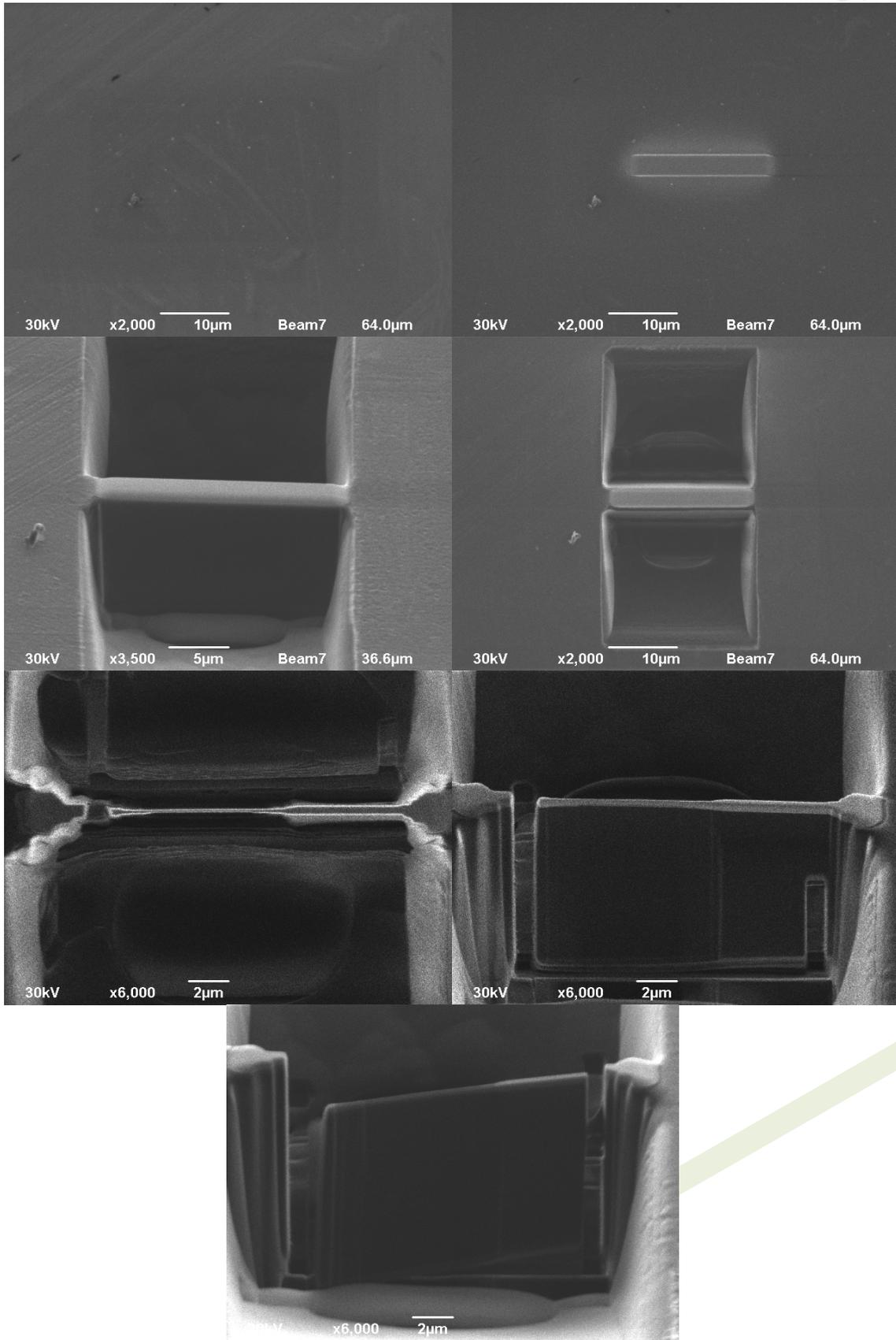


Figura 39. Metodología para la obtención de una lamela para HRTEM por FIB.

7 Serie de potencia

La tabla 3 muestra la tasa de depósito, el factor estructura y el índice de pasivación de los nanocristales de las películas de pm-Si:H en función de la potencia de depósito. La tasa de depósito se incrementa con la potencia y la máxima se observa alrededor de 2 Å/s para la muestra depositada con la más alta potencia (30 W). El factor estructura que nos proporciona información acerca de la configuración de enlace del hidrógeno en las películas aumenta de 12.4% a 25.8% con la potencia de depósito. El índice de pasivación superficial de los nanocristales incrementa igualmente con la potencia de depósito de 21.8% (10 W) a 25.4% (30 W). Además, se observa un mayor efecto cuando la potencia se incrementa de 10 a 20 W comparado con el incremento mostrado de 20 a 30 W.

Tabla 3. Efecto de la potencia de depósito en la tasa de depósito, factor estructura y pasivación de la superficie de los nanocristales

Muestra	Potencia (W)	Tasa de depósito (Å/s)	Factor Estructura	2030/ (2090+2030+1990)
1006265	10	0.84	12.4%	21.8%
1006264	20	1.76	22.1%	25.2%
1006266	30	2.00	25.8%	25.4%

La tabla 4 muestra los parámetros morfológicos y ópticos obtenidos mediante SE en función de la potencia de depósito. Se puede observar que a medida que la potencia de depósito aumenta el porcentaje de huecos superficiales aumenta indicando una reducción en el tamaño de clúster superficiales. Esto está aunado a que la rugosidad superficial muestra una ligera disminución con la potencia de 6.7 a 5.1. Además, se observa que para las películas de pm-Si:H el gap óptico se incrementa de 1.65 a 1.7 eV y luego se mantiene constante para la muestra depositada a 30 W. El parámetro C del modelo de Tauc-Lorentz podríamos decir que es constante con la potencia aunque presenta un ligero incremento de 1.90 a 1.92. Por otro lado, el parámetro A presenta un incremento con la potencia para potencias menores a 30 W indicando una mayor densidad y posteriormente disminuye para la potencia más altas.

Tabla 4. Resultados de elipsometría espectroscópica en función de la potencia de depósito

Muestra	Potencia (W)	Espesor (nm)	Rugosidad superficial	Huecos superficiales%	Eg (eV)	A	C
1006265	10	24.3	6.7	23.6%	1.65	215.00	1.90
1006264	20	51.3	5.0	27.2%	1.70	223.62	1.91
1006266	30	58.3	5.1	30.0%	1.69	218.03	1.92

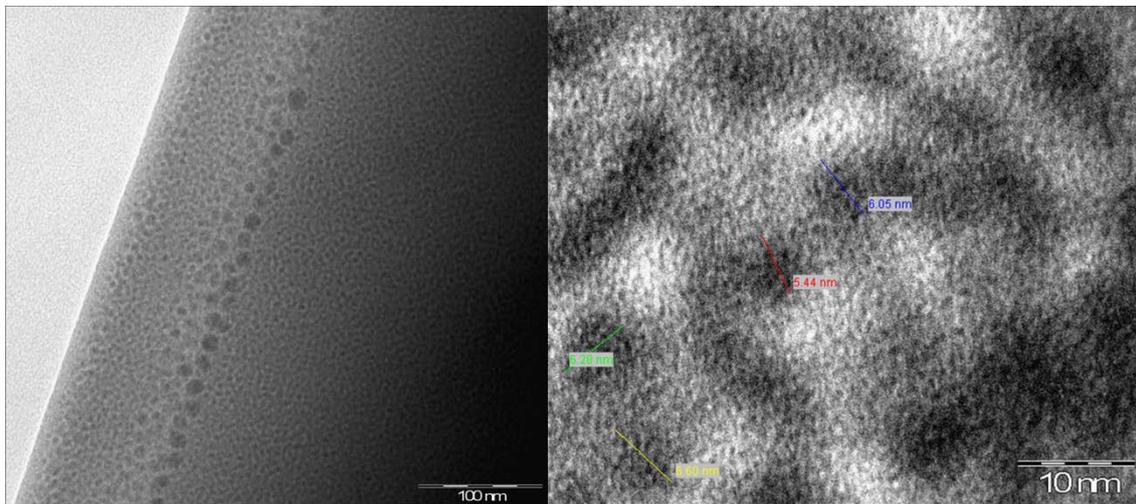


Figura 40. Imagen de HRTEM y su magnificación donde se aprecia el tamaño de los nanocristales.

La figura 40 (izquierda) muestra una imagen obtenida por HRTEM de la lamela obtenida por FIB. En el corte transversal se observa claramente diferentes zonas que constituyen la película de pm-Si:H. Primero una fase de crecimiento inicial dada por granos grandes en contacto con el vidrio, seguida una fase de granos pequeños oscuros y posteriormente una fase con granos muy pequeños y dispersos más claros. Además, se muestra en la figura 40 (derecha) una imagen de la zona intermedia donde se observan nanocristales de tamaño alrededor de 6 nm.

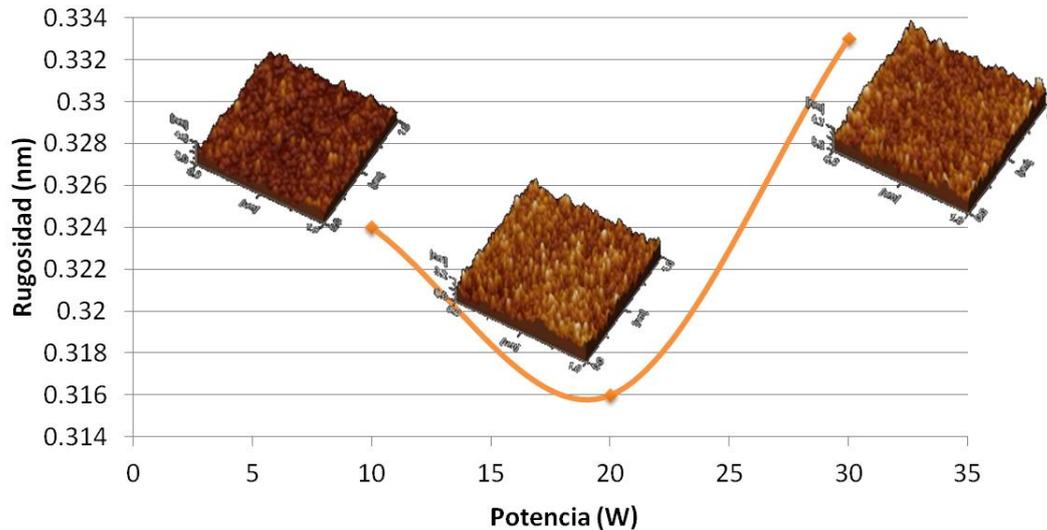


Figura 41. Rugosidad en función de la potencia de depósito y las imágenes obtenidas por AFM

Las imágenes de AFM en la figura 41 muestran que la rugosidad superficial promedio y el tamaño de los clústers superficiales se mantienen constantes conforme la potencia de depósito aumenta. Seguido de un aumento en la rugosidad sin variación de tamaño de clústers superficiales para la muestra depositada con 30 W.

Tabla 5. Composiciones de H, O y Si obtenidas por la simulación de RBS y ERDA en función de la potencia.

Muestra	Potencia (W)	H	O	Si
			(átomos/cm ³)	
1007065	10	4.36E+22	3.14E+23	1.28E+23
1007064	20	3.06E+22	1.13E+23	5.56E+22
1007066	30	3.58E+22	1.83E+23	8.68E+22

Se observa en la tabla 5 que el contenido de hidrógeno es del orden de 10^{22} átomos/cm³ y disminuye fuertemente para la potencia de 20 W y posteriormente aumenta ligeramente con la potencia. Se observa la misma tendencia para el contenido de oxígeno en las películas. Se debe de considerar que las mediciones se hicieron mucho tiempo después del depósito y se presentó un proceso de oxidación por el ambiente. Adicionalmente se puede observar una disminución de la composición de silicio de 1.28×10^{23} a 5.56×10^{22} seguida de un incremento para la muestra depositada con 30 W.

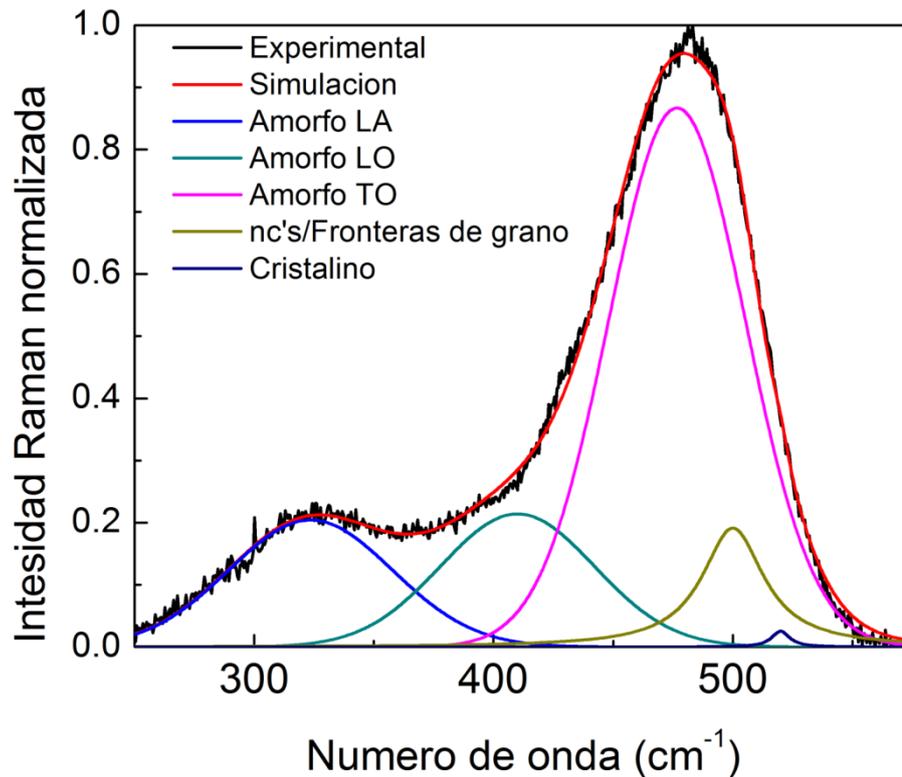


Figura 42. Deconvolución de un espectro Raman representativo de la serie de muestras con variación de potencia.

La deconvolución del espectro Raman asociada a los diferentes modos fonónicos del pm-Si:H se muestra en la figura 42. Se utilizó el modelo de Richter para determinar el tamaño promedio de los nanocristales a partir de los espectros de Raman el cual fue de alrededor de 2 nm para todas las muestras. Esto es menor a lo que se obtuvo mediante HRTEM.

Tabla 6. Fracción cristalina, porcentaje de interfaces y de cristalinidad en función de la potencia de depósito.

Muestra	Potencia	Xc	interfaces	cristalino
1006265	10	26.6%	26.5%	0.1%
1006264	20	14.5%	14.0%	0.5%
1006266	30	13.6%	13.1%	0.5%

A partir de la deconvolución de los espectros Raman se obtiene la fracción cristalina, la cual se presenta una disminución de 26% a 13% con el incremento de la potencia (tabla 6). Se observa la misma tendencia para las interfaces mientras que la fase cristalina aumenta y se mantiene constante para las muestras depositadas por encima de 20 W.

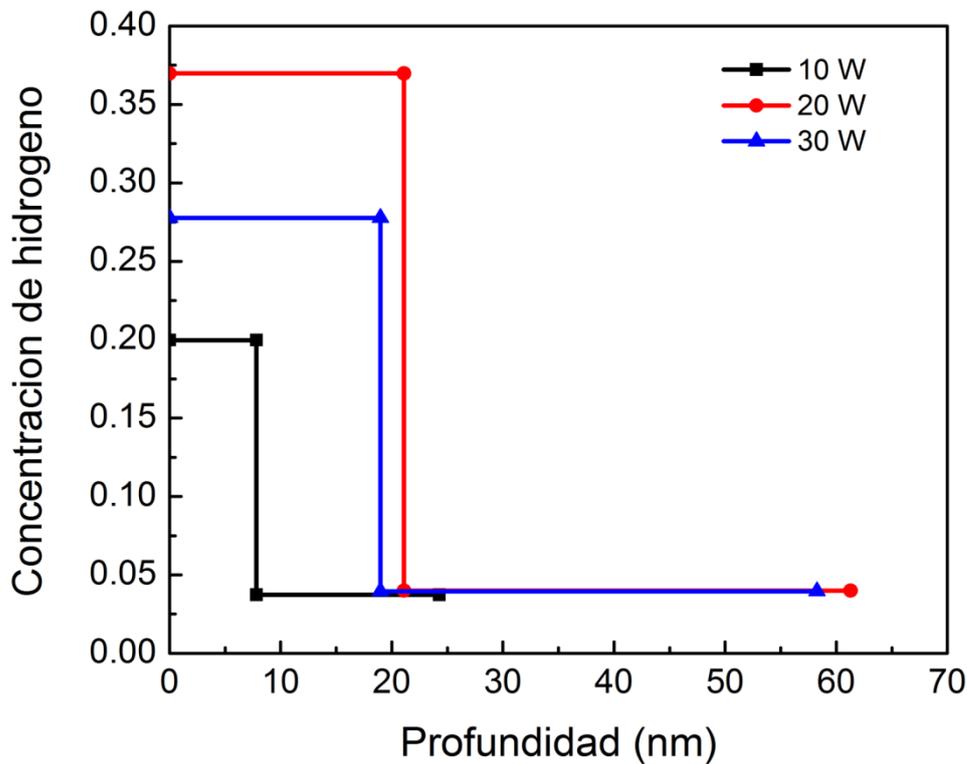


Figura 43. Perfil en profundidad de la concentración de hidrógeno al variar la potencia de depósito.

En la figura 43 se muestra el perfil en profundidad de concentración de hidrógeno en la cual se observa una tendencia decreciente con la profundidad. Cabe destacar que el punto más a la izquierda es la superficie del material y que el punto más a la derecha es la interfaz con el vidrio, lo cual quiere decir que los perfiles mostrados son referentes al espesor de cada una de las películas. Además, se observa que la concentración en la superficie aumenta con el incremento de la potencia y posteriormente disminuye para la potencia de 30 W. Cabe destacar que para todas las muestras se llega a la misma concentración de hidrógeno en la parte cercana al sustrato.

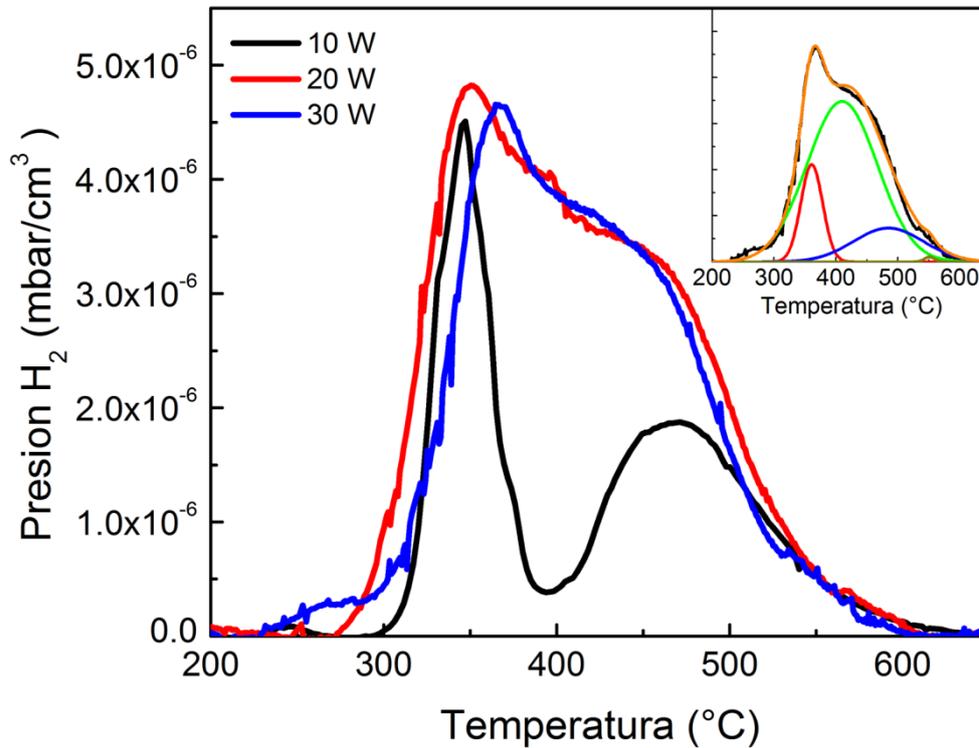


Figura 44. Resultados obtenidos por exodifusión para la serie de muestras con variación de potencia y deconvolución de una muestra representativa.

En la figura 44 se muestran los resultados obtenidos a partir de las mediciones de exodifusión donde se observa que la variación de la potencia de depósito genera un cambio importante en la forma del pico de exodifusión. Para la muestra depositada a 10 W se observa que el pico de exodifusión no presenta una banda alrededor de 410°C mientras que para mayores potencias sí se observa. Adicionado a esto la película depositada a 30 W presenta un ligero corrimiento del pico de 350°C hacia mayores temperaturas y presenta un pequeño hombro alrededor de 275°C. En la figura 44 se muestra además una deconvolución de la muestra depositada a 30 W que es representativa de las deconvoluciones realizadas para la serie con variación de potencia. A partir de los resultados obtenidos en la deconvolución, la figura 45 muestra la presión parcial de hidrógeno total que logra salir de las muestras en función de la potencia de depósito. Se observa que con el incremento de la potencia de 10 W a 20 W hay una mayor cantidad de hidrógeno que efusiona de las muestras y para la muestra depositada a 30 W se mantiene constante.

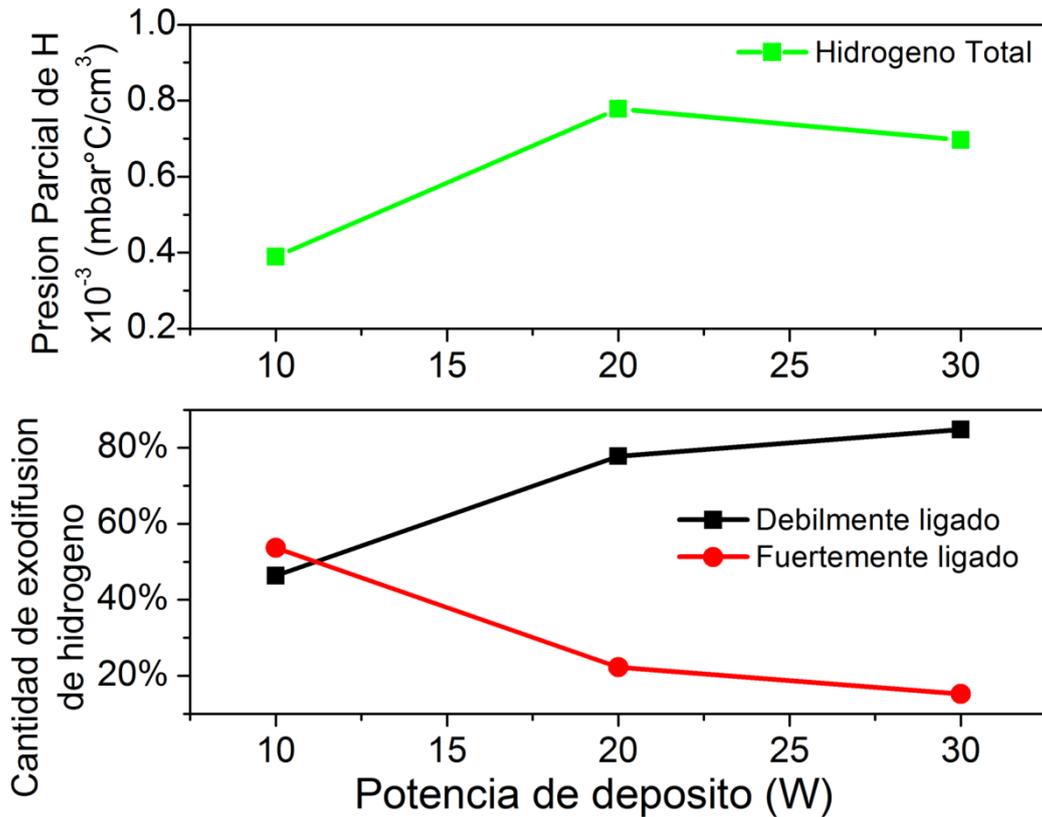


Figura 45. Presión parcial de hidrógeno total y cantidad de exodifusión de hidrógeno fuertemente y débilmente enlazado en función de la potencia de depósito.

Observando la cantidad de hidrógeno que proviene de posiciones donde se encuentra débilmente ligado y fuertemente ligado (figura 45) podemos destacar que el hidrógeno se vuelve más débilmente ligado con el incremento de la potencia de depósito. El incremento observado va desde aproximadamente 50% para 10 W hasta un 80% para 30 W y lo opuesto para el hidrógeno fuertemente ligado. En la figura 46 se muestra el comparativo de la banda stretching del espectro de infrarrojo para las muestras depositadas con varias potencias y su deconvolución. Con el incremento de la potencia se observa principalmente una variación de los picos en 1990 y 2090 cm^{-1} . Esto último se ve reflejado en los resultados obtenidos en la tabla 3 y mencionados anteriormente.

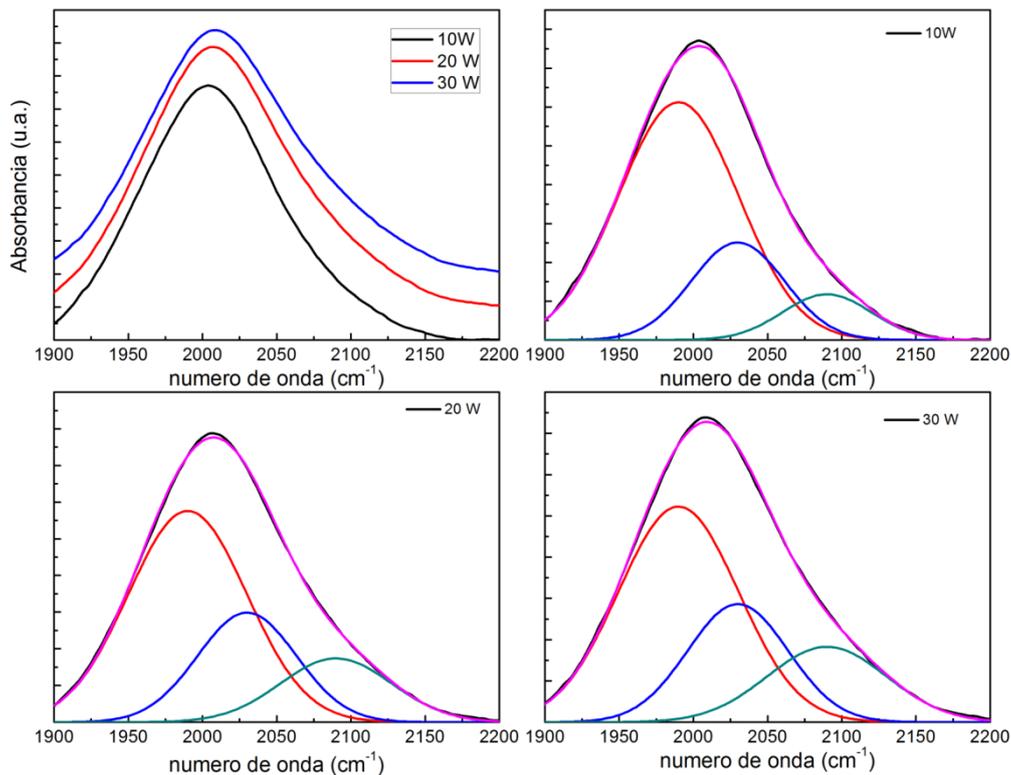


Figura 46. Comparativo de la banda stretching en función de la potencia de depósito y deconvolución de los espectros.

Por otro lado en la figura 47 se muestra la cantidad de hidrógeno fuertemente y débilmente ligado proveniente de la superficie de los nanocristales. Estas curvas representan la contribución correspondiente al hidrógeno enlazado en la superficie de los nanocristales (fuertemente y débilmente enlazado) que compone a la cantidad de exodifusión total mostrada en la figura 45 inferior. Con el incremento de la potencia se observa una ligera disminución del hidrógeno fuertemente ligado de 4% a 0.2% en cambio para el débilmente ligado se puede apreciar un importante incremento de 0.2% a un 70% al aumentar la potencia. En cuanto a las propiedades ópticas (figura 48), el índice de refracción se mantiene constante con la potencia y coeficiente de extinción se observa que disminuye con el incremento de la potencia y luego se mantiene constante para 30 W. Esto último afecta el coeficiente de absorción del material disminuyendo cuando se incrementa la potencia de 10 W a 20 W.

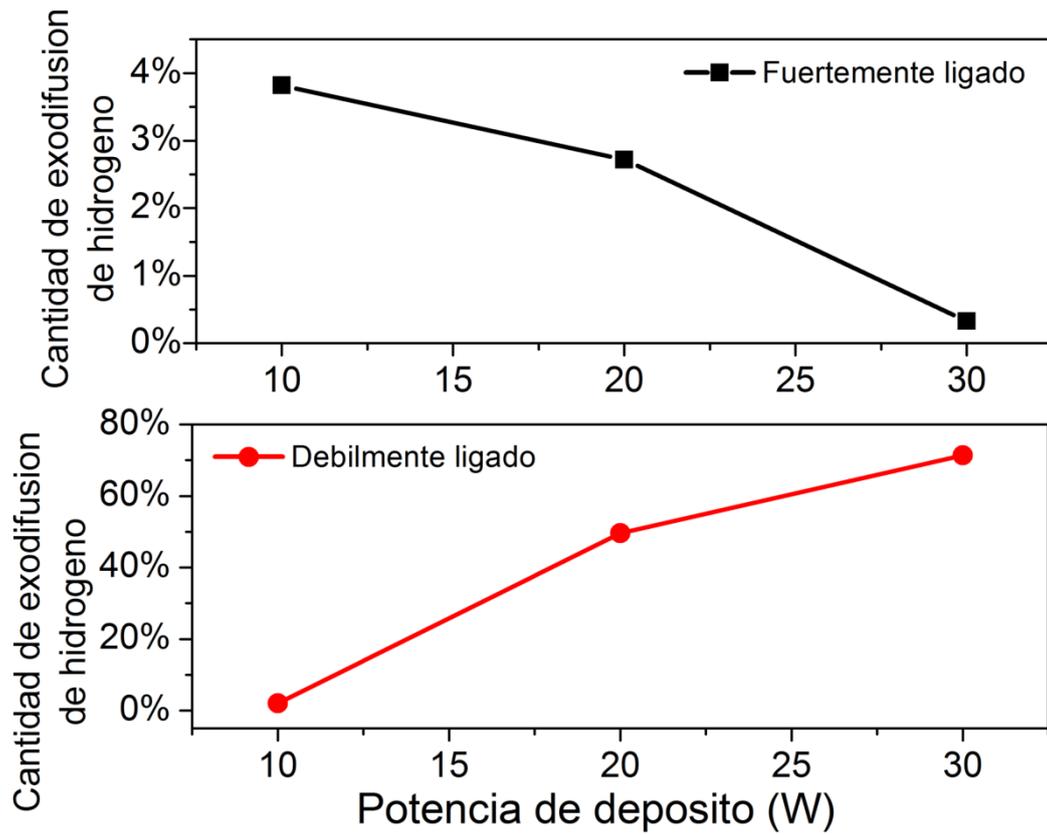


Figura 47. Proporción de exodifusión de hidrógeno fuertemente y débilmente enlazado en la superficie de los nanocristales en función de la potencia de depósito.

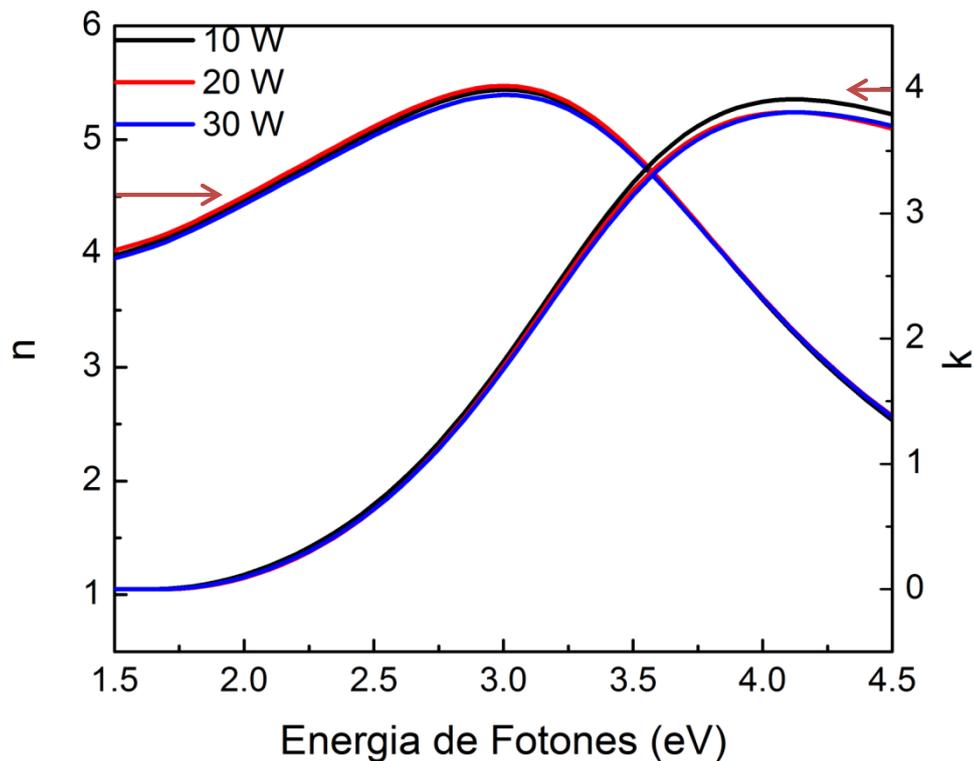


Figura 48. Índice de Refracción (n) y coeficiente de extinción (k) resultado del modelo Tauc-Lorentz de la película de pm-Si:H con variación de potencia.

La imagen de HRTEM (figura 40) muestra que el tamaño de los nanocristales es homogéneo a lo largo de la película, aunque en la interfaz con el vidrio se presentan cristales más grandes. Por otro lado, las diferentes zonas se deben a la interacción que existe entre los radicales provenientes del plasma con la superficie de crecimiento. Se observa que en la primera zona (en la interfaz con el sustrato) hay una mayor nucleación seguramente debida a que hay un afecto de adsorción y desorción generando reacciones superficiales. El incremento mostrado en la tasa de depósito con la potencia es consistente, esto se debe a que más especies son disociadas por el plasma y se espera que los radicales lleguen a la superficie de crecimiento para contribuir con el depósito. Asimismo, esto genera un incremento en los huecos superficiales con un tipo de estructura columnar al incrementar la potencia. Adicionado a esto, se espera que el contenido de hidrógeno se incremente con la potencia por la formación de grupos SiH_2 , sin embargo no hay una tendencia específica en el contenido de hidrógeno. Esto último difiere de los resultados obtenidos por exodifusión, donde se observa un

incremento del hidrógeno que logra efusionar de las muestras con la potencia y en concordancia con lo esperado. Adicionado a esto, el hidrógeno que compone la película es principalmente del tipo débilmente ligado conforme la potencia se incrementa debido al alto número de grupos Si-H₂. Pero este incremento no necesariamente implica que el hidrógeno queda atrapado en forma de burbujas al momento del depósito debido a que no se observa una disminución en la compactación de las películas salvo para la muestra depositada a 30 W. La desaparición del pico de exodifusión alrededor de 410°C está relacionado directamente con el hidrógeno que pasiva los nanocristales. Esto significa que cuando se tienen bajas potencias y mayores fracciones cristalinas, el hidrógeno que interactúa principalmente con los nanocristales presenta un enlace más fuerte, sin embargo no hay una completa pasivación de los nanocristales (tabla 3). A medida que se incrementa la tasa de depósito se espera que haya una transición en el tipo y configuración de los enlaces de Si-H como se observa en la figura 44 y 46. Adicionado a esto la formación de los nanocristales en el plasma se ve afectada por la variación de la potencia. A mayores potencias se observa una disminución en la fracción cristalina. Esto implica que la densidad de nanocristales que se forma en el plasma es más baja debido a que presentan menor tiempo para formarse antes de ser acelerados contra la muestra. Además, se ve afectada la nucleación de las especies en el plasma para la formación de los nanocristales con el incremento de la potencia debido al aumento en la tasa de ionización. Al mismo tiempo se incrementa la pasivación superficial de estos nanocristales (tabla 3) pero es del tipo débilmente ligado principalmente (figura 47). Con el incremento de la potencia se observa una disminución en la fracción cristalina. Ésta se encuentra directamente relacionada con el incremento de la densidad de nanocristales que se generan en el plasma, relacionada a una mayor cantidad de radicales interaccionando con el plasma (que incrementan los centros de nucleación) y una reducción en su tamaño (menor el tiempo para su crecimiento). No obstante eso no indica que todos los nanocristales generados se absorban en la película y por consiguiente a mayores potencias se presenta una menor densidad de pequeños nanocristales. Hay que destacar que a menores potencias, donde la fracción cristalina es mayor y donde los nanocristales no están completamente pasivados, se esperará un mayor orden en las películas debido a la interacción de estos

nanocristales con la superficie de crecimiento y los radicales. Conforme se aumenta la potencia una mejor pasivación superficial de los nanocristales y una menor interacción con la superficie es observada ocasionando un menor orden (tabla 4).

El incremento de la tasa de depósito viene acompañado de un incremento en el porcentaje de huecos superficiales observado por SE aunque por otro lado AFM muestra que se mantienen constantes los tamaños y las alturas de los clústers superficiales. Esto se debe a que la alta tasa de disociación genera un crecimiento columnar que está sustentado con lo observado por AFM donde la rugosidad superficial aumenta con la potencia. A pesar de esto se observa que el parámetro A del modelo de Tauc-Lorentz se incrementa implicando una estructura más compacta, opuesto a lo esperado y más acorde a lo observado a una potencia de depósito de 30 W. No obstante, el orden en la película se muestra constante. La fuerte reducción en concentración de hidrógeno observada en los perfiles de concentración es atribuida a la compactación de la película, donde permite mejor incorporación del hidrógeno. El incremento de la concentración en la superficie mostrado es coherente con lo esperado al incrementar la potencia. Esto afecta las propiedades ópticas incrementado el gap óptico por el contenido de hidrógeno salvo para la muestra a 30 W donde se observa la misma tendencia que en los resultados anteriores. Asimismo, se presenta una reducción del coeficiente de absorción y está directamente relacionada al cambio en el gap óptico y el aumento de la rugosidad de las películas de pm-Si:H. Esto último implica una disminución en la absorción del material conforme la potencia de depósito aumenta.

8 Serie de temperatura

La tabla 7 muestra la tasa de depósito, la fracción cristalina y el factor estructura de las películas de pm-Si:H en función de la temperatura de depósito. La tasa de depósito se encuentra alrededor de 6 Å/s, excepto para la muestra depositada a 240°C. A partir de la deconvolución de los espectros Raman se obtiene la fracción cristalina, la cual presenta una variación en el intervalo entre 11% y 14% sin mostrar una tendencia específica.

Tabla 7. Efecto de la temperatura de sustrato en la tasa de depósito, fracción cristalina, factor estructura y pasivación de la superficie de los nanocristales.

Muestra	Temperatura (°C)	Tasa de depósito (Å/s)	Fracción Cristalina (Xc)	Factor Estructura	2030/ (2090+2030+1990)
1007084	175	6.0	12.8%	41.5%	31.1%
1007073	210	6.3	11.4%	33.0%	32.3%
1007087	240	5.2	11.5%	27.6%	18.1%
1007089	275	6.1	14.0%	8.8%	26.6%

El factor estructura que nos proporciona información acerca de la configuración de enlace del hidrógeno en las películas decrece de 41.5% a 8.8% con la temperatura de depósito. El índice de pasivación superficial de los nanocristales incrementa con la temperatura de depósito sin embargo hay una disminución pronunciada en forma de escalón para la muestra depositada a 240°C de 32.3% (210°C) a 18.1% (240°C).

Tabla 8. Resultados de elipsometría espectroscópica en función de la temperatura de depósito.

Temperatura	Espesor (nm)	Rugosidad superficial (nm)	Huecos en la superficie%	Eg (eV)	A	C
175	174.2	6.2	28.7	1.71	213.92	1.89
210	182.8	6.3	26.1	1.71	224.82	1.9
240	148.7	6.4	21.2	1.68	222.17	1.91
275	175.7	6.9	19.7	1.65	215.87	1.88

La tabla 8 muestra los parámetros morfológicos y ópticos obtenidos mediante SE en función de la temperatura de depósito. Se puede observar que a medida que la temperatura de depósito aumenta el porcentaje de huecos superficiales disminuye indicando una reducción en el tamaño de clúster superficiales. Sin embargo la rugosidad superficial muestra un ligero incremento con la temperatura. Además, se observa que el gap óptico disminuye de 1.71 a 1.65 eV para las películas de pm-Si:H. El parámetro C del modelo de Tauc-Lorentz es constante con la temperatura mientras que el parámetro A presenta un incremento con la temperatura para temperaturas menores a 240°C indicando una mayor densidad y posteriormente disminuye para temperaturas más altas.

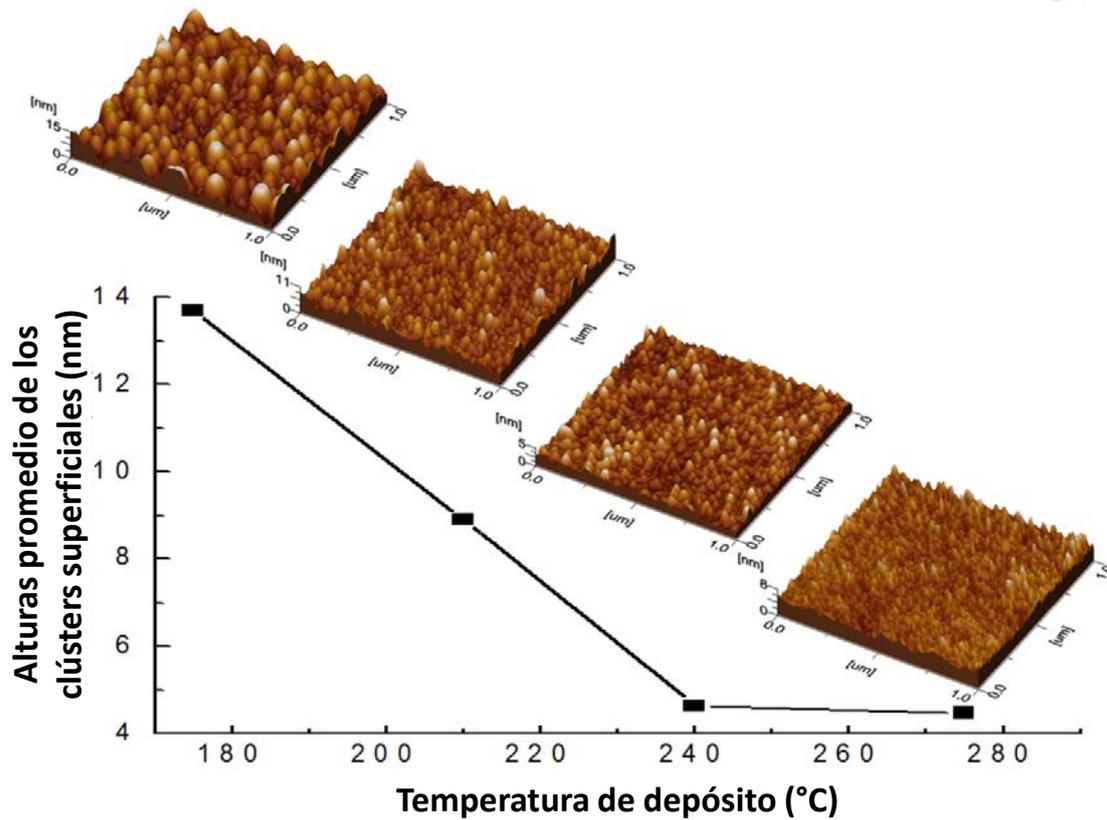


Figura 49. Alturas promedio de los clústers en función de la temperatura de depósito y sus imágenes de AFM.

Las imágenes de AFM (figura 49) muestran que la rugosidad superficial y el tamaño de los clústers superficiales disminuyen (de 14 nm a 4 nm) conforme la temperatura de depósito aumenta. Este comportamiento resulta ser opuesto al que se obtuvo por SE en donde se incrementa la rugosidad superficial con la temperatura. La deconvolución del espectro Raman asociada a los diferentes modos fonónicos del pm-Si:H para la serie de muestras con variación de temperatura se muestra en la figura 50.

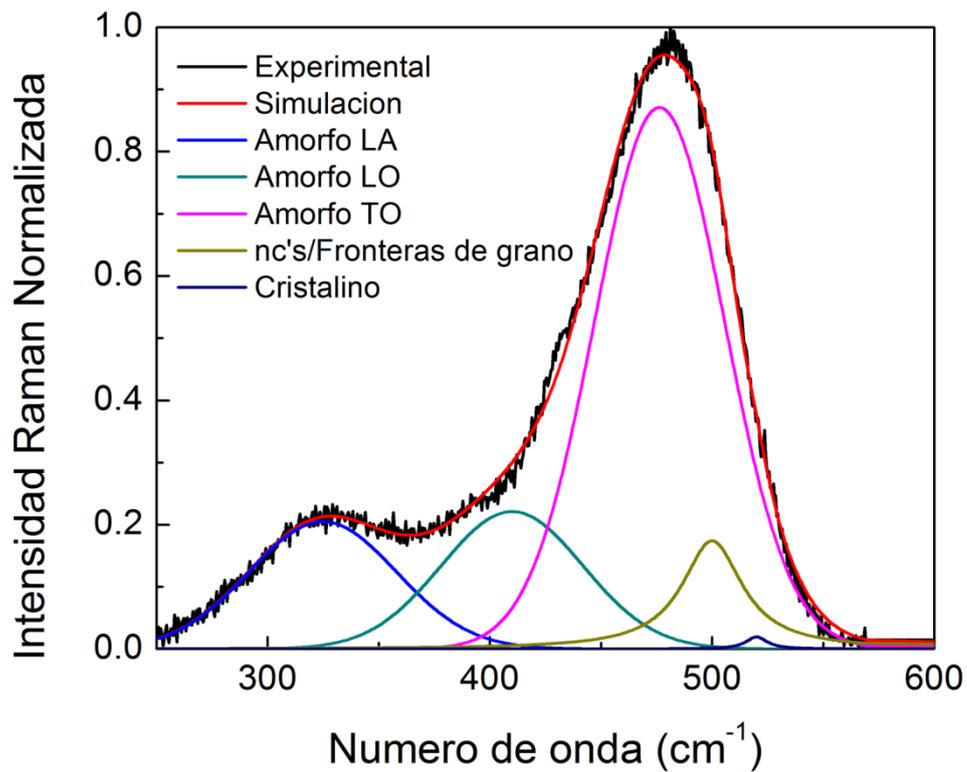


Figura 50. Deconvolución de un espectro Raman representativo de la serie de muestras con variación de temperatura.

La deconvolución del espectro Raman asociada a los diferentes modos fonónicos del pm-Si:H se muestra en la figura 50. Se utilizó adicionalmente el modelo de Richter para determinar el tamaño promedio de los nanocristales a partir de los espectros de Raman el cual fue de alrededor de 2 nm para todas las muestras.

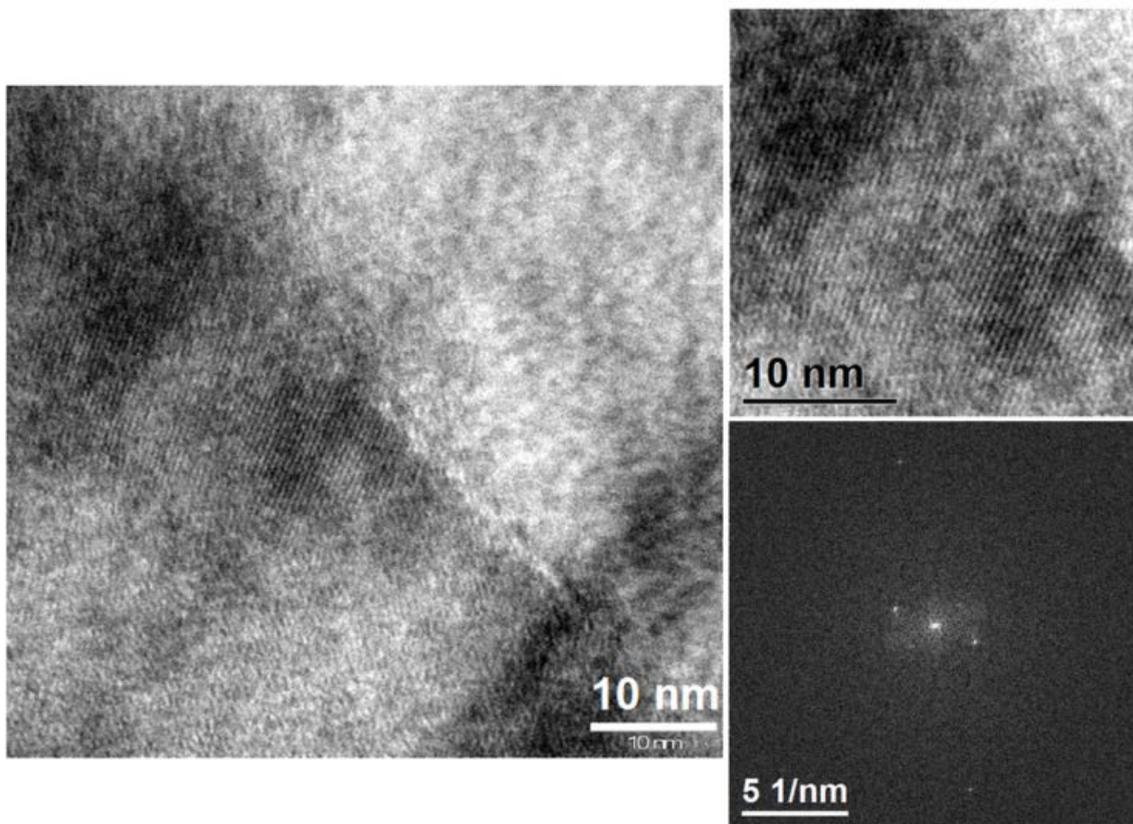


Figura 51. Imagen HRTEM de la película de pm-Si:H, amplificación de un nanocrystal y su transformada de Fourier

En la figura 51 se presenta una imagen de HRTEM en donde se observa la fase amorfa y nanocrystalina de las películas de pm-Si:H. Además, se muestra una imagen de amplificación de un nanocrystal de tamaño aproximado de 10 nm y la transformada de Fourier de la amplificación en la cual se observa una contribución amorfa y una cristalina. Esto implica que hay una gran diferencia en el tamaño de nanocrystalales entre lo obtenido mediante el modelo de Richter y lo medido por HRTEM que puede ser significativa para el análisis. A partir de los espectros de FTIR (figura 52) se observa que la banda stretching entre 1900 y 2200 cm^{-1} se ve reducida con la temperatura hasta valores pequeños para las muestras depositadas a 240°C y 275°C . Especialmente la banda alrededor de 2090 cm^{-1} se ve reducida significativamente con la temperatura.

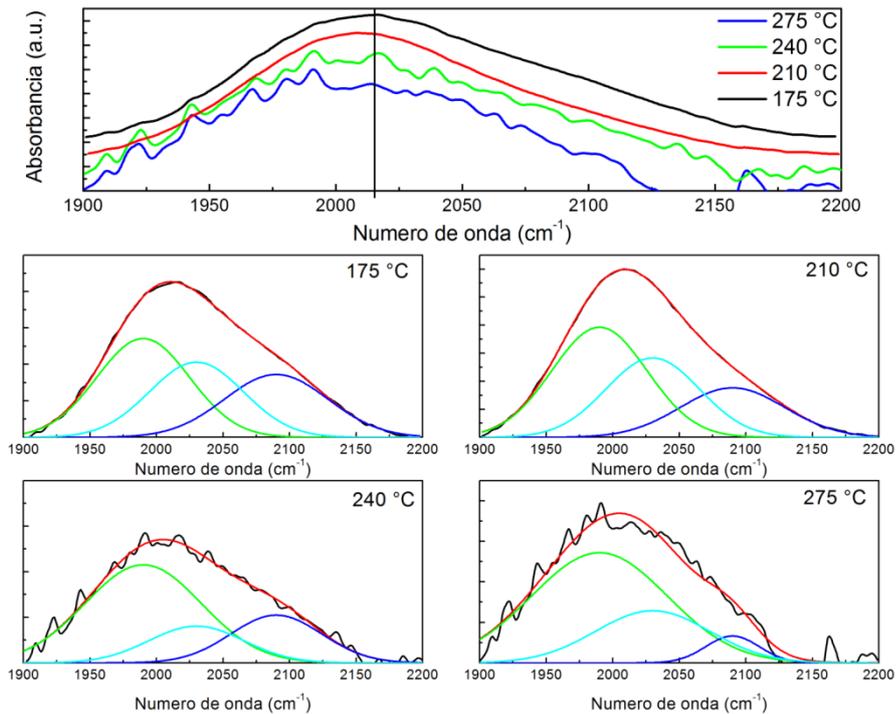


Figura 52. Comparativo de la banda stretching en función de la temperatura y deconvolución de los espectros.

Mediante los resultados obtenidos por RBS y ERDA podemos observar el contenido de hidrógeno y de oxígeno en las películas de pm-Si:H como se muestra en la tabla 9. Se muestra una tendencia decreciente del contenido de hidrógeno en donde la muestra depositada con 210°C es la que presenta menor composición de hidrógeno. Además, el contenido de oxígeno en las películas se incrementa con la temperatura de depósito. Cabe destacar que el oxígeno no proviene del depósito, sino de un proceso de oxidación posterior entre el crecimiento y la medición. Sin embargo, si es interesante destacar que este proceso de oxidación se ve afectado por la temperatura de depósito.

Tabla 9. Composiciones de H, O y Si obtenidas por la simulación de RBS y ERDA en función de la temperatura.

Muestra	Temperatura (°C)	H	O	Si
			átomos/cm ³	
1007084	175	2.18E22	2.59E22	3.89E22
1007073	210	2.13E22	3.23E22	2.30E22

1007087	240	2.16E22	4.37E22	4.03E22
1007089	275	2.22E22	3.56E22	3.66E22

La figura 53 muestra un perfil de concentración de hidrógeno en profundidad donde se observa que disminuye con la profundidad para casi todas las muestras. Sin embargo, la muestra depositada con 210°C presenta una concentración de H constante a lo largo de toda la película. Esto indica que para esta temperatura específica el hidrógeno se incorporó de la misma forma durante todo el depósito.

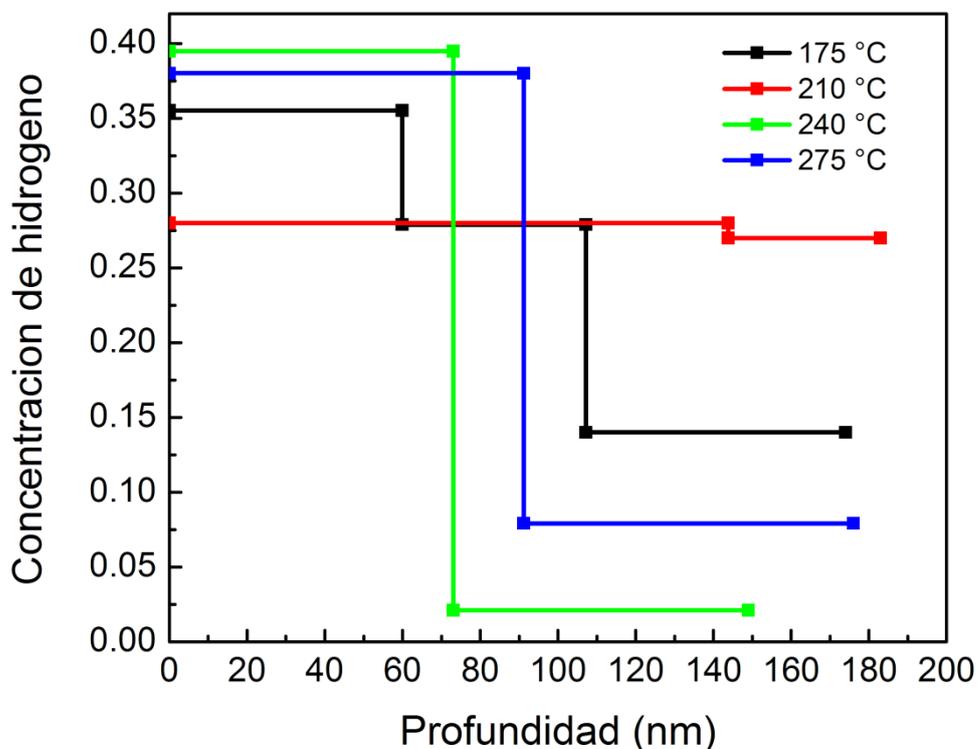


Figura 53. Perfil en profundidad de la concentración de hidrógeno al variar la temperatura de depósito.

Los resultados obtenidos por exodifusión para la serie de temperatura (figura 54) muestran que las películas de pm-Si:H presentan una disminución en la cantidad de hidrógeno que efusiona con el incremento de la temperatura de depósito. Por otro lado, se observa un hombro en 350°C en las muestras depositadas a una menor temperatura y el cual se ve reducido con la temperatura. La cantidad total de hidrógeno que efusiona presenta una tendencia no lineal pero

decreciente con la temperatura (figura 55). En la figura 54 se muestra la deconvolución del espectro de exodifusión donde se observa que los primeros dos picos relacionados con el hidrógeno débilmente enlazado y los siguientes dos picos relacionados con el hidrógeno fuertemente enlazado cambian al variar la temperatura de depósito.

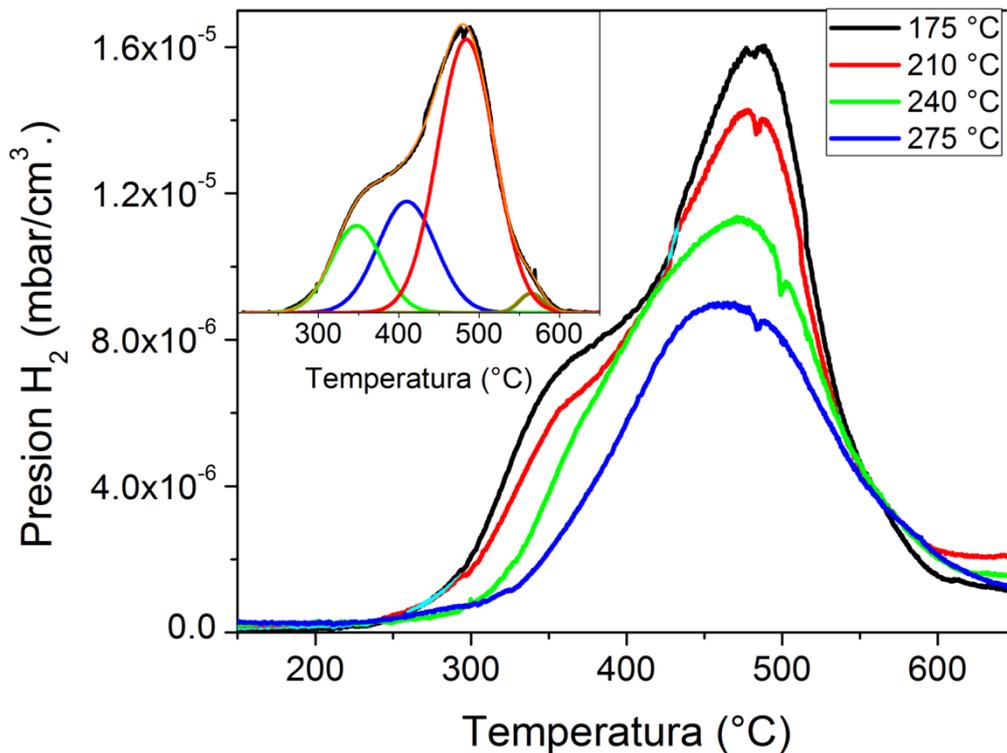


Figura 54. Resultados obtenidos por exodifusión para la serie de muestras con variación de temperatura y deconvolución de una muestra representativa.

Esto se muestra en la figura 55 en donde se aprecia que el hidrógeno fuertemente enlazado presenta una disminución de 60% a 55% seguido de una tendencia creciente hasta 70% mientras que para el hidrógeno débilmente enlazado es totalmente lo opuesto. Por otro lado para determinar qué efecto tienen los nanocristales en la efusión de hidrógeno, en la figura 56 se presenta el porcentaje de hidrógeno débilmente y fuertemente enlazado en la superficie de los nanocristales en función de la temperatura de depósito. Se observa que el hidrógeno débilmente enlazado se incrementa hasta un 35% y para temperaturas por encima de 240°C disminuye a 32% mientras que el hidrógeno fuertemente enlazado se incrementa de 2% a 3.5% y posteriormente disminuye hasta 2.2% para la muestra depositada a 275°C.

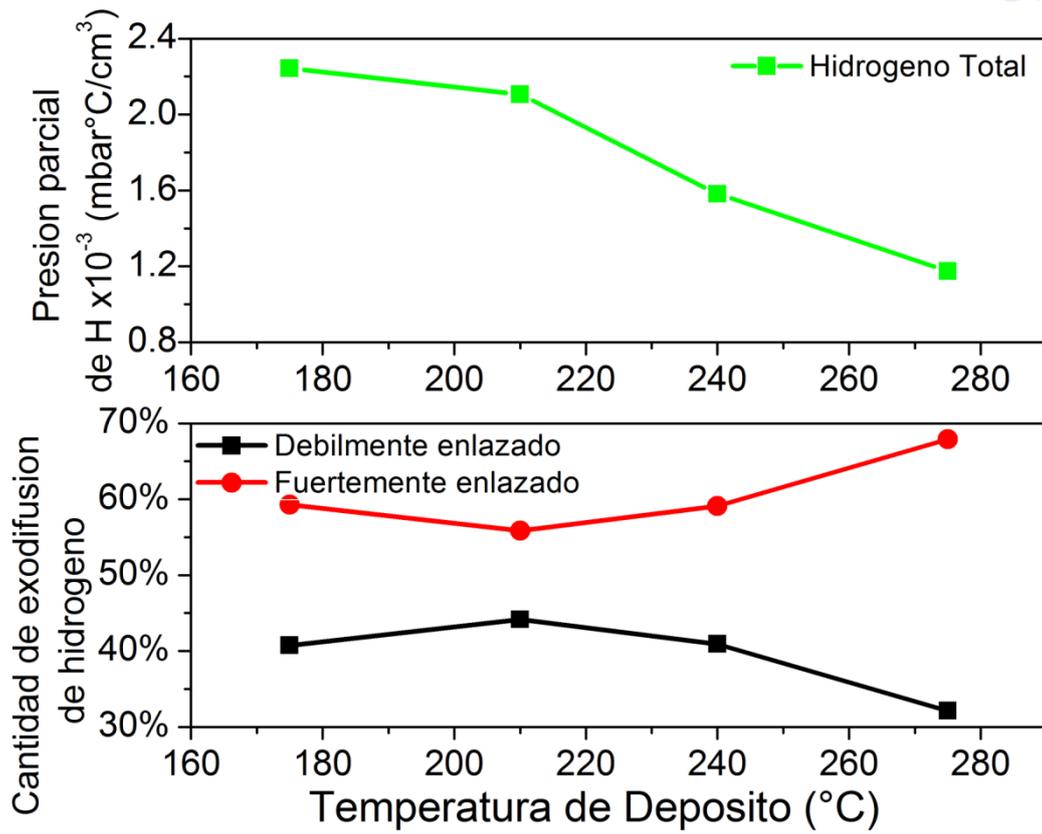


Figura 55. Presión parcial de hidrógeno total y cantidad de exodifusión de hidrógeno fuertemente y débilmente enlazado en función de la temperatura de depósito.

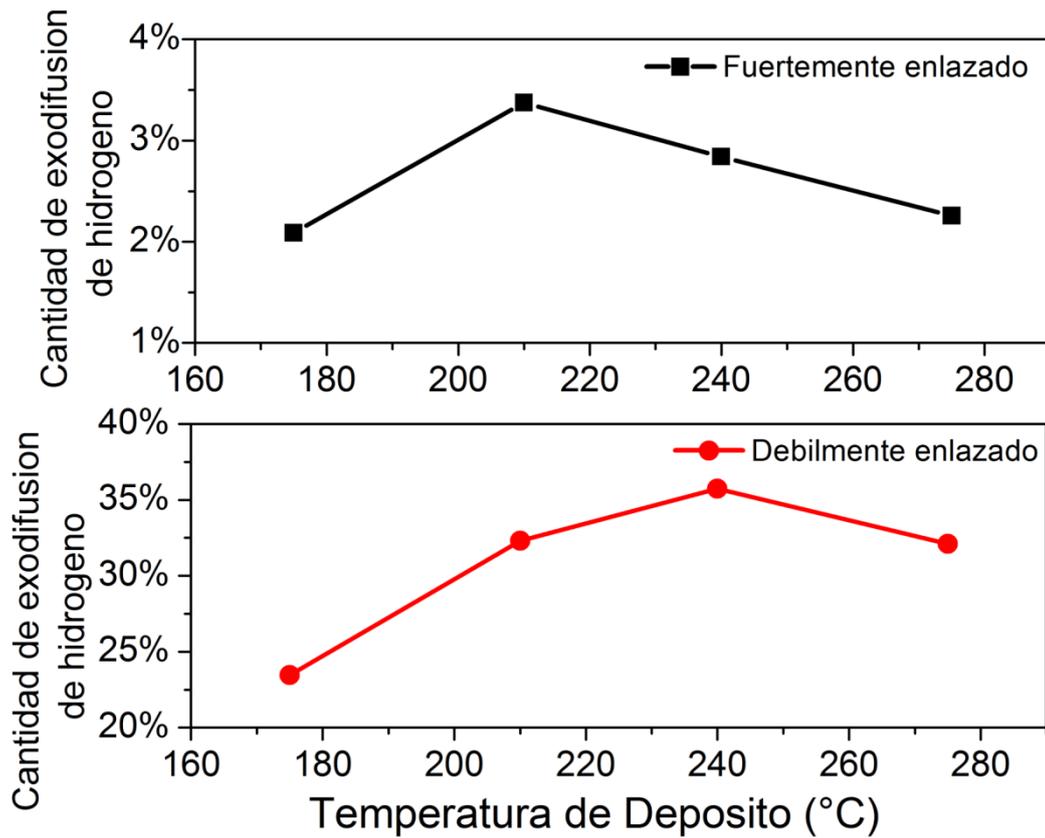


Figura 56. Proporción de exodifusión de hidrógeno fuertemente y débilmente enlazado en la superficie de los nanocristales en función de la temperatura de depósito.

A partir del modelo de Tauc-Lorentz se obtuvo el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) de las películas de pm-Si:H como se muestra en la figura 57. Ambas curvas muestran un incremento con la temperatura de depósito pero es más pronunciado para n . Se observa que en las primeras hay un salto entre la primera curva y las siguientes tres en el índice de refracción hacia mayores valores de n . Los cambios observados en el coeficiente de extinción se reflejan en el coeficiente de absorción. En la figura 58 también se observa la irradiación espectral del sol y se compara con la absorción del material para diferentes longitudes de onda. Hay un ligero incremento del coeficiente de absorción con el incremento de la temperatura.

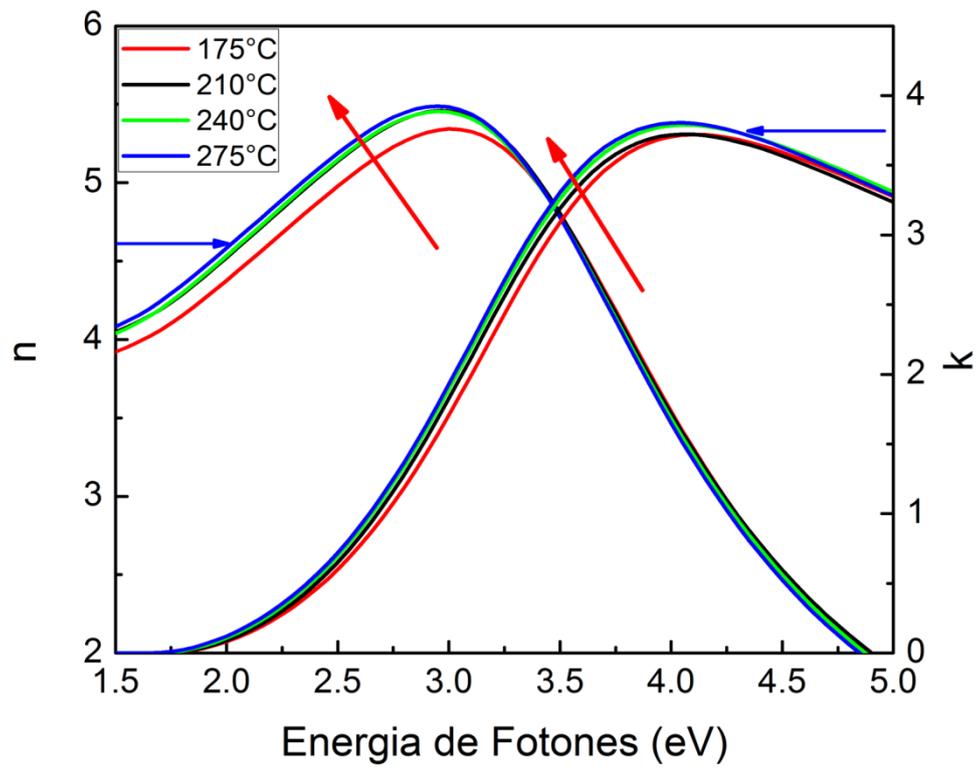


Figura 57. Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) resultado del modelo Tauc-Lorentz de la película de pm-Si:H con variación de temperatura.

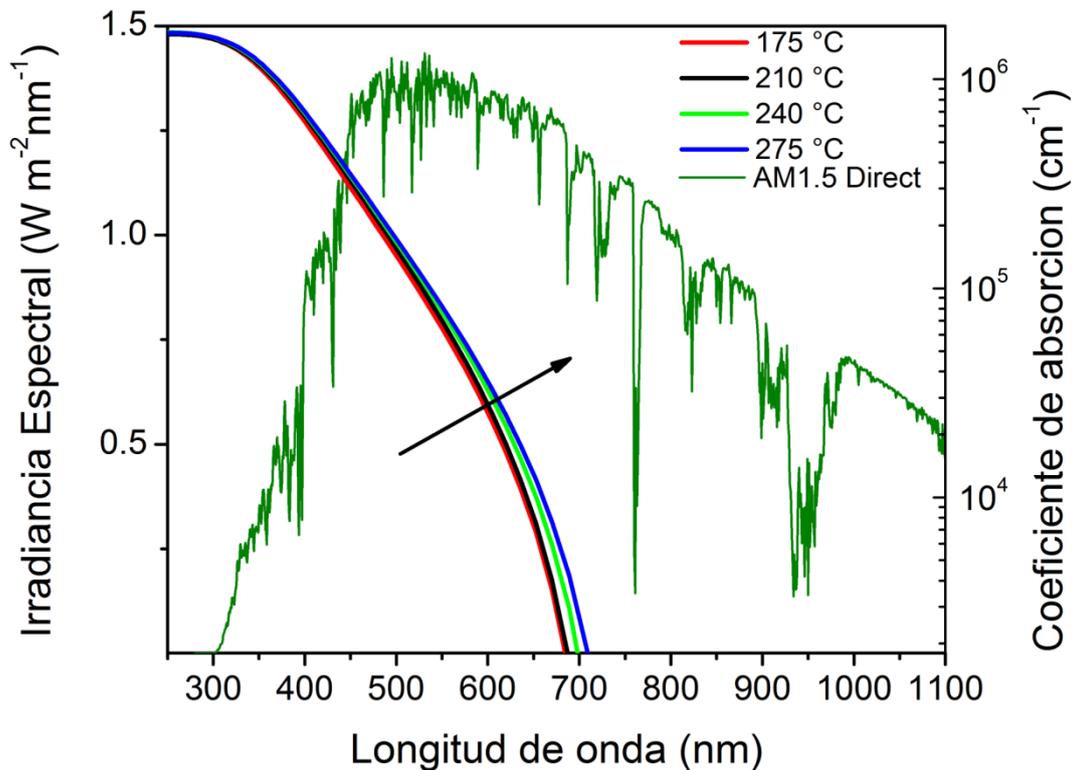


Figura 58. Coeficiente de absorción resultado del modelo Tauc-Lorentz de la película de pm-Si:H con variación de temperatura comparado con la irradiancia espectral el sol.

La variación de la temperatura genera cambios en la morfología superficial de las películas. Esto se ve en las imágenes de AFM en donde la rugosidad superficial disminuye y se relaciona con la disminución del porcentaje de huecos de la superficie obtenido por SE. Sin embargo, la disminución de la altura de los clústers superficiales no es comparable con lo medido por SE en donde se encuentran entre 6 y 7 nm. Todo esto apunta a que a menores temperaturas se obtienen clústers superficiales más grandes en altura y tamaño y lo opuesto a mayores temperaturas. La disminución de la rugosidad superficial en función de la temperatura se relaciona con la movilidad de radicales en la superficie durante el crecimiento. A menores temperaturas la difusión entre dos puntos de adsorción es un proceso térmicamente activado separado por una barrera de energía grande cercana a la energía de enlace. Si los átomos de hidrógeno no tienen suficiente energía se pueden presentar dos escenarios; en el primero el hidrógeno se enlaza en el primer sitio de adsorción pasivando la película y en el segundo el hidrógeno presenta un proceso de desorción. A mayores temperaturas (>330°C) el hidrógeno

puede difundir hacia el sólido disminuyendo las barreras de energía de la difusión superficial. Esto se debe a que los átomos de silicio se acercan entre ellos y se pasiva de una forma más eficiente el material, incrementando así la difusividad y ocasionando una reconstrucción de la película [115, 116]. El incremento de la temperatura de sustrato ocasiona una mayor movilidad de las especies a posiciones de menor energía manteniendo constante la desorción de hidrógeno atómico. Esto genera un entorno con menos esfuerzos y un mejor acomodo de los átomos de silicio en la película que se deposita. Como consecuencia, en las películas depositadas a mayor temperatura el hidrógeno se incorpora fuertemente ligado preferentemente y la red amorfa presenta menos defectos y menos hidrógeno atrapado en microburbujas. Además, el silicio amorfo se deposita de forma más homogénea y menos rugosa cubriendo los nanocristales esperando obtener una mayor densidad de las películas a mayor temperatura. A menores temperaturas de depósito se presenta un crecimiento columnar mientras que a mayores temperaturas tiende a ser un depósito más homogéneo [117] y una película con menos porosidad. En trabajos anteriores se ha observado que los nanocristales de silicio se forman en el plasma y se incorporan en la superficie que está creciendo [15, 57, 58], siendo dependientes de la química de plasma [14, 15, 20, 57, 58] y algunos con carga positiva [34] pero independientes de la temperatura del sustrato [34]. Esto fue observado por Raman en donde el tamaño de los nanocristales fue constante para toda la serie porque no se cambió la química del plasma. Aunque la temperatura sí afecta cómo están rodeados los nanocristales y el entorno donde están localizados ya que sí hay un efecto en la matriz amorfa. Asumimos esto debido a que la energía térmica adicional contribuye al movimiento atómico sobre la superficie de depósito favoreciendo el desplazamiento de los radicales a posiciones de mínima energía en la superficie [118]. Estos resultados son importantes debido a la constante búsqueda del mejoramiento de la calidad de películas de silicio, lo cual a su vez representa un factor determinante en el desarrollo y mejoramiento de los dispositivos fotovoltaicos [119]. Adicionado a esto el hidrógeno en las películas juega un papel determinante en sus propiedades optoelectrónicas, estabilidad y desempeño en un dispositivo. No obstante, esto depende en gran medida de la pasivación de las películas durante el depósito y cómo se incorpora el hidrógeno. La disminución del

factor estructura con la temperatura indica una red amorfa menos porosa y a su vez una película más densa y ordenada que se relaciona también con un cambio en la configuración de los enlaces de hidrógeno. Mediante los resultados de exodifusión podemos tener una idea de cómo se encuentra la configuración del hidrógeno en las películas. Al incrementar la temperatura de depósito se produce una reducción en la cantidad de hidrógeno que logra efusionar de las películas así como también del hombro alrededor de 350°C que está relacionado con la disminución del factor estructura mencionado anteriormente. La disminución de este hombro se atribuye a la ruptura de grupos Si-H localizados en las superficies de los poros internos y la simultánea formación de moléculas H₂ que efusionan a partir de una red porosa interconectada en la matriz amorfa [120]. Otra posibilidad es que a menores temperaturas de depósito moléculas de H₂ son atrapadas en la película y se produce un proceso de difusión a través de los microporos hacia la superficie con la temperatura en el experimento de exodifusión. Esto implica que el contenido y el tipo de hidrógeno presentes en las películas dependen de la temperatura de depósito y que también afecta la morfología y compactación de las películas. Esta explicación es consistente con lo observado por las técnicas de AFM, FTIR y SE. Las películas depositadas a menor temperatura presentan este tipo de efusión y para películas depositadas a mayor temperatura la morfología, estructura, compactación entre otras propiedades no lo permiten. Por otro lado los resultados de ERDA (tabla 9) muestran que con el incremento de la temperatura de 210 a 275 °C, el contenido de hidrógeno en las películas se incrementa lo cual está en concordancia con lo observado anteriormente. El desplazamiento del pico principal de exodifusión hacia mayores temperaturas indica una estructura más estable y la incorporación de hidrógeno fuertemente ligado preferentemente. Dos formas distintas de incorporación de hidrógeno se observan en las películas de pm-Si:H uno para las primeras dos y otro para las siguientes dos (figura 55 superior). Una donde se presenta efusión de hidrógeno débilmente enlazado, presentando un hombro en 350°C, y otra donde la mayoría del hidrógeno que efusiona proviene de posiciones donde se encuentra fuertemente enlazado. Primero una ligera disminución del hidrógeno total que efusiona y posteriormente una disminución con una pendiente más pronunciada posiblemente porque una parte de la desorción de hidrógeno es térmicamente

activada durante el depósito. La disminución en la absorbancia total integrada en la banda stretching (figura 52) está relacionada con una disminución en la cantidad de hidrógeno débilmente enlazado en las películas con la temperatura. Además, se presenta una variación de la banda en 2030 cm^{-1} y que su proporción con respecto a toda la banda stretching se mantiene entre 18% y 32%. No obstante para la muestra depositada a 240°C se presenta una disminución importante que indica que la pasivación de los nanocristales cambia. Asimismo, este efecto se observa particularmente en la tasa de depósito y en el contenido de hidrógeno. Esto puede ser causado por el rompimiento de los enlaces del hidrógeno débilmente enlazado en la superficie de los nanocristales y su difusión hacia la matriz amorfa o incluso la desorción, pasivando de forma más adecuada la superficie pero interactuando con las especies durante el depósito. El hidrógeno difunde en la película pasivando los dangling bonds y los sitios de absorción en la superficie de crecimiento limitando el proceso de absorción de los radicales de silicio comprometiendo el crecimiento de la película para esta temperatura. Esto indica que existe una incorporación diferente de los nanocristales en la película obteniendo como resultado una película más ordenada. Sin embargo aumenta el contenido de hidrógeno fuertemente enlazado y produce una película más estable, relacionado con el cambio de pendiente en los resultados de exodifusión. Los enlaces Si-H que se encuentren en la superficie de los nanocristales y cercanos a otros enlaces Si-H mejoran la reorganización superficial y disminuyen la efusión de hidrógeno a bajas temperaturas debido a reacciones de intercambio de enlaces para la formación de hidrógeno molecular [41, 129]. El incremento del contenido de oxígeno con la temperatura se debe a que al tener una superficie menos rugosa se presenta un mayor grado de oxidación en profundidad de la película siendo más homogéneo.

La disminución del gap óptico de 1.71 a 1.65 eV con el incremento de la temperatura está relacionada con la disminución del contenido de hidrógeno como se ha reportado en trabajos anteriores [130]. En el caso del a-Si:H el gap óptico está relacionado con la fracción de enlaces Si-H y, en menor medida, con la relajación de la red. Entonces el pm-Si:H el gap óptico se vuelve más pequeño conforme la temperatura de depósito aumenta aunado a una disminución en el contenido de hidrógeno en las películas. Asimismo se observó que en el coeficiente

de absorción se presenta un corrimiento hacia el rojo (mayores longitudes de onda) con la temperatura de depósito y que los valores obtenidos están muy cercanos a los de películas de a-Si:H convencionales. Este corrimiento puede estar relacionado a que un material menos denso presenta un menor coeficiente de absorción y lo opuesto para uno más denso. Todo esto implica que la temperatura de depósito juega un papel importante en las propiedades ópticas de las películas de pm-Si:H. El gap óptico y el índice de refracción son sensibles a la concentración y tipo de hidrógeno [131, 133] debido a la polarizabilidad de los enlaces [132] como resultado del proceso de depósito. La variación observada en el índice de refracción (figura 57) no solamente se relaciona con la rugosidad superficial sino que también se puede atribuir a la disminución de las microburbujas en la red amorfa y a una red menos abierta relacionada con el factor estructura lo cual indica un mayor índice de refracción. De este modo se obtiene un material de menor calidad y con menos hidrógeno débilmente enlazado a medida que la temperatura de depósito aumenta.

9 Serie de Presión

La tabla 10 muestra los parámetros morfológicos y ópticos obtenidos mediante SE en función de la presión de depósito. El espesor de las películas aumenta con el incremento de la presión de depósito. Se puede observar que a medida que la presión de depósito aumenta el porcentaje de huecos superficiales varía entre 22.49% y 29.16% sin una tendencia específica. Por otro lado, la rugosidad superficial muestra un ligero incremento con la presión y por encima de 3.8 Torr vuelve a disminuir.

Tabla 10. Resultados de elipsometría espectroscópica en función de la presión de depósito.

Muestra	Presión (Torr)	Espesor (nm)	Rugosidad superficial (nm)	Huecos superficiales%	Eg (eV)	A	C
1007095	1.9	98.0	5.7	24.9	1.71	225.94	1.91
1007093	2.9	144.5	5.6	24.5	1.69	222.72	1.90
1007092	3.8	200.9	7.4	22.5	1.72	224.72	1.88
1007096	5.2	178.9	6.8	29.2	1.71	218.29	1.88

En la tabla 11 se muestra la variación de la fracción cristalina, el porcentaje de las interfaces, el porcentaje de cristalinidad, el factor estructura y el índice de

pasivación de la superficie de los nanocristales en función de la presión. Se observa que la fracción cristalina disminuye a medida que la presión aumenta y posteriormente aumenta para la muestra depositada a 5.2 Torr. Este mismo comportamiento se observa tanto para las interfases como para la cristalinidad. El factor estructura presenta un incremento importante de 8.9% a 48% si se incrementa la presión de 1.9 Torr a 2.9 Torr y posteriormente entre 33% y 48%. Por otro lado, el índice de pasivación superficial de los nanocristales varía entre 46.2% y 54.5% con una tendencia creciente salvo para la presión de 3.8 Torr para la cual hay una disminución hasta 43.6%. Lo más destacable es que se pueden obtener fracciones cristalinas desde un 7.5% hasta un 18.1%.

Tabla 11. Fracción cristalina, porcentaje de interfases y de cristalinidad en función de la presión de depósito. Además se muestra el factor estructura y el índice de pasivación de los nanocristales.

Muestra	Presión (Torr)	Xc	interfases	cristalino	Factor Estructura	2030/ (2090+2030+1990)
1007095	1.9	18.1%	16.8%	1.3%	8.9%	46.2%
1007093	2.9	10.3%	10.0%	0.3%	48.8%	47.6%
1007092	3.8	7.5%	7.5%	0.02%	33.3%	43.6%
1007096	5.2	11.3%	10.9%	0.4%	48.5%	54.5%

La figura 59 muestra las mediciones realizadas por AFM en donde se observa que con el incremento de la presión se incrementa la altura de los clústers superficiales y para la muestra depositada con 5.2 Torr vuelve a disminuir la altura. También se puede observar que el tamaño de los clústers superficiales aumenta con la presión de depósito. En cuanto a las propiedades ópticas se observa que el gap óptico se encuentra entre 1.69 y 1.72 eV para las películas de pm-Si:H. El parámetro C del modelo de Tauc-Lorentz es casi constante con una ligera disminución con la presión mientras que el parámetro A presenta una tendencia decreciente desde 226 para la presión más baja hasta 218 para la más alta obteniendo una película menos compacta.

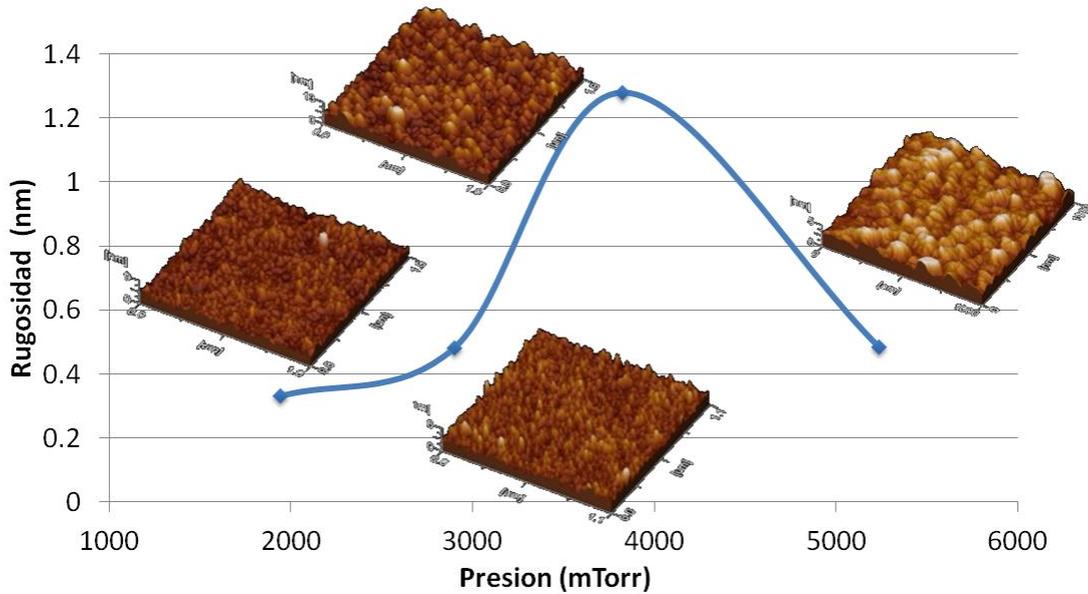


Figura 59. Rugosidad superficial en función de la presión de depósito y sus imágenes de AFM.

La deconvolución del espectro Raman para la muestra depositada a 2.9 Torr asociada a los diferentes modos fonónicos del pm-Si:H se muestra en la figura 60. Este espectro es representativo de la serie de muestras depositadas a diferentes presiones.

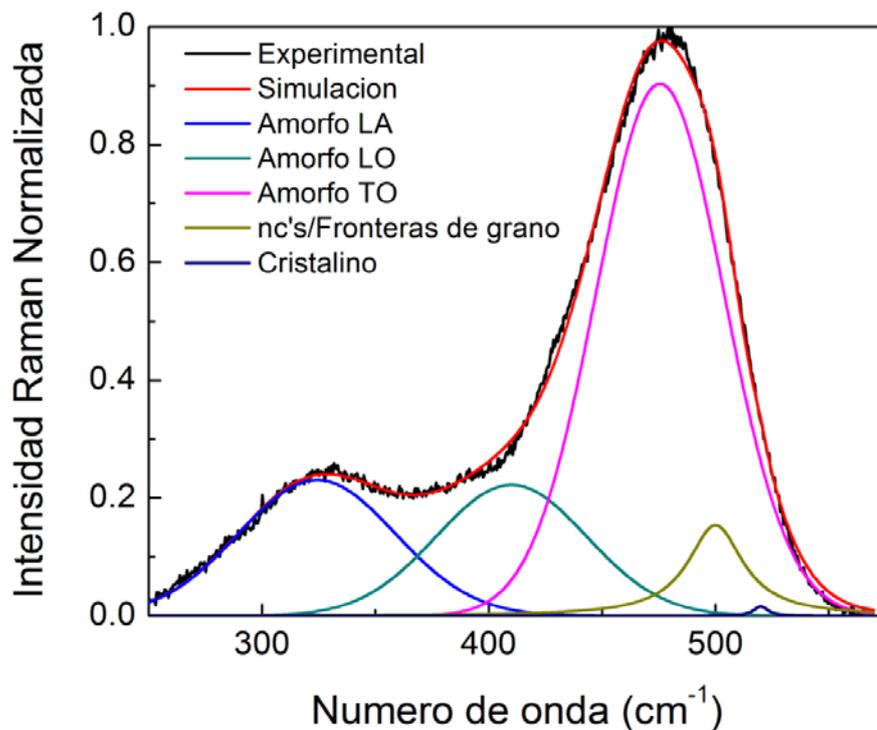


Figura 60. Deconvolución de un espectro Raman representativo de la serie de muestras con variación de presión.

En la imagen de HRTEM se observan las regiones amorfa y cristalina de una muestra representativa de las películas de pm-Si:H (figura 61 derecha superior). Asimismo, se presenta una imagen de amplificación de un nanocrystal (figura 61 izquierda) con un tamaño aproximado de 10 nm y la transformada de Fourier de la amplificación (figura 61 derecha inferior) donde no se observa claramente cristalinidad.

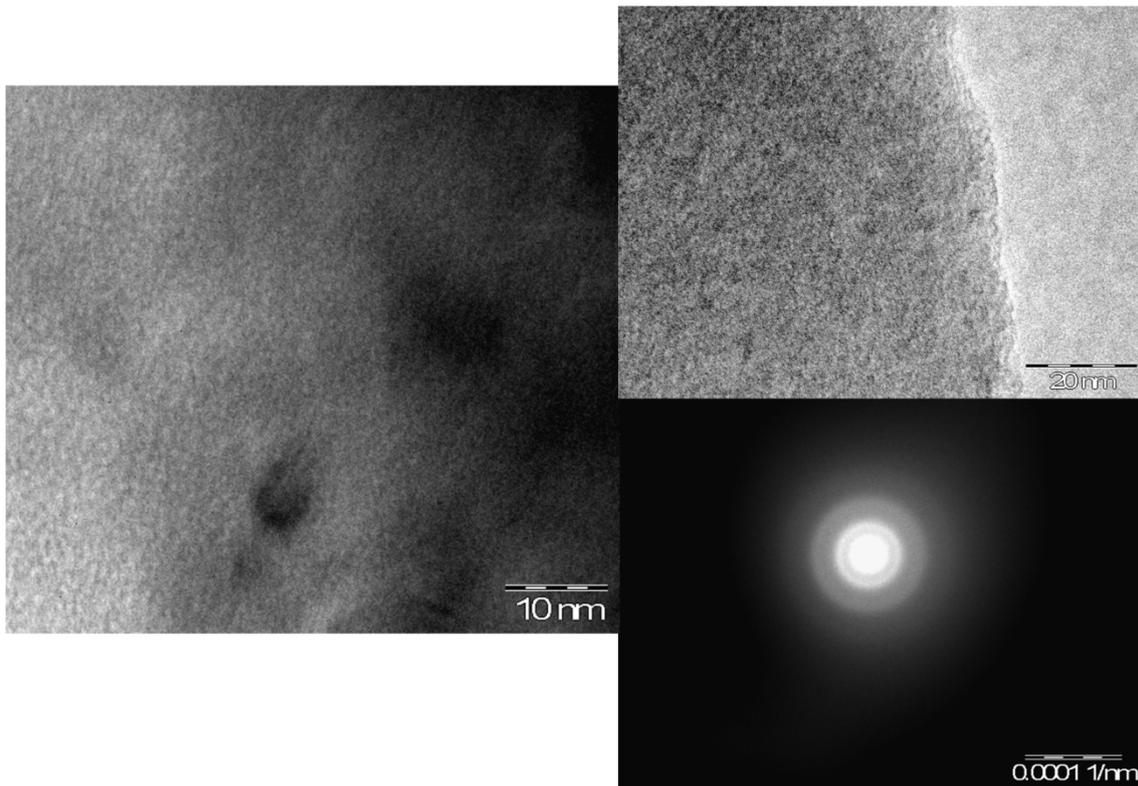


Figura 61. Imagen de HRTEM y su transformada de Fourier para una muestra representativa de la serie de presión. Además se muestra una amplificación donde se ve el tamaño de los nanocristales.

Mediante los resultados obtenidos por modelado de RBS y ERDA podemos obtener el contenido de hidrógeno y de oxígeno en las películas de pm-Si:H como se muestra en la tabla 12. Se observa que no hay una tendencia específica para la densidad atómica de hidrógeno con la variación de la presión pero hay una disminución de 3.52×10^{22} a 2.37×10^{22} átomos/cm³ entre las primeras dos presiones. Sin embargo, el contenido de oxígeno en las películas, debido a un proceso de oxidación posterior al depósito, disminuye con la presión de depósito. Por otro lado, en la figura 62 se muestra como varía la concentración de hidrógeno en profundidad para las muestras de pm-Si:H.

Tabla 12. Composiciones de H, O y Si obtenidas por la simulación de RBS y ERDA en función de la presión.

Muestra	Presión (Torr)	H	O	Si
			(átomos/cm ³)	
1007095	1.9	3.52E+22	5.58E+22	4.99E+22
1007093	2.9	2.32E+22	5.05E+22	4.40E+22
1007092	3.8	2.76E+22	3.42E+22	3.48E+22
1007096	5.2	2.40E+22	4.08E+22	3.98E+22

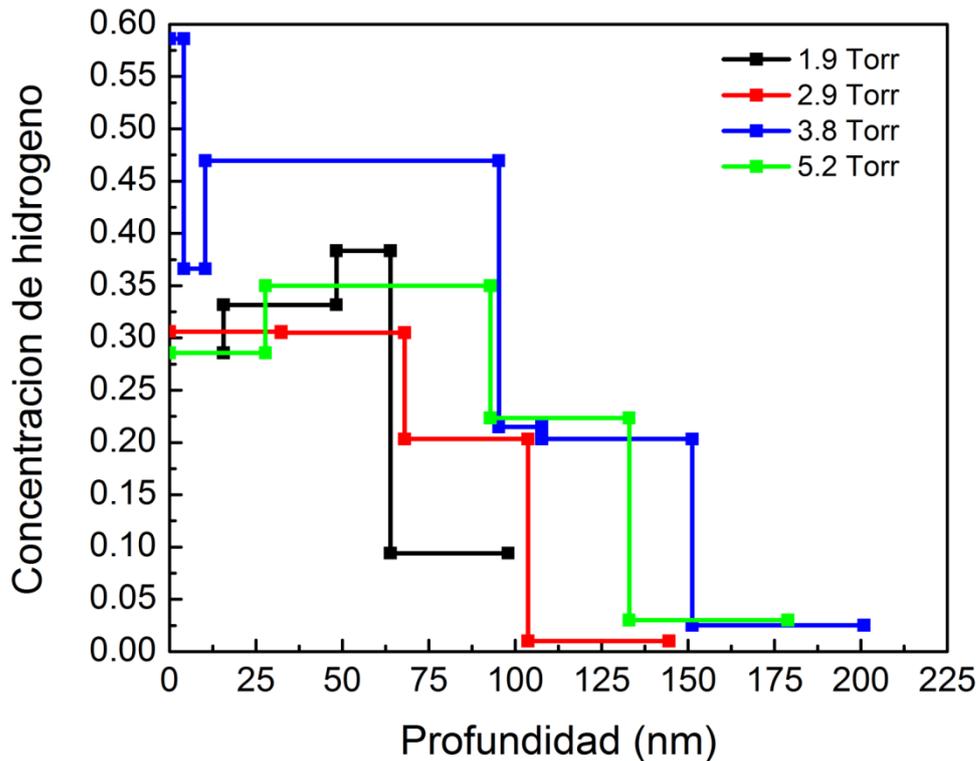


Figura 62. Perfil en profundidad de la concentración de hidrógeno al variar la presión de depósito.

Se observa que, en general, la tendencia de la concentración de hidrógeno es decreciente con la profundidad hasta llegar valores cercanos a 2.5% en la interfaz con el vidrio, pero para algunas de las muestras se observa que la concentración de hidrógeno en algunas regiones dentro de la película es mayor que en la región cercana a la superficie. Se puede destacar que se pueden obtener concentraciones de hidrógeno de hasta un 58% cercano a la superficie para el caso de la muestra depositada a 3.8 Torr. A partir de las medidas de exodifusión (figura 63) se puede observar el efecto de la presión en la efusión de hidrógeno. La configuración de enlaces de hidrógeno, su entorno y estabilidad se ve modificada con la variación de presión. Se observa que con el incremento de la presión hay un desplazamiento del

pico hacia temperaturas más altas de tratamiento térmico. Además, se observa que hay un hombro en 350°C que disminuye con la presión.

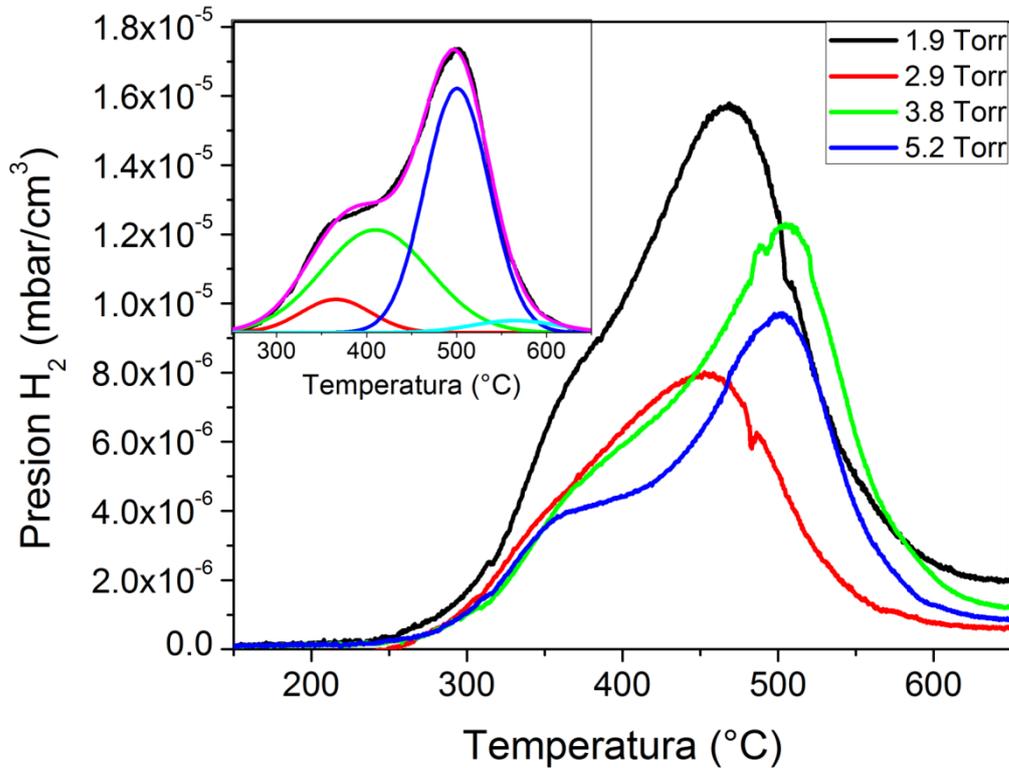


Figura 63. Resultados obtenidos por exodifusión para la serie de muestras con variación de presión y deconvolución de una muestra representativa.

El contenido total de hidrógeno que logra efusionar de las películas de pm-Si:H se observa en la figura 64 en donde hay una tendencia decreciente de 2.4×10^{-3} a 1.2×10^{-3} mbar°C/cm³, sin embargo la muestra depositada en 3.6 Torr presenta un ligero incremento. Por otro lado, se realizó la deconvolución de las curvas de exodifusión en 4 picos Gaussianos como se muestra en la figura 63 de modo que se pueda identificar si el hidrógeno que efusiona se encuentra fuertemente o débilmente enlazado. La figura 64 muestra la cantidad de exodifusión de hidrógeno tanto débilmente como fuertemente enlazado. Con el incremento de la presión de depósito se observa que el hidrógeno fuertemente enlazado primero disminuye de 50% (1.9 Torr) a 35% (2.9 Torr) y posteriormente se incrementa hasta 68% para la muestra depositada en 3.8 Torr y luego disminuye a 55%. Se observa el comportamiento opuesto para el hidrógeno débilmente enlazado.

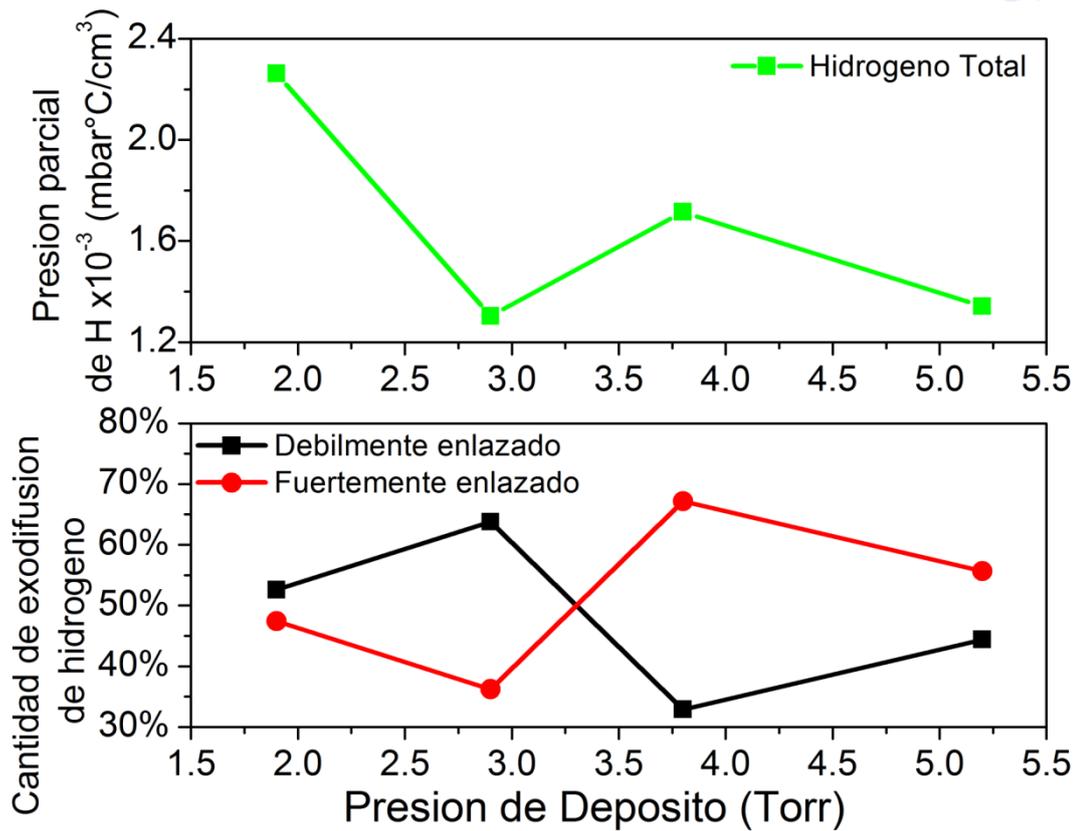


Figura 64. Presión parcial de hidrógeno total y cantidad de exodifusión de hidrógeno fuertemente y débilmente enlazado en función de la presión de depósito.

A partir de los espectros de FTIR (figura 65) se observa que la banda stretching entre 1900 y 2200 cm^{-1} se aumenta con el incremento de la presión. Especialmente la banda alrededor de 1990 cm^{-1} se incrementa significativamente con la presión.

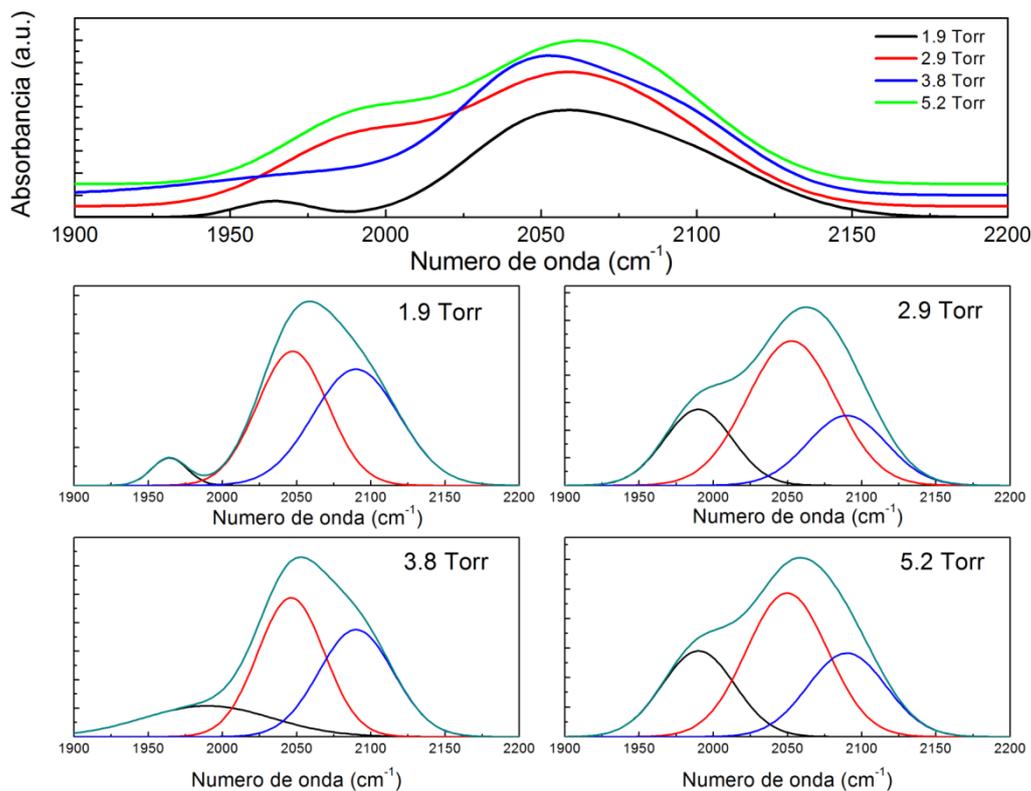


Figura 65. Comparativo de la banda stretching en función de la presión de depósito y deconvolución de los espectros.

En la figura 66 se muestra un comparativo de la cantidad de exodifusión de hidrógeno fuertemente enlazado y débilmente enlazado que proviene de los nanocristales. Se puede observar que el hidrógeno que proviene de los nanocristales es en su mayoría débilmente enlazado. En la figura 66 se observa que con el incremento de la presión el hidrógeno fuertemente enlazado disminuye de 3.7% a 2.5% (2.9 Torr) y posteriormente se presenta un incremento hasta 3.4%. Sin embargo para el hidrógeno débilmente enlazado (figura 66) el incremento de la presión ocasiona una disminución desde 55% hasta 18% (3.8 Torr), seguido de un incremento a 35% para la muestra depositada a 5.2 Torr.

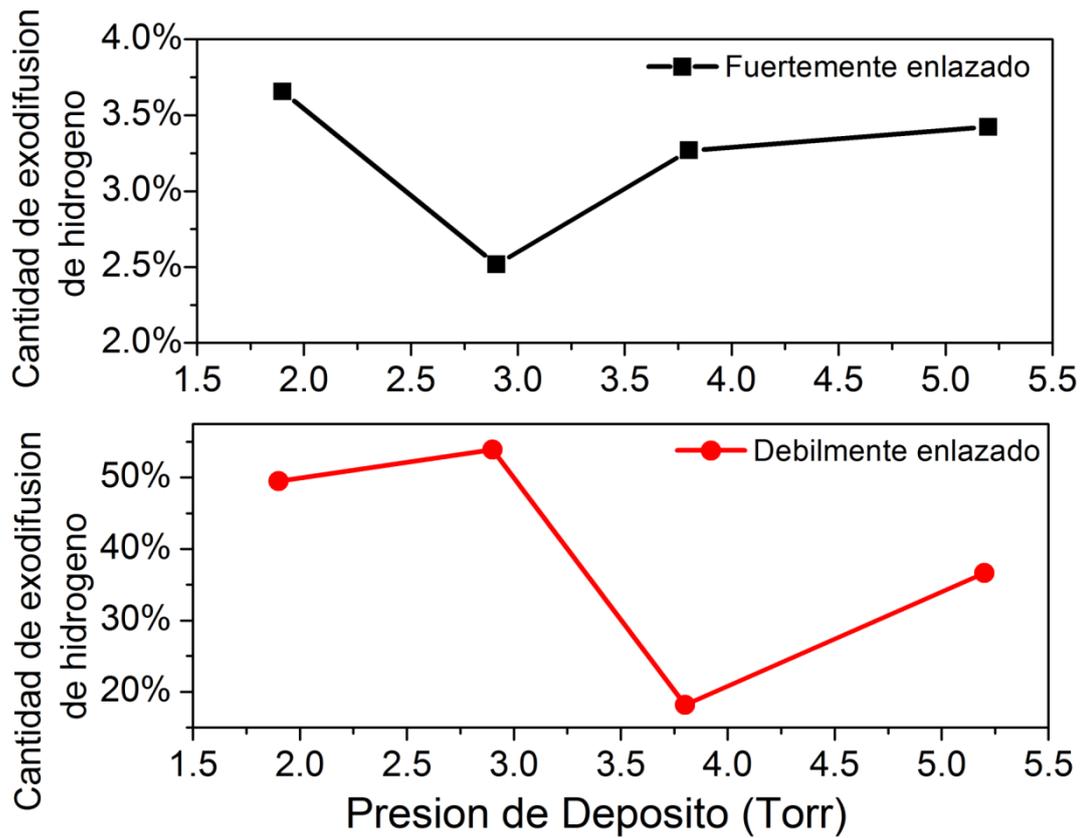


Figura 66. Proporción de exodifusión de hidrógeno fuertemente y débilmente enlazado en la superficie de los nanocristales en función de la presión de depósito.

A partir del modelo de Tauc-Lorentz se obtuvo el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) de las películas de pm-Si:H como se muestra en la figura 67. Ambas curvas muestran una variación con la presión de depósito sin una tendencia específica. Se observa que el índice de refracción disminuye para energías de fotones menores a 3.0 eV.

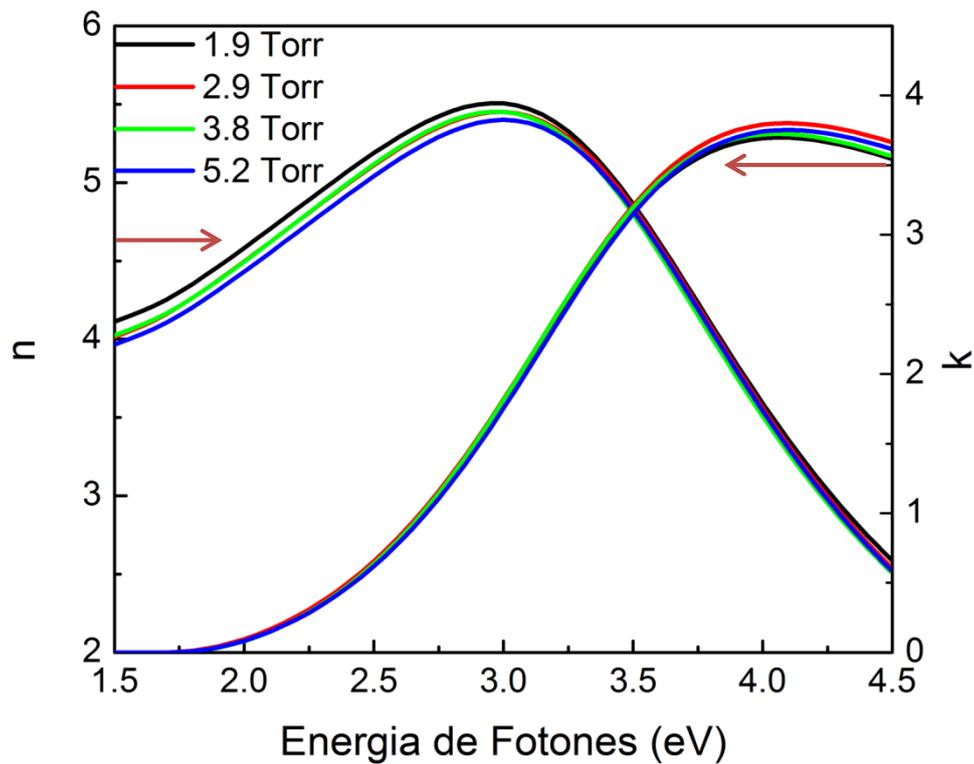


Figura 67. Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) resultado del modelo Tauc-Lorentz de la película de pm-Si:H con variación de presión.

La disminución de la fracción cristalina con la presión está directamente relacionada con el cambio de la química del plasma. En trabajos previos se ha observado que a medida que se incrementa la presión de depósito los clústers (nanocristales) se aglomeran pasando a una fase de polvos los cuales presentan carga negativa y son atrapados en la descarga sin poder contribuir al depósito [14]. Esto último puede llegar a generar películas de silicio amorfo de alta calidad a altas tasas de depósito. Adicionalmente, la reducción en la fracción cristalina también puede ser atribuida a la disminución del camino libre medio que tienen los nanocristales al aumentar la presión en la cámara de depósito. El incremento de la presión genera un incremento en la tasa de depósito y es consistente con lo observado en las películas de pm-Si:H. Se observa una correlación de la rugosidad medida por SE y AFM, para la cual se observa un incremento con el aumento de la presión de depósito y posteriormente disminuye. El aumento del tamaño de los clústers superficiales con el incremento de la presión está relacionado con la tasa de depósito y con el tipo de radicales que llegan a la superficie de depósito para la adsorción. La razón principal es que llegan más radicales a la superficie con lo que

comienza el crecimiento de los clústers superficiales. Adicionado a esto, la película de pm-Si:H se vuelve un material menos compacto con el aumento de la presión pero conserva el mismo ordenamiento. Esto quiere decir que con el aumento de la presión el material queda con una estructura más porosa o amorfa. A partir de los resultados del perfil en profundidad de hidrógeno podemos inferir que con el aumento de la presión de depósito existe una diferente forma de incorporación de hidrógeno y posiblemente también puede estar relacionado con el aumento de la tasa de depósito con lo cual el hidrógeno molecular puede ser atrapado en forma de burbujas más fácilmente. Las diferentes regiones indican que el hidrógeno que llega a la superficie interactúa de forma distinta y depende de la cantidad de radicales y el tipo de los radicales en la superficie de crecimiento. El desplazamiento de los picos de exodifusión con la presión hacia temperaturas más altas nos indica que las películas se vuelven más estables y que el hidrógeno que se incorpora dentro de la película es principalmente enlazado fuertemente. La disminución del hombro en 350°C está directamente relacionada con la disminución de enlaces débiles en la película. La tendencia decreciente del hidrógeno que logra efusionar está relacionada con una baja calidad en la película debida al incremento de los enlaces Si-H₂ durante el depósito. Esto ocasiona que haya un mayor atrapamiento del hidrógeno que se mueve por difusión durante el proceso de exodifusión. Además, se observan dos formas distintas de incorporación de hidrógeno en función de la presión: para las primeras dos presiones donde el hidrógeno es mayoritariamente débilmente enlazado y las últimas dos presiones en donde en su mayoría es fuertemente enlazado. Esto último puede explicar las oscilaciones presentes en la mayoría de los resultados. Trabajos anteriores han descrito que como consecuencia de la formación de una fase aglomerada en el plasma y con el incremento de la superficie de este aglomerado los radicales Si-H y Si-H₂ son atrapados y los que llegan a la superficie de depósito son SiH₃ [121] dando como resultado dos diferentes microestructuras en dependencia de la presión de depósito. Este cambio observado en las propiedades estructurales y de pasivación generan a su vez cambio en las propiedades optoelectrónicas de las películas de pm-Si:H. El hidrógeno que proviene de la superficie de los nanocristales mostrado en la figura 66 indica que se encuentra en su mayoría débilmente enlazado. La caída pronunciada en la

cantidad de exodifusión de hidrógeno proveniente de la superficie de los nanocristales se atribuye a la disminución en la formación de nanocristales al empezarse a generar los aglomerados en el plasma y como consecuencia de la reducción en la fracción cristalina. El cambio en la forma de incorporación del hidrógeno en las películas genera un cambio en el índice de refracción y el coeficiente de extinción mostrados en la figura 67. El índice de refracción tiene una tendencia decreciente relacionada con la polarizabilidad de los enlaces hidrógeno, la disminución en el contenido de hidrógeno y el aumento de la porosidad de la película.

10 Serie de Flujo

Se depositaron películas de pm-Si:H en un régimen de baja presión de 2.6 Torr usando la técnica de PECVD. La temperatura y el flujo de hidrógeno se mantuvieron fijas en 210°C y en 110 sccm respectivamente mientras que el flujo de silano se varió entre 16 y 40 sccm como se observa en la tabla 13. El cambio en el flujo de silano varió la tasa de depósito, la microestructura de las películas, la estabilidad y configuración del hidrógeno y, por lo tanto, las propiedades ópticas.

Tabla 13. Efecto del flujo de silano en la tasa de depósito, factor estructura y pasivación de la superficie de los nanocristales

Muestra	Flujo SiH ₄ (sccm)	Tasa de depósito (Å/s)	Factor Estructura	2030/ (2090+2030+1990)
1306171	16	0.62	23.5%	30.1%
1306141	18	0.72	22.7%	28.1%
1306142	20	0.95	17.2%	24.9%
1306143	25	1.25	11.9%	24.9%
1306172	30	1.79	18.0%	24.8%
1306173	40	2.18	20.6%	24.0%

En la tabla 13 se puede observar que se obtuvo una máxima tasa de depósito de 2.2 Å/S con el mayor flujo de silano y lo contrario para el mínimo (0.6 Å/S). El aumento del flujo de silano genera un incremento en la tasa de depósito. La fracción cristalina se encuentra entre 9 y 17% al variar el flujo de silano (figura 70) con una tendencia decreciente. La estabilidad de hidrógeno y su concentración enlazada se incrementa a menores flujos de silano. Se observa que el factor

estructura disminuye de 23.5% (16 sccm) a 11.9% (25 sccm) a medida que se incrementa el flujo de silano, pero a flujos de silano mayores de 25 sccm se incrementa hasta llegar a un valor de 20.6% para 40 sccm. Sin embargo, el índice de pasivación de los nanocristales disminuye gradualmente con el incremento del flujo de silano de 30.1% a 24%. Mediante Raman se obtuvieron tamaños promedios de nanocristales del orden de 4 nm. La deconvolución del espectro Raman para la muestra depositada a 18 sccm asociada a los diferentes modos fonónicos del pm-Si:H se muestra en la figura 68. Este espectro es representativo de la serie de muestras depositadas a diferentes flujos.

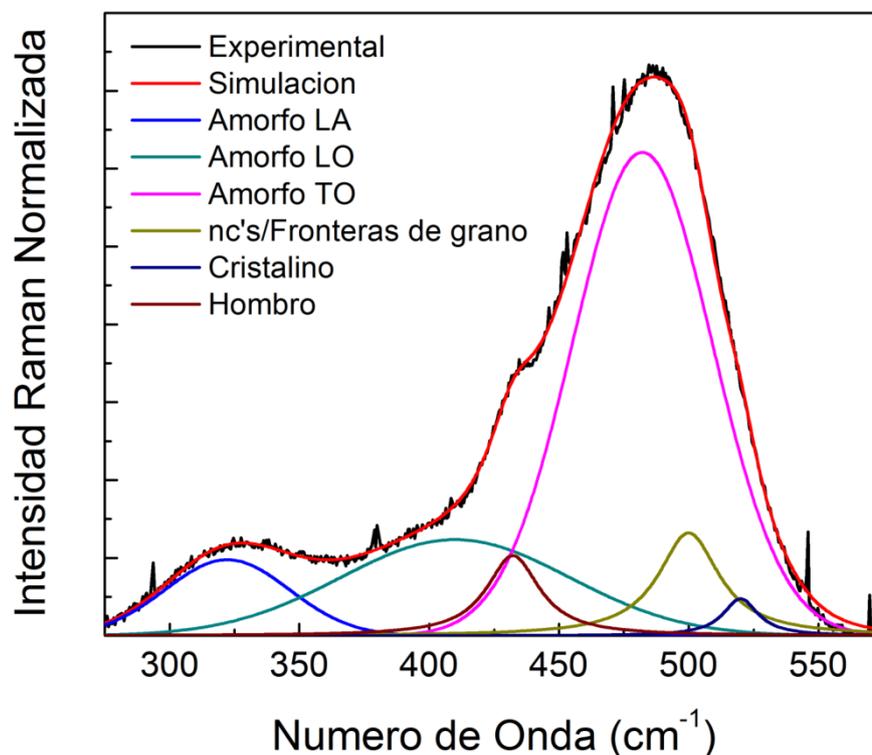


Figura 68. Deconvolución de un espectro Raman representativo de la serie de muestras con variación del flujo de silano.

En la figura 69 se muestra cómo varía la forma del espectro Raman en función del flujo de silano. Se observa que aparece un hombro en aproximadamente 435 cm^{-1} el cual va disminuyendo en función del flujo de silano. Por otro lado, se calculó la fracción cristalina y se muestra en la figura 70. Conforme se aumenta el flujo de silano la fracción cristalina disminuye sin una tendencia lineal.

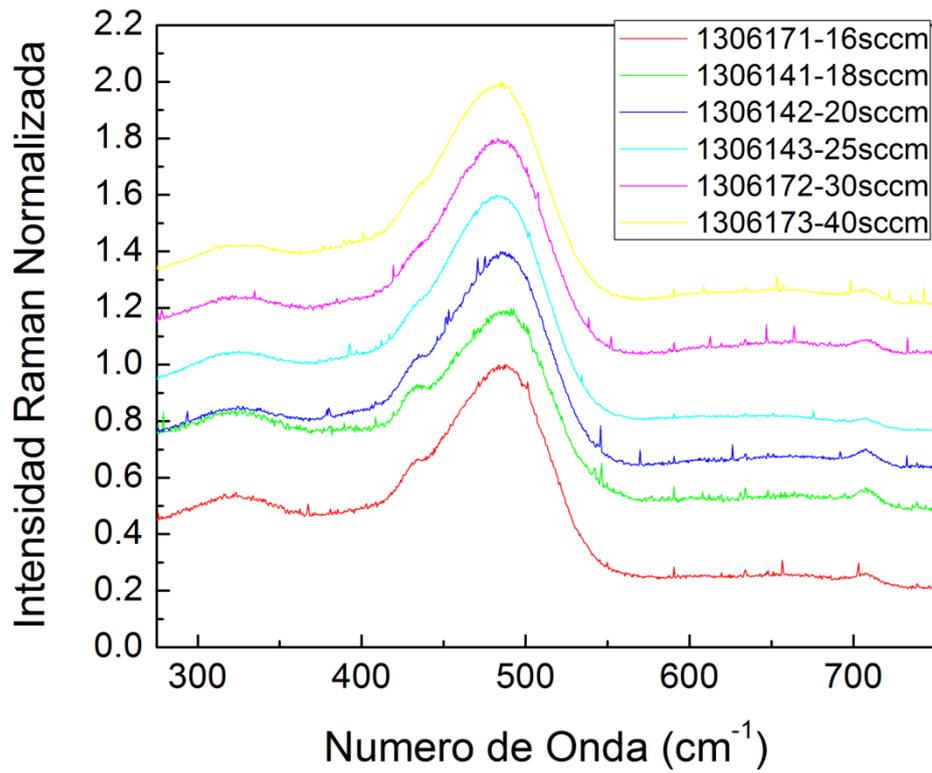


Figura 69. Comparativo de los espectros Raman con el incremento del flujo de silano. Se observa el efecto del flujo de silano en el hombro alrededor de 420 cm^{-1}

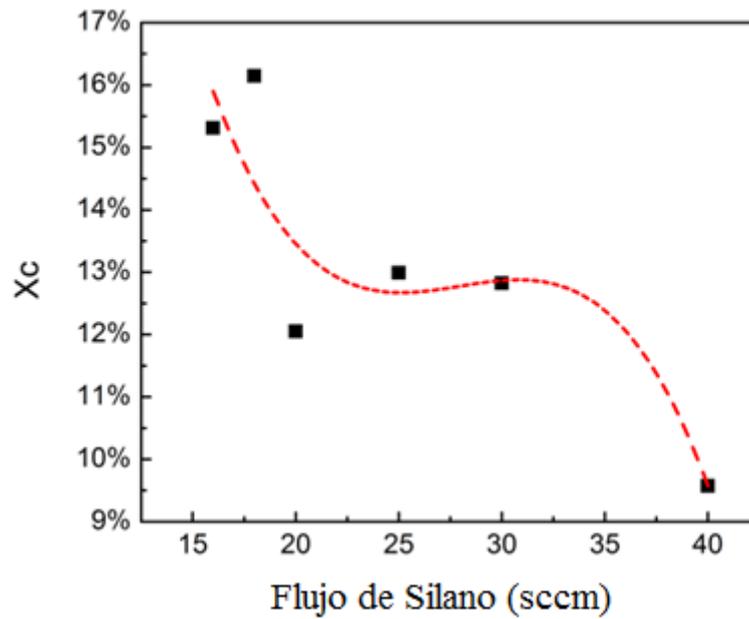


Figura 70. Fracción cristalina en función del flujo de silano.

En la tabla 14 se muestra cómo varía la rugosidad superficial, el porcentaje de huecos superficiales, el contenido de hidrógeno, los parámetros que se derivan del modelo de Tauc: E_{inf} , A, E_0 y C conforme se varió el flujo de silano. Mientras que en la tabla 13 se presentó el factor estructura, referente a la calidad de la película relacionada a la presencia de enlaces SiH_2 , y el cociente de cristalinidad, referente a al hidrogeno enlazado en la superficie de los nanocristales, de la películas en función del flujo de silano. Se observa que con el incremento del flujo de silano la rugosidad superficial aumenta lo cual es opuesto a los huecos superficiales. El parámetro A del modelo de Tauc y el factor estructura disminuyen indicando una película menos compacta o porosa y menos ordenada. El contenido de hidrógeno medido por infrarrojo aumenta con el flujo de silano. Y la presencia de nanocristales se ve reducida conforme aumenta de flujo de silano.

Tabla 14. Resultados de elipsometría espectroscópica en función del flujo de silano.

Flujo SiH_4 (sccm)	Rugosidad superficial (nm)	Huecos en la superficie	C_H	E_{inf} (eV)	A	E_0 (eV)	C
16	2.1	63.3%	6.9%	0.37	231.7	3.62	2.2
18	1.8	35.6%	7.3%	0.37	229.6	3.61	2.2
20	2.1	33.7%	8.2%	0.38	225.4	3.60	2.2
25	2.5	32.1%	9.8%	0.41	226.3	3.59	2.2
30	5.5	17.2%	15.8%	0.42	220.8	3.61	2.2
40	4.6	19.3%	16.5%	0.59	215.8	3.59	2.2

En la figura 71 se muestra cómo aumenta la tasa de depósito con el flujo de silano de 0.7 \AA/S para la muestra depositada con 16 sccm a 2.3 \AA/S para la muestra depositada a 40 sccm y sucede lo opuesto para el gap óptico disminuyendo de 1.76 a 1.71 eV en donde se estabiliza a partir de un flujo de silano de 30 sccm.

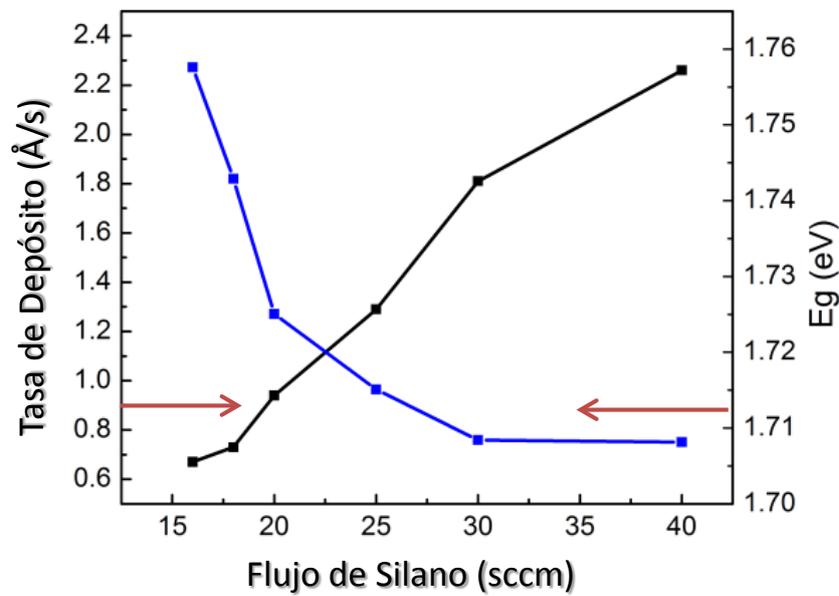


Figura 71. Efecto del incremento del flujo de silano en la tasa de depósito y en el gap óptico de las películas de pm-Si:H.

En la figura 72 se observa como varían los picos que componen la banda de absorción de infrarrojo entre 1900 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} con el flujo de silano lo cual se ve reflejado en el factor estructura y el cociente del pico 2030 cm^{-1} en la tabla 13.

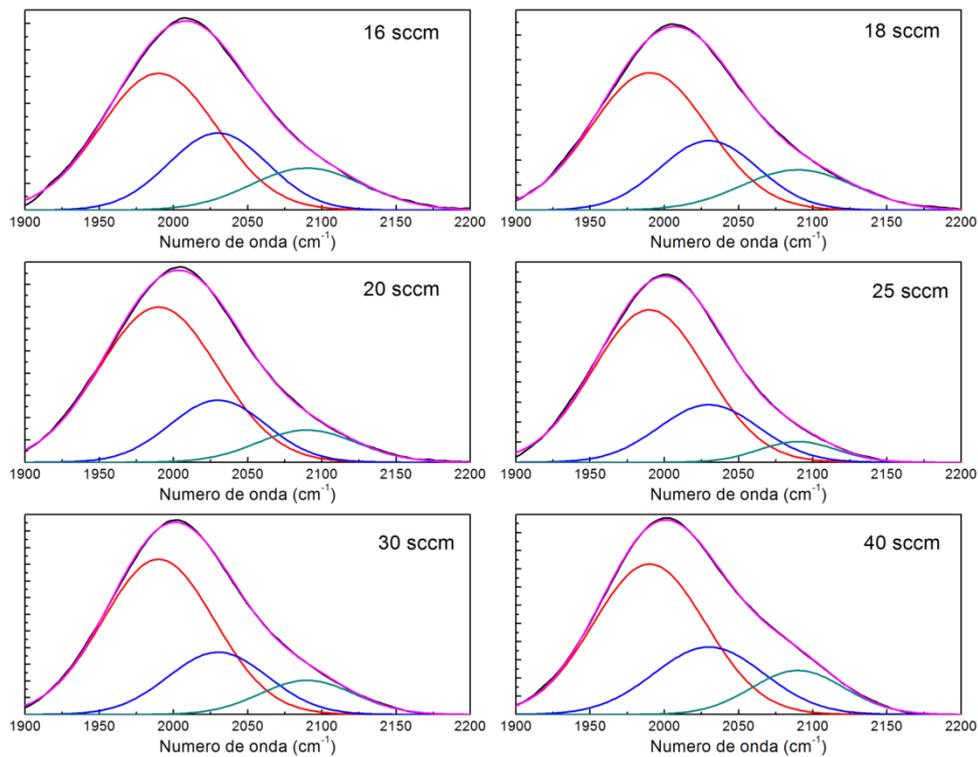


Figura 72. Comparativo de las componentes que integran la banda stretching en función de flujo de silano.

Los resultados obtenidos por exodifusión para las películas de pm-Si:H depositadas con variación de flujo de silano (figura 73) muestran primero un incremento en la cantidad de hidrógeno que efusiona con el incremento del flujo de silano. Después, se observa un desplazamiento del pico principal hacia mayores temperaturas y un estrechamiento para la muestra depositada con 25 sccm. Por último se observa una disminución en el total de hidrógeno que logra efusionar de las muestras. Por otro lado, se observa un pico importante en 350°C en las muestras depositadas a un menor flujo de silano. Mientras que para mayores flujos (>20 sccm) este pico no presenta una contribución importante en el espectro de exodifusión.

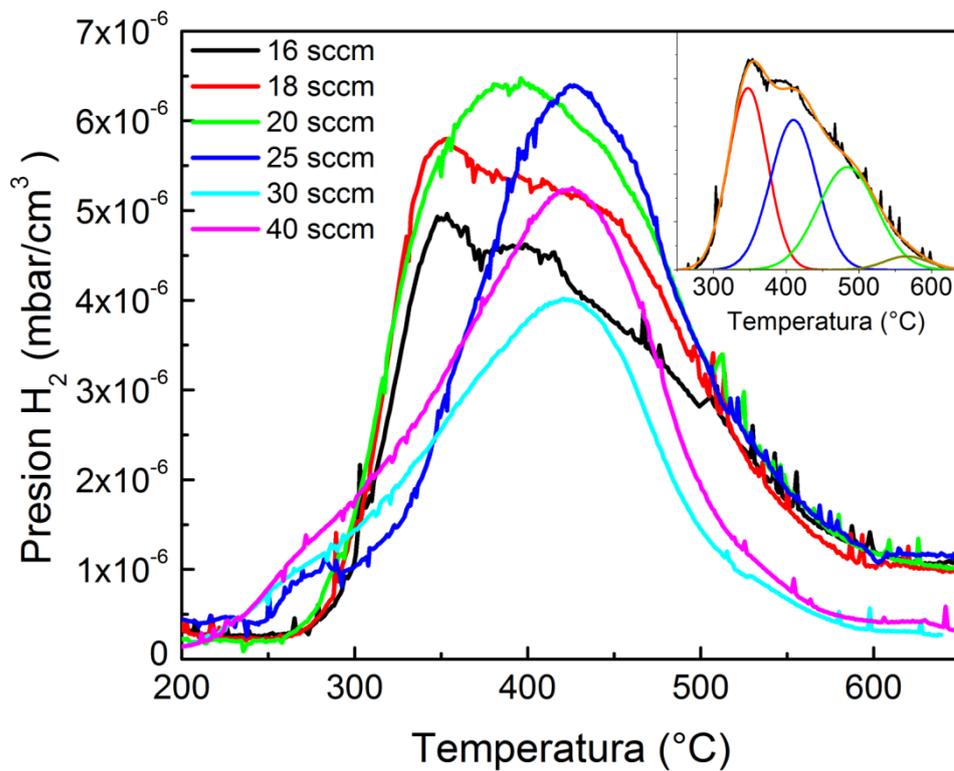


Figura 73. Resultados obtenidos por exodifusión para la serie de muestras con variación de flujo de silano y deconvolución de una muestra representativa.

La cantidad total de hidrógeno que efusiona no presenta una tendencia específica en función del flujo de silano (figura 74). Primero se observa un incremento hasta llegar a un máximo en 20 sccm, seguido de una disminución a un mínimo en 30 sccm y un posterior incremento. En la figura 73 se muestra la deconvolución del espectro de exodifusión donde se observa que los primeros dos picos relacionados con el hidrógeno débilmente enlazado y los siguientes dos picos relacionados con el hidrógeno fuertemente enlazado cambian al variar el flujo de silano.

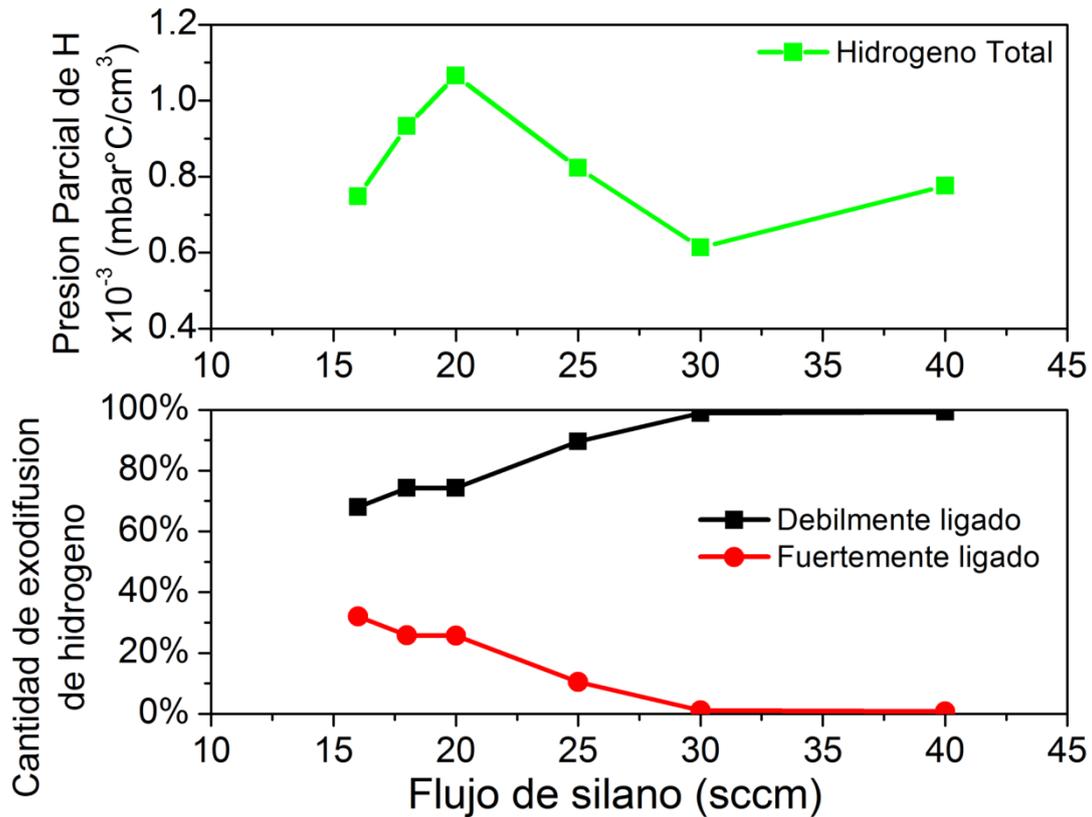


Figura 74. Presión parcial de hidrógeno total y cantidad de exodifusión de hidrógeno fuertemente y débilmente enlazado en función del flujo de silano.

En la figura 74 se aprecia que el hidrógeno fuertemente enlazado presenta una disminución de 35% a 0.2% en función del flujo de silano mientras que para el hidrógeno débilmente enlazado es totalmente lo opuesto hasta llegar a un valor cercano al 100%. Por otro lado, para determinar qué efecto tienen los nanocristales en la efusión de hidrógeno se presenta el porcentaje de hidrógeno débilmente y fuertemente enlazado en la superficie de los nanocristales en función del flujo de silano en la figura 75. Se observa que el hidrógeno débilmente enlazado presenta una tendencia creciente incrementándose de 30% hasta 80%, mientras que el hidrógeno fuertemente enlazado presenta una tendencia decreciente de 4% a 0.3% con el incremento del flujo de silano.

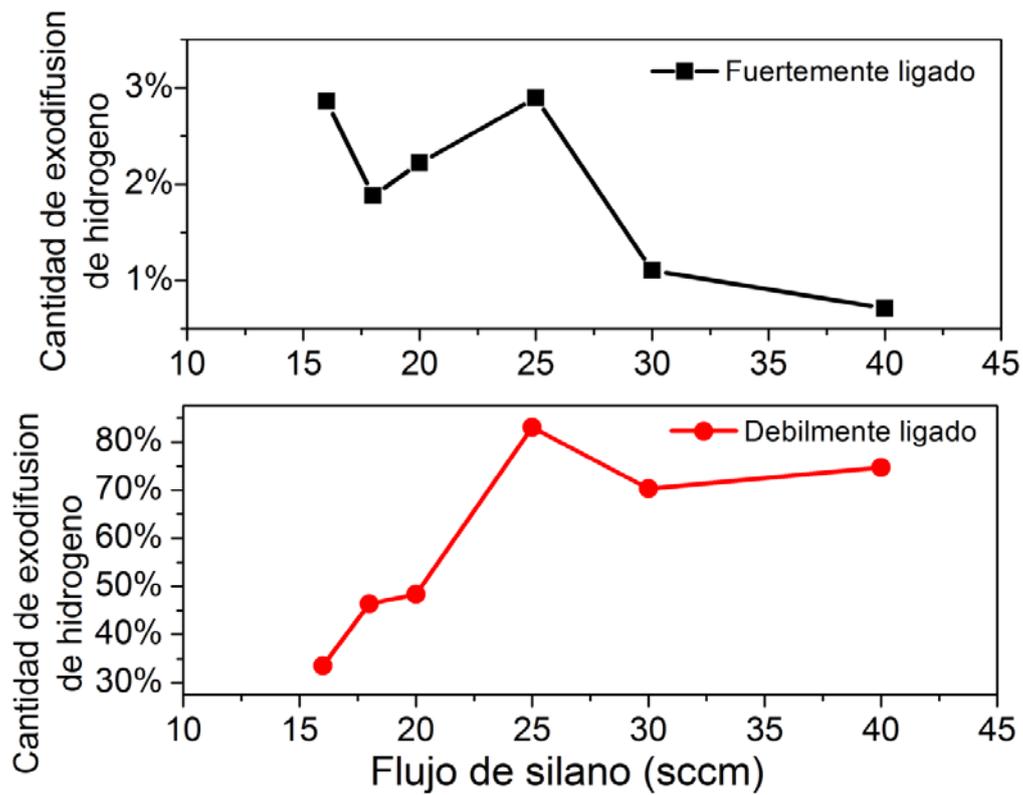


Figura 75. Proporción de exodifusión de hidrógeno fuertemente y débilmente enlazado en la superficie de los nanocristales en función del flujo de silano.

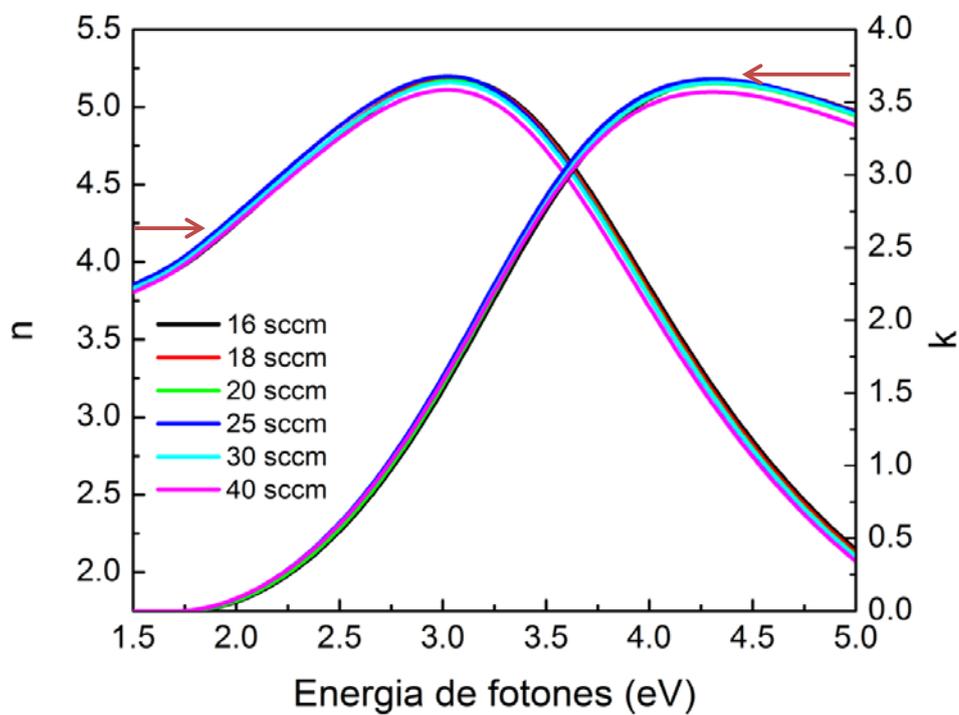


Figura 76. Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) resultado del modelo Tauc-Lorentz de la película de pm-Si:H con variación de flujo de silano.

Conforme el flujo de silano se incrementa el contenido de hidrógeno en las películas aumenta, esto se debe al aumento de la tasa de depósito lo cual reduce la probabilidad de desorción atómica de hidrógeno durante el depósito. Esto último es una consecuencia de que el hidrógeno queda atrapado en la película que se está depositando. Por otro lado, la compactación de la película se reduce con el flujo de silano indicando una película menos densa y una estructura menos ordenada con el incremento del factor estructura. Sin embargo con el incremento del flujo de silano la presencia de nanocristales disminuye y además, se relaciona con la disminución en la fracción cristalina y la reducción en la pasivación superficial. Esto se debe a que con el aumento de especies activas en el plasma se incrementa el número de radicales en la superficie depositada aumentando la tasa de depósito. Esto a su vez tiene un efecto en la incorporación de nanocristales debido a la posible limitada adhesión de cristales de la superficie y por efecto de repulsión por cargas electrostáticas. El incremento en la tasa de depósito en función del flujo de silano se debe a un incremento de las especies en el plasma, lo cual incrementa los radicales en la superficie de crecimiento. Esto ocasiona, a su vez, un incremento en la rugosidad superficial pero una disminución en el porcentaje de los huecos superficiales. Todo esto tiene un gran efecto en la incorporación del hidrógeno en las películas de pm-Si:H. Se destaca que al incrementar el flujo se presenta una mayor incorporación de hidrógeno débilmente ligado. Aparentemente, las curvas de exodifusión muestran dos mecanismos de incorporación de hidrógeno distintos; uno para las muestras depositadas con flujo de silano de 20 sccm y menores y la otra para las depositadas a mayores flujos de silano.

11 Estructuras fotovoltaicas

La mayoría de las propiedades mejoradas que presenta el silicio polimorfo son una consecuencia de la habilidad del hidrógeno para pasivar los defectos y las impurezas en la red de silicio, con lo cual se logran reducir o hasta remover los niveles intrabanda de defectos [122]. El efecto Staebler-Wronski es una degradación inducida por efecto de la luz la cual causa cambios en las propiedades estructurales y electrónicas de estos materiales. Normalmente se rompen los enlaces de los átomos de hidrógeno durante la exposición a la luz y éstos difunden

en la matriz amorfa, generando un incremento de los dangling bonds. Por otro lado, estos átomos de hidrógeno pueden ser atrapados por dangling bonds en otros sitios o pueden llegar a efusionar obteniendo de este modo una película más rica en defectos [79]. La probabilidad de atrapamiento del átomo de hidrógeno libre se incrementa con la temperatura debido a la generación de más dangling bonds y es más pronunciado cercano a la superficie reduciendo en gran medida la longitud de difusión [79]. La difusión de hidrógeno es considerada un proceso clave en este tipo de materiales [76, 79, 91, 96, 99]. Los modelos que se proponen en la literatura para explicar el efecto Staebler-Wronski son el rompimiento de enlaces débiles sin la participación del hidrógeno, rompimiento de enlaces Si-Si con la participación del hidrógeno y transferencia de carga entre un estado cargado y átomos de hidrógeno enlazados en sitios intersticiales [123]. Además de esto se sabe que el hidrógeno pasiva interfases y fronteras de grano [122]. La pasivación de hidrógeno se ha vuelto un estudio importante en los materiales microelectrónicos y fotovoltaicos. La exodifusión de hidrógeno depende de la estructura de la película, el entorno enlazante del hidrógeno y la concentración de hidrógeno en la película. A temperaturas moderadas se observa una baja difusión de hidrógeno mientras que a temperaturas altas se presenta una rápida difusión intersticial [94, 95]. Durante la difusión, el hidrógeno interacciona con defectos, dangling bonds y átomos de dopantes eléctricamente activos [89, 94, 96], lo cual puede ocasionar una pasivación de los defectos. La difusión de hidrógeno es más difícil que la difusión de los dopantes eléctricamente activos [95]. La difusión en el pm-Si:H es similar al caso del a-Si:H, activada térmicamente y mediada por los dangling bonds [46, 89, 97]. En la región de baja concentración de hidrógeno la difusión del hidrógeno es independiente de la concentración y tiene una energía de activación de 2.7 eV, mientras que en la región de alta concentración de hidrógeno el proceso de difusión es más complejo, disminuyendo la difusividad [97, 98]. Las energías de activación del hidrógeno para el a-Si:H se encuentran entre 0.5 a 2.7 eV [99], lo cual quiere decir que la energía de los fotones de una lámpara de halógeno es suficiente para generar la difusión atómica o molecular del hidrógeno, para el caso de energías de activación bajas. Esto último ya sea rompiendo enlaces atómicos o creando pares electrón-hueco [99]. Se ha determinado que en el a-Si:H con energías de activación alrededor de 1.8 eV se tiene un coeficiente de difusión

entre 9.5×10^{-2} y 9.6×10^{-1} cm^2/s , mientras que para energías de 2.7 eV los valores se encuentran entre 2.2×10^4 y 5.4×10^4 cm^2/s [41, 97, 100]. La energía de activación para un átomo de hidrógeno libre se estima que es menor a 0.5 eV. Sin embargo, varios modelos relacionados al movimiento del hidrógeno por efecto de la luz se han propuesto para explicar el efecto de la degradación en el a-Si:H [79, 96]. Se considera que existe un proceso en el que el hidrógeno se mueve pasando de un enlace Si-H a un dangling bond y/o puede existir un intercambio entre enlaces Si-H [79]. Debido a que el proceso de difusión de hidrógeno depende en su mayoría de la densidad de dangling bonds [46] se sugiere que es más probable el primer modelo.

Por otro lado, durante la difusión de hidrógeno el pm-Si:H puede cristalizarse debido a reacciones generadas por el rompimiento de enlaces como efecto del proceso de exodifusión [124-126]. En este material se espera que al igual que en el a-Si:H el hidrógeno se vuelva inestable y efusione para temperaturas mayores de 300-400°C [91, 127]. Se ha observado que existen diferentes regiones de concentración de hidrógeno en los materiales tipo p y tipo n. En el caso de los materiales tipo p se presenta una región de concentración alta, una intermedia y una baja mientras que para el material tipo n se presenta una región de alta concentración cerca de la superficie y una región de baja concentración [95, 106]. En una estructura tipo p-i-n la luz entra por la capa tipo p donde existe una mayor absorción de los rayos UV e incrementando la probabilidad de generación de defectos dangling bonds lo cual reduce la eficiencia del dispositivo [3]. Para determinar el efecto de light-soaking en los procesos de efusión de hidrógeno en estructuras de pm-Si:H, se examinan las propiedades ópticas de estructuras NIP y PIN después de los experimentos de exodifusión. Sus propiedades estructurales y ópticas se analizan en términos de la difusión de hidrógeno y se comparan muestras con light-soaking y sin light-soaking. Se comparan ambas estructuras de modo que se pueda determinar cuál es menos afectada por el light-soaking.

11.1 Resultados

La tabla 15 muestra las características, estados y espesores de las diferentes estructuras de pm-Si:H utilizadas. Estas estructuras fueron depositadas utilizando silano como gas precursor en el sistema ARCAM, para lo cual se seleccionaron

parámetros de depósito con base a los resultados obtenidos previamente en este trabajo. La figura 77 muestra un espectro de Raman representativo de la estructura NIP-LS antes y después del experimento de exodifusión. Se observa una cristalización de la estructura de pm-Si:H como resultado del tratamiento térmico realizado durante el experimento de exodifusión. Por otro lado, se determinó que la fracción cristalina se incrementa de 7% a 80% con este proceso.

Tabla 15. Descripción general y espesores de las estructuras PIN y NIP utilizadas.

Muestra	Nombre	Espesor (nm)	Descripción
D04086	PIN	243.7	Exodifusión
D04086-LS	PIN-LS		Exodifusión después de light-soaking
D04087	NIP	248.3	Exodifusión
D04087-LS	NIP-LS		Exodifusión después de light-soaking

La figura 77 muestra el espectro Raman para todas las estructuras después de la exodifusión. Los espectros muestran un pico principal centrado alrededor de 520 cm^{-1} asociado al modo transversal óptico del silicio atribuido a la fase cristalina. Se observa además que la estructura PIN presenta una mayor cristalización entre las estructuras y que el efecto del tratamiento previo de light-soaking se ve más pronunciado al presentar mayor diferencia en el corrimiento del pico principal. Sin embargo el efecto del light-soaking para ambas estructuras genera un desplazamiento del pico hacia menores números de onda.

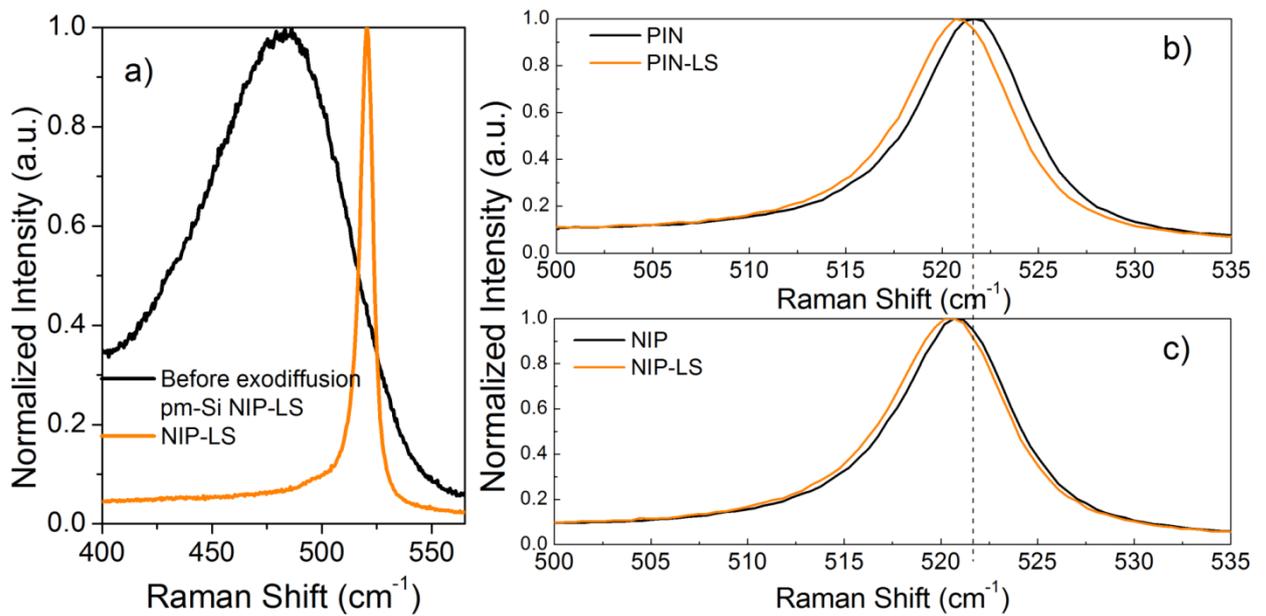


Figura 77. Efecto de la exodifusión en el espectro Raman. Además se muestra el efecto de la exposición a la luz en el espectro Raman de dispositivos tipo b) PIN y c) NIP.

Se efectuaron mediciones de elipsometría espectroscópica para entender los cambios microestructurales por efecto de la luz en las estructuras PIN y NIP. En la figura 78 se muestra el efecto del light-soaking en la parte real (ϵ_1) e imaginaria (ϵ_2) de la función dieléctrica para ambas estructuras. Ambas estructuras no presentan un cambio evidente por efecto del light-soaking, es más, son idénticas. Se puede observar que la estructura PIN presenta un doble pico alrededor de 3.3 y 4.2 eV asociado comúnmente a la fase cristalina del silicio y que no se observa en las estructuras NIP para el caso de la parte imaginaria de la función dieléctrica [108]. Por otro lado, el espectro de la estructura NIP es similar al de un material amorfo con poca cristalinidad.

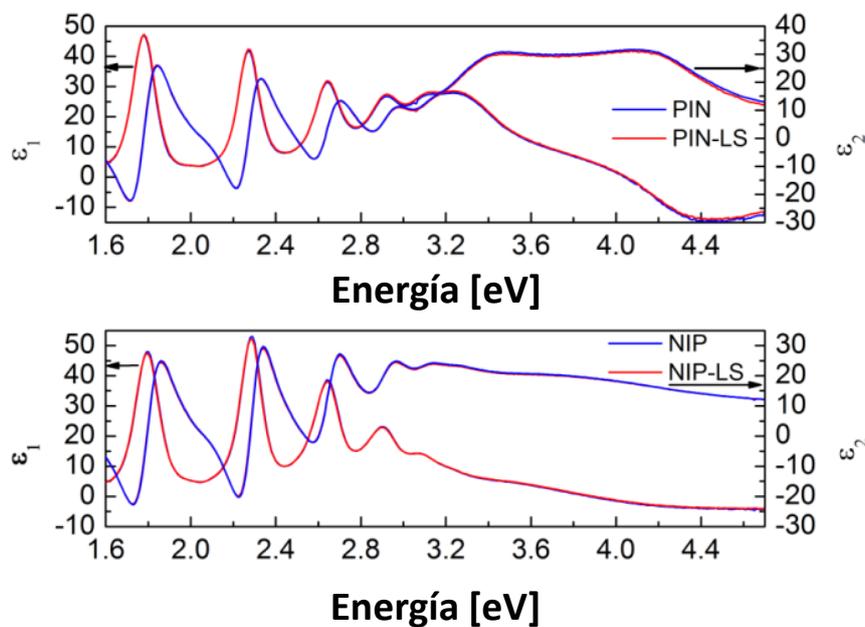


Figura 78. Efecto de la exposición a la luz en las medidas elipsométricas de las estructuras tipo PIN y NIP donde no se observa un cambio aparente.

Para determinar los cambios generados por el efecto del light-soaking en las propiedades optoelectrónicas de las estructuras se utilizó el modelo de Tauc-Lorentz en el análisis de las mediciones de SE.

Tabla 16. Resultados obtenidos del modelo de Tauc-Lorentz a partir de las medidas de SE.

	PIN	PIN LS	NIP	NIP LS
E_g (eV)	1.54	1.56	1.74	1.73
A	97.29	100.28	96.49	99.25
C	0.58	0.61	0.40	0.47

Los parámetros que resultaron del modelo de Tauc-Lorentz se presentan en la tabla 16. Los valores del gap óptico son mayores para la estructura NIP (1.7 eV) comparados con los de la estructura PIN (1.5 eV) y no cambian después del light-soaking. El parámetro C del modelo de Tauc-Lorentz muestra un incremento en ambas estructuras por el efecto del light-soaking. De la misma manera se observa un incremento en el parámetro A relacionado con la compactación de las películas para ambas estructuras. El índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) obtenidos a partir del modelo de Tauc-Lorentz al describir las estructuras PIN y NIP se muestran en la figura 79, respectivamente. Se observa que existe una ligera

disminución en las curvas de n y k debido al light-soaking para la estructura NIP y que no está presente en la PIN.

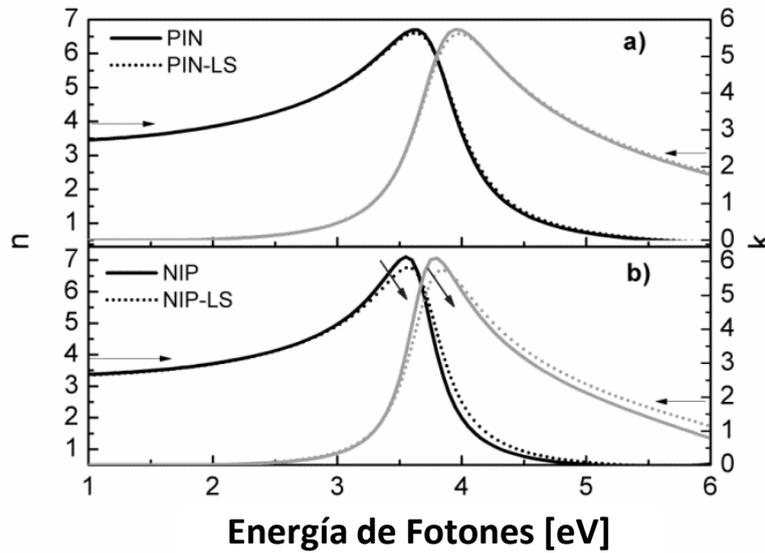


Figura 79. Efecto de la exposición a la luz en el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) de las estructuras tipo PIN y NIP.

Los resultados del experimento de exodifusión se muestran en la figura 80. A medida que la temperatura se incrementa se puede observar como varía la efusión de hidrógeno atómico y molecular a partir de las diferentes estructuras lo cual nos permite un análisis de la estabilidad del hidrógeno y su evolución durante el tratamiento térmico.

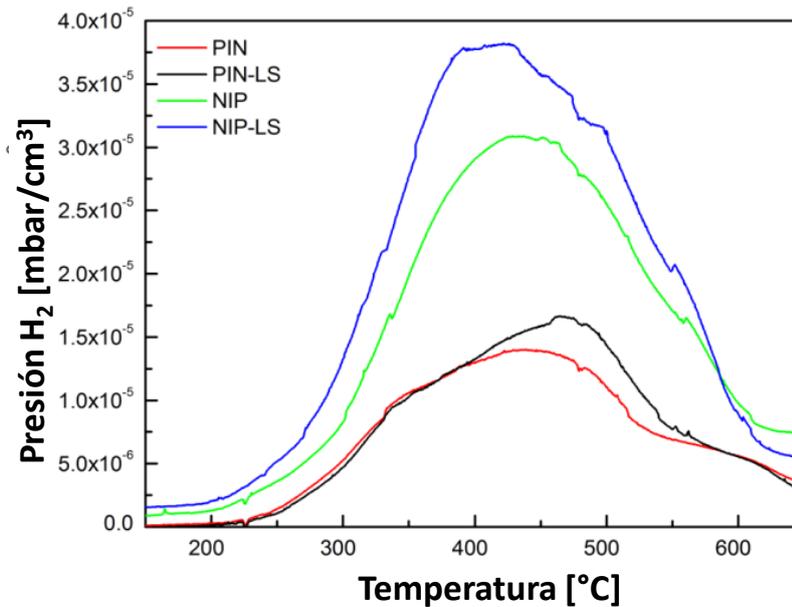


Figura 80. Espectro de exodifusión para las muestras tipo PIN y NIP con y sin previa exposición a la luz.

Es importante mencionar que es muy diferente el total de hidrógeno que efusiona de las estructuras PIN y NIP, siendo mucho menor para el caso de las estructuras PIN comparado con las NIP.

El corrimiento observado para el pico Raman por efecto del light-soaking puede atribuirse a un incremento de las interfases debido a una mayor contribución de la banda en 500 cm^{-1} . Sin embargo en las mediciones de SE para la estructura NIP se observa que el material es prácticamente amorfo lo cual nos indica que el corrimiento observado en Raman puede ser atribuido al incremento de las interfases, de los defectos y adicionalmente a daño superficial. Por otro lado, la cristalización mostrada para la estructura PIN es congruente con lo observado por SE. De este modo proponemos que existe una diferencia en dependencia del arreglo de la estructura en cómo afecta o modifica el light-soaking las propiedades estructurales. Haciendo el análisis de SE mediante el modelo de Tauc-Lorentz se observa que el incremento en el parámetro C y A para ambas estructuras indica que se vuelven estructuras menos ordenadas y más densas por efecto de la luz. Esto puede estar relacionado con daño superficial asociado a la generación de dangling bonds causado por el rompimiento de enlaces Si-H durante la iluminación. Todo indica que el light-soaking ocasiona difusión de hidrógeno que va acompañado de un reacomodo de la película, disminuyendo la cantidad de

hidrógeno en posiciones de enlaces débiles, previo al experimento de exodifusión. Más aun, el cambio de la microestructura en las películas y la configuración de enlace del hidrógeno están directamente asociados al efecto observado en el índice de refracción y el coeficiente de extinción para la estructura NIP, sin embargo la tipo PIN es menos susceptible. Básicamente, esta diferencia entre ambas estructuras se debe al orden de las películas en la estructura y la interacción de la luz con la difusión del hidrógeno. El decaimiento más pronunciado para energías mayores a 3.5 eV en la estructura NIP se debe a que los fotones son menos susceptibles a ser absorbidos como consecuencia de un menor coeficiente de absorción y mayor gap óptico. La gran diferencia de efusión de hidrógeno en las estructuras medido mediante los experimentos de exodifusión, la cual es mayor para la NIP, se atribuye a un efecto de la arquitectura del dispositivo. Se propone un modelo de difusión de hidrógeno de largo alcance en el dispositivo en el cual el hidrógeno difunde de la capa más inferior hacia la superior y luego efusiona. Se propone en este modelo que la capa n de la estructura PIN funciona como una barrera de difusión de hidrógeno atómico. En los espectros de exodifusión se puede observar que se presenta un incremento en la cantidad de hidrógeno que efusiona de ambas estructuras por efecto del light-soaking. Este incremento se ve más pronunciado en la estructura NIP donde se observa el efecto en todo el espectro en cambio en la PIN se ve únicamente para temperaturas entre 400 y 570°C. Estos efectos Se explican gráficamente con el modelo mostrado en la figura 81.

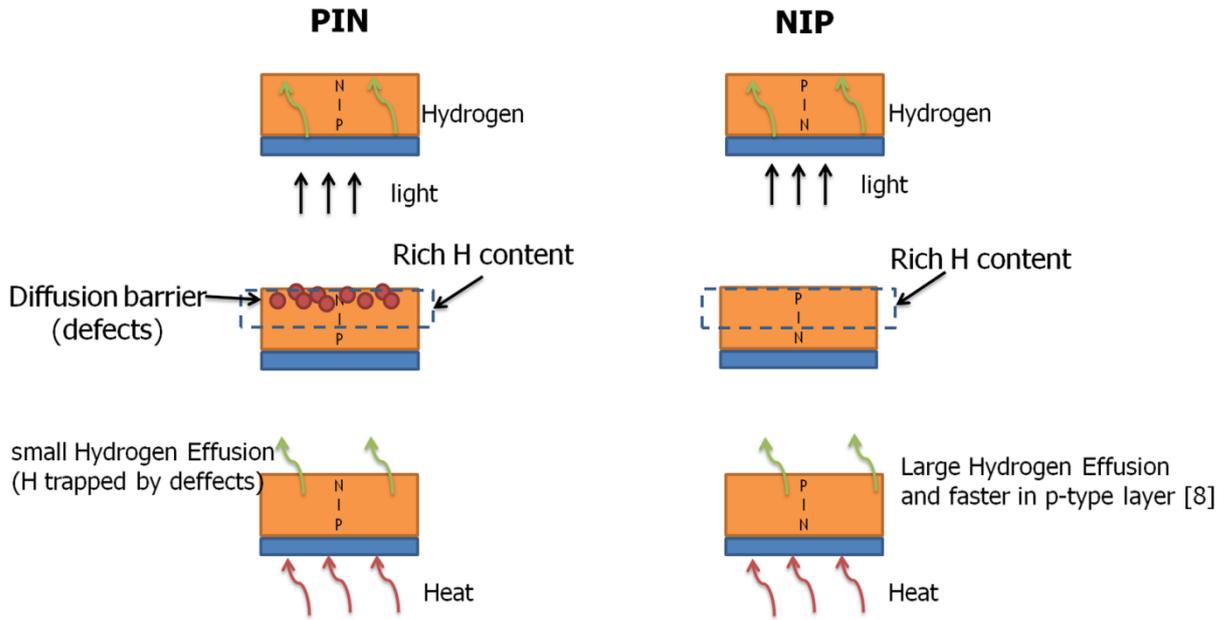


Figura 81. Modelo de difusión del hidrógeno en dispositivos tipo PIN y NIP por el efecto de la luz y posteriormente un calentamiento.

El hidrógeno en la estructura PIN tiene mayor dificultad de efusionar y se mantiene dentro de la estructura lo cual representa una disminución en el proceso de degradación en este dispositivo. Sin embargo, para la estructura NIP es totalmente lo opuesto. La capa n funciona como una barrera de difusión durante el tratamiento térmico del proceso de exodifusión. Esto se debe a que la difusión de fósforo en la capa tipo n puede ocurrir de forma más fácil que la difusión de hidrógeno [4] resultando en un daño en la película generando vacancias e hidrógeno intersticial que incrementan la solubilidad de hidrógeno en la capa [122]. Como consecuencia de esto la probabilidad de atrapamiento del hidrógeno que difunde hacia la superficie en la capa tipo n se incrementa. Además, se sabe por trabajos previos que en las regiones de alta concentración de hidrógeno, que en este caso es cercano a la superficie de la capa tipo n, se presenta una menor difusividad de hidrógeno, disminuyendo de este modo la exodifusión [97, 98]. Se han efectuado estudios previos de la capa intrínseca donde se ha observado que la difusión de hidrógeno cambia el entorno de los enlaces [30], la estabilidad del hidrógeno y la estructura de la película para el caso del α -Si:H [125]. Durante el light-soaking comienza la difusión del hidrógeno hacia los defectos de la capa superior o efusiona de la estructura. El hidrógeno que proviene del rompimiento de enlaces Si-H es atrapado en microburbujas durante el light-soaking y

posteriormente puede ser liberado de nuevo hacia la red amorfa durante el tratamiento térmico. En el experimento de exodifusión la difusión del hidrógeno dentro de la estructura sucede en dirección de la capa superior donde es atrapado por defectos (dangling bonds) o efusiona. Además, la mayor cantidad de exodifusión de hidrógeno para la estructura NIP se debe a que en la capa n de una estructura PIN se generan muchos defectos (dangling bonds) durante el light-soaking los cuales son puntos de alta absorción de hidrógeno durante el tratamiento térmico [128]. Adicionalmente, se ha observado que en el silicio amorfo hidrogenado dopado con boro (tipo p) el hidrógeno difunde más rápido [125]. Los cambios estructurales observados en ambas estructuras se deben a la cristalización inducida por la difusión de hidrógeno [108]. Estos cambios se observan mediante la evolución del Raman antes y después de light-soaking a causa de un reacomodo en la estructura. Los cambios estructurales se deben a la cristalización de la película posiblemente relacionada con un incremento de las interfases y de la densidad de los dangling bonds. Este cambio explica así la diferencia observada en el gap óptico por efecto del light-soaking.

12 Películas de pm-Si:H depositadas con precursor de diclorosilano

En esta sección se depositaron películas mediante PECVD utilizando una mezcla de gases de argón, hidrógeno y diclorosilano (SiH_2Cl_2). Principalmente se analizaron las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas de modo que se puedan comparar con las películas depositadas con silano. Se varió la relación de flujo de diclorosilano/hidrógeno ($R=[\text{SiH}_2\text{Cl}_2]/[\text{H}_2]$), la potencia (10, 25, 50, 100, 150 W) y se mantuvieron constantes la temperatura (200°C), la presión (250 mTorr) y el flujo de argón (50 sccm) para obtener una serie de muestras representativas de este gas precursor. Principalmente las propiedades ópticas y de transporte en estos materiales dependen fuertemente de las características estructurales y en específico el tamaño y densidad de los nanocristales.

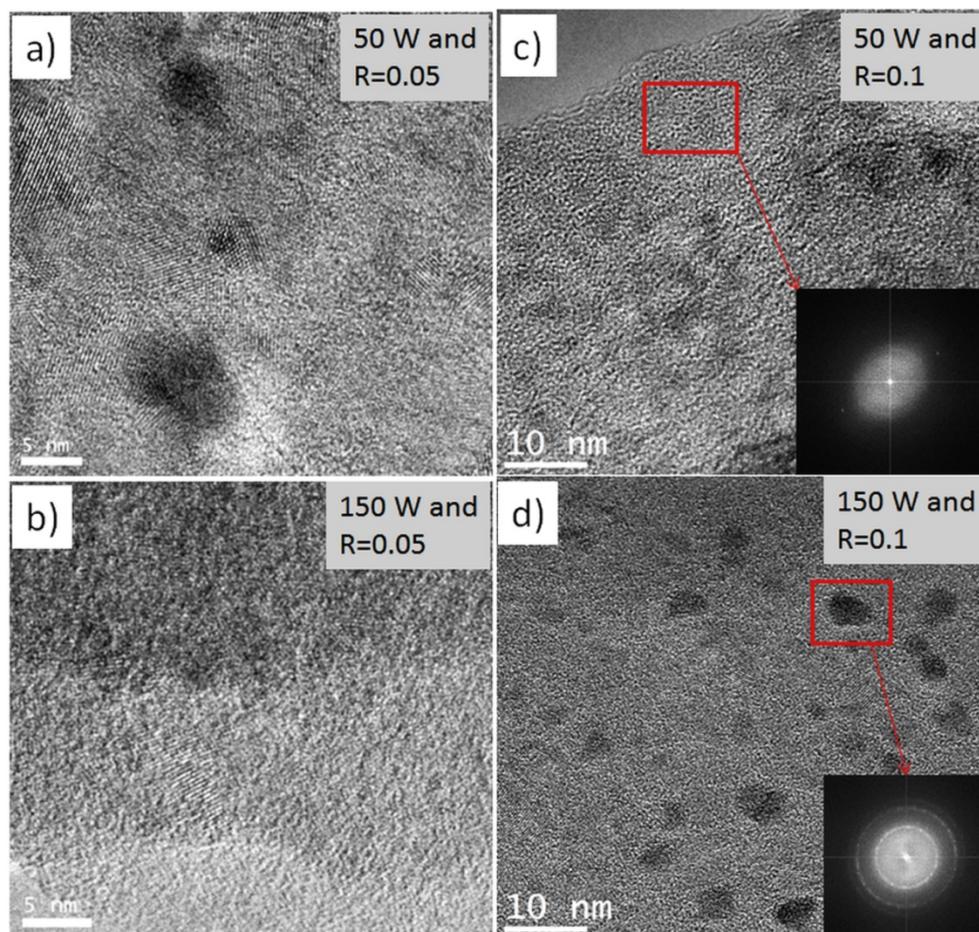


Figura 82. Imágenes HRTEM de las películas de pm-Si:H depositadas con a) 50 W y $R=0.05$, b) 50 W y $R=0.1$, c) 150 W y $R=0.05$ y d) 150 W y $R=0.1$. Además se muestran los patrones de difracción de las muestras depositadas con 50 W y 150 W para $R=0.1$.

Las imágenes de HRTEM en la figura 82 muestran el tamaño promedio y la densidad de los nanocristales en las películas depositadas con diferentes R y potencias. Las figuras 82a y 82c muestran que a menores potencias (50 W) la matriz es predominantemente amorfa con pequeñas regiones cristalinas. El incremento de la potencia RF incrementa la densidad de los nanocristales en las películas (figuras 82b y 82d).

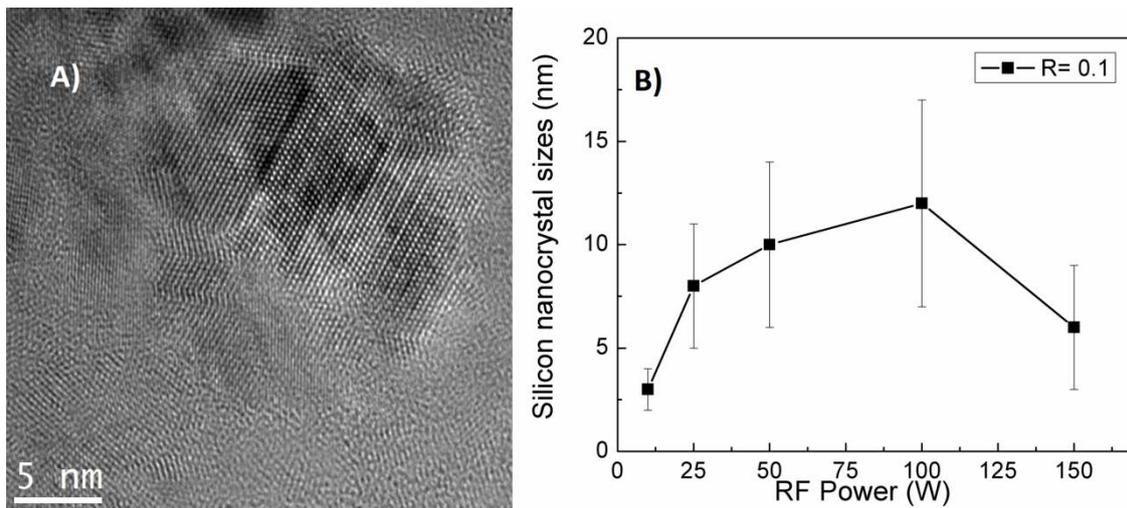


Figura 83. a) Imagen de HRTEM de la muestra depositada con 150 W y R=0.1 donde se muestra la fase amorfa y cristalina y b) el tamaño promedio de los nanocristales de silicio para R=0.1 en función de la potencia RF.

Por otro lado, al disminuir R y con las mismas potencias se incrementa el tamaño y la densidad de los cristales. Este cambio en la cristalinidad es más pronunciado para mayores potencias (figuras 82a y 82b). Estas imágenes de HRTEM evidencian que al regular la potencia de depósito y la tasa de flujos R se pueden obtener películas de pm-Si:H con muy diferentes microestructuras. Esto es, desde predominantemente amorfa con pequeños nanocristales hasta una película casi en su mayoría nanocristalina (figuras 82c y 82b, respectivamente). Adicionalmente, se muestra un patrón de difracción en las figuras 82c y 82d de manera que se pueda apreciar la variación de la fase cristalina en las películas en función de los parámetros de depósito. En el primer patrón de difracción se observan puntos dispersos y aleatorios indicando una fase principalmente amorfa en la región analizada. Sin embargo, para las muestras depositadas con mayores potencias se observan anillos relacionados a diferentes orientaciones cristalinas. La figura 83a presenta una imagen de HRTEM para la muestra depositada con 150 W y R=0.1 donde se observan claramente la fase amorfa y la cristalina. Esto último

es consistente con la definición del silicio polimorfo en nuestros materiales y también evidencia la existencia de los nanocristales. En la figura 83b se muestra la variación del tamaño de los nanocristales en función de la potencia para $R=0.1$. Se puede apreciar que el tamaño promedio de los nanocristales se encuentra entre 2.5 y 12 nm, siendo consistente con la definición del pm-Si:H. Además se puede observar un ligero incremento del tamaño de los nanocristales con el aumento de la potencia seguido de una disminución a 7 nm para la muestra depositada con 150 W. La tabla 17 muestra la variación de la fracción cristalina, el espesor y el gap óptico de las películas en función de los parámetros de depósito. Se puede observar que para las muestras con $R=0.1$ no existe una relación directa del espesor con la potencia mientras que para $R=0.05$ hay una tendencia creciente excepto para la muestra depositada con 100 W. Además la muestra depositada con $R=0.05$ y 100 W presenta un mínimo y la muestra depositada con $R=0.1$ y 150 W un máximo.

Tabla 17. Variación de la fracción cristalina, espesor y gap óptico de las muestras en función de los parámetros de depósito.

R	Potencia (W)	Fracción Cristalina (%)	Espesor (nm)	Eg (eV)
0.1	10	18 ± 0.73	370 ± 5	1.74 ± 0.02
	25	19 ± 0.78	325 ± 5	1.77 ± 0.02
	50	22 ± 0.90	250 ± 5	2.20 ± 0.02
	100	22 ± 0.89	305 ± 5	1.88 ± 0.02
	150	27 ± 1.11	550 ± 5	2.09 ± 0.02
0.05	10	13 ± 0.53	135 ± 5	1.65 ± 0.02
	25	27 ± 1.10	155 ± 5	2.03 ± 0.02
	50	25 ± 1.02	170 ± 5	1.92 ± 0.02
	100	12 ± 0.50	110 ± 5	1.82 ± 0.02
	150	54 ± 2.19	180 ± 5	1.86 ± 0.02

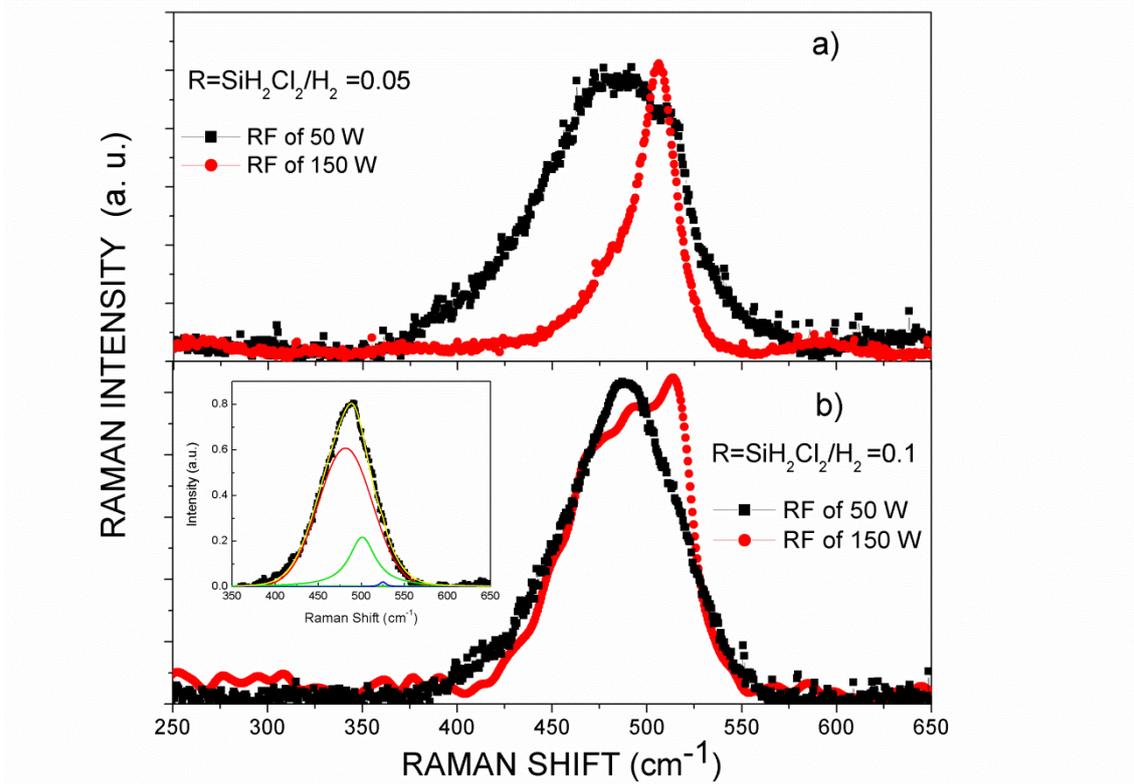


Figura 84. Espectro Raman de las películas de pm-si:H depositadas con a) $R=0.05$ y b) $R=0.1$ con diferentes potencias. Se muestra la deconvolución de un espectro Raman para la muestra depositada con $R=0.1$ y 50 W.

Se efectuaron mediciones de espectroscopia Raman para poder cuantificar las variaciones en la fracción cristalina de las películas. En la figura 84 se muestra un espectro Raman representativo de las películas depositadas con diferentes tasas de flujo y potencias. Para la muestra depositada con 50 W se puede observar que es predominantemente amorfa. Con el incremento de la potencia RF para ambas tasas de flujo se observa que se incrementa el pico alrededor de 520 cm^{-1} indicando que se vuelve más cristalino con el incremento de la potencia. Para la muestra depositada con 150 W y $R=0.05$ se presenta un pico alrededor de 507 cm^{-1} lo cual sugiere una contribución de los nanocristales al espectro. Todos estos resultados confirman las tendencias observadas por HRTEM y concuerdan con la definición de pm-Si:H.

Se realizó la deconvolución del espectro Raman de las muestras analizadas y se obtuvo la fracción cristalina. Se observaron importantes cambios en la fracción cristalina de 12% a 54% a medida que se varían los parámetros de depósito (tabla 17). La fracción cristalina se incrementa con el aumento de la potencia para $R=0.1$. Este incremento en la fracción cristalina viene de la mano con un incremento en el

tamaño de los nanocristales como se observa en la figura 83b. Esto es válido excepto para la muestra depositada a 150 W donde el tamaño de los nanocristales disminuye indicando que la densidad de los nanocristales aumenta. Para $R=0.05$ la fracción cristalina presenta un comportamiento no homogéneo con el incremento de la potencia. Al incrementar la potencia de 10 W a 25 W la fracción cristalina aumenta de 13% a 27% pero para potencias de 50 W y 100 W vuelve a disminuir a 12%. A 100 W muestra la menor cristalinidad mientras que a 150 W muestra la mayor cristalinidad de ambas tasas de flujo. Proponemos que existen cambios en la interacción del plasma con la superficie de crecimiento lo cual induce una cristalización durante el crecimiento. Esto puede estar relacionado a una combinación de regímenes de crecimiento y erosión al haber mayor cantidad de hidrógeno en el plasma durante el depósito [13]. Además, debido a que utilizamos diclorosilano como gas precursor, la química del cloro se ve afectada por los cambios en R y la potencia ocasionando el cambio observado en la fracción cristalina. En el sistema con diclorosilano, los radicales de diclorosilano SiH_xCl_y ($x+y<3$) llegan a la superficie de crecimiento y subsecuentemente el cloro y el hidrógeno reaccionan para obtener HCl y favorecer el depósito de las películas. Al incrementar la dilución de hidrógeno (menores R) se favorecen las interacciones entre hidrógeno atómico y enlaces Si-H y Si-Cl resultando en una mayor densidad de centros de nucleación y una mayor extracción de las especies cloradas de las películas. Esto ocasiona a su vez un incremento en el bombardeo iónico y un ataque de la superficie de depósito, comprometiendo así el crecimiento de la película [10]. Esta extracción del cloro involucra reacciones exotérmicas con el hidrógeno atómico que libera una cantidad de energía suficiente para inducir una cristalización local [14]. Por lo tanto hay dos fenómenos compitiendo simultáneamente: el bombardeo iónico y la cristalización local lo cual explica lo observado a menores R para la fracción cristalina y los espesores.

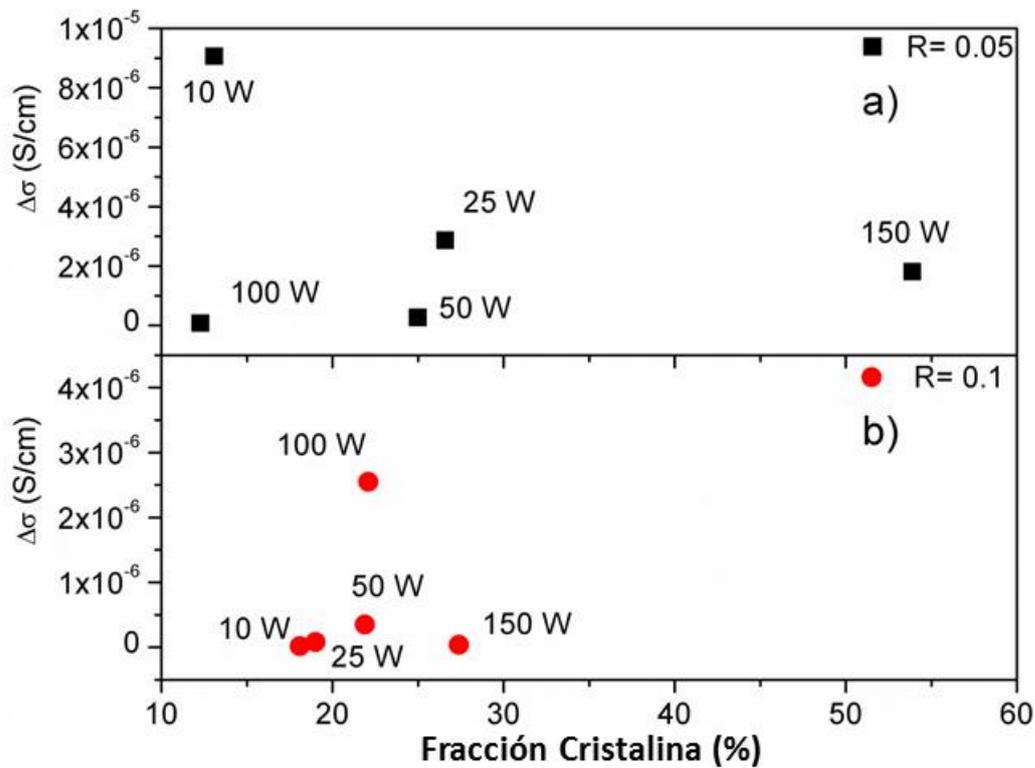


Figura 85. Fotoconductividad en función de la fracción cristalina de las muestra depositadas con a) $R=0.05$ y b) $R=0.1$ con diferentes potencias.

En la figura 85 se muestra la fotoconductividad de las películas depositadas con diferente R y potencias RF. Las muestras depositadas con menor R muestran grandes cambios en la fotoconductividad (figura 85a) y es destacable que hay hasta un orden de diferencia en la fotoconductividad de la muestra depositada a 10 W y la muestra depositada a 150 W. Sin embargo no existe una tendencia específica de la fotoconductividad en función de la fracción cristalina de las películas. Las propiedades de transporte también se ven influenciadas por el desorden estructural causado por el tamaño de los nanocristales, las fronteras de grano, la fase amorfa y los huecos [15]. Un incremento en el bombardeo atómico durante el plasma puede ocasionar una desorción de hidrógeno de la superficie de crecimiento inducido por los iones durante el crecimiento [13]. Este proceso afecta las propiedades optoelectrónicas de la matriz amorfa principalmente ocasionando un incremento en la densidad de dangling bonds en el material y a su vez un mayor desorden estructural y este efecto se ve reducido al incrementar R . En la figura 85b se muestra que la fotoconductividad tiene una menor variación en función de la

fracción cristalina comparada con las muestras depositadas con $R=0.5$. En la figura 86 se muestra la fotosensitividad en función de la fracción cristalina y se observa que estas películas pueden tener valores de sensibilidad de hasta 2.8×10^3 . Para menores R se observa que los valores de fotosensitividad pueden tener una diferencia de hasta un orden de magnitud mientras que para mayores R sólo se observa un ligero cambio en función de la fracción cristalina. Este resultado es derivado de las variaciones estructurales obtenidas para $R=0.05$. Para $R=0.1$ los valores de fotosensitividad son de un orden menor comparado con la mayoría de los valores obtenidos para $R=0.05$. Esto confirma que las variaciones en las propiedades electrónicas no pueden ser descritas solamente en función de la fracción cristalina.

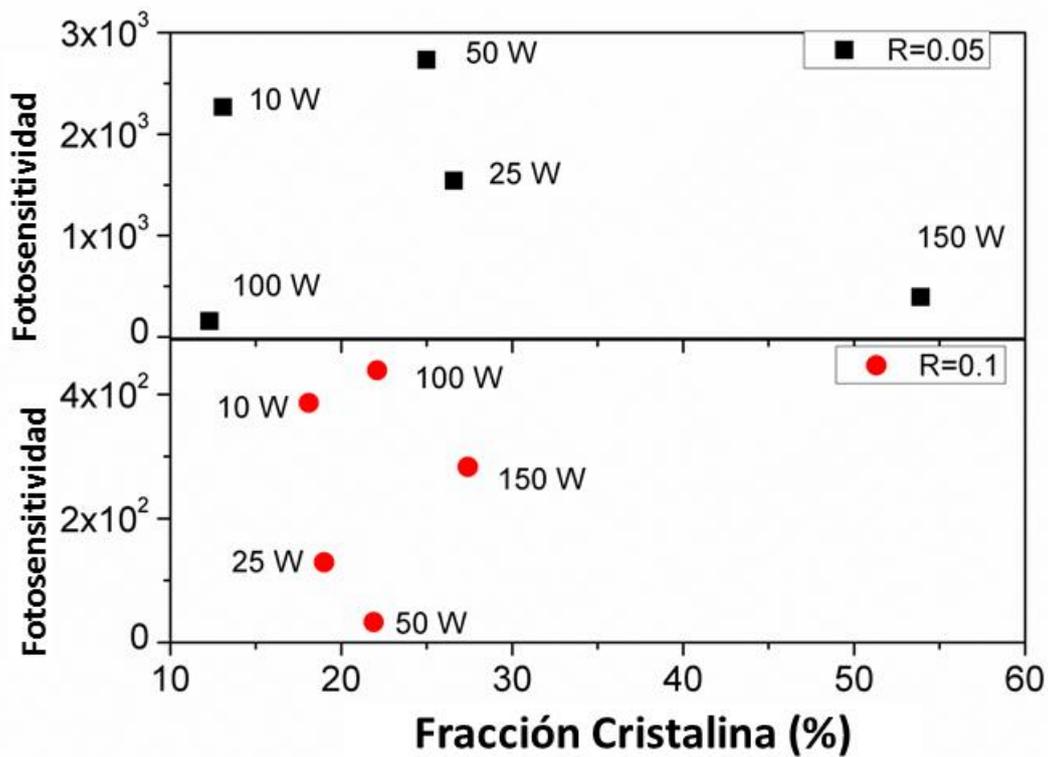


Figura 86. Fotosensitividad en función de la fracción cristalina de las muestras depositadas con a) $R=0.05$ y $R=0.1$ para diferentes potencias.

Se compararon las propiedades de absorción utilizando el coeficiente de absorción efectivo a una energía de fotones fija de 2.19 eV en función de la fracción cristalina (figura 87). El coeficiente de absorción efectivo disminuye a medida que se incrementa la fracción cristalina para ambas tasas de flujo. Además se puede

observar que estos valores se encuentran entre los valores de absorción del a-Si:H y el c-Si para esa energía ($8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ y $8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente). Para las muestras depositadas a menor R los valores de absorción son más cercanos a los del a-Si:H mientras que a mayores R los valores son más similares a los del c-Si. Estos resultados muestran que podemos obtener propiedades muy distintas de absorción en las películas de pm-Si:H dependiendo de los parámetros de depósito y puede ser controlada al variar la densidad y tamaño de los nanocristales. Los valores del gap óptico se obtuvieron utilizando el modelo de Tauc a partir de las medidas de UV-Vis (figura 87) y se presentan en la tabla 17. Se observa que los valores del gap óptico para ambas R se encuentran entre 1.65 eV y 2.2 eV sin una tendencia específica con la potencia. Se deben de tomar en cuenta otros efectos para explicar la tendencia del gap óptico como lo es el efecto de confinamiento cuántico.

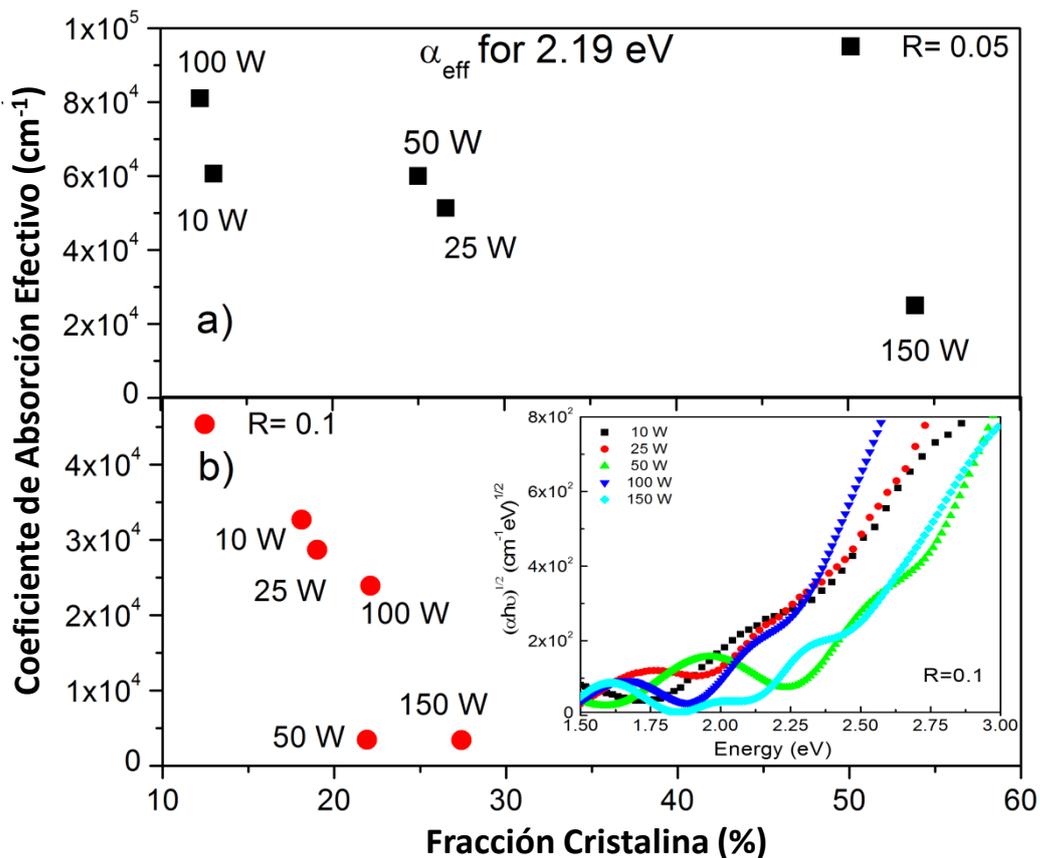


Figura 87. Coeficiente de absorción efectivo a 2.19 eV de las muestras de pm-Si:H depositadas con a) R=0.05 y b) R=0.1 con diferentes potencias. Además se muestra una grafica de Tauc representativa para R=0.1.

Se propone una película delgada intrínseca de silicio polimorfo con graduación del gap óptico para ser aplicada en una estructura de celda solar tipo p-i-n con base en las propiedades optoelectrónicas discutidas previamente. La película intrínseca propuesta se encuentra entre dos capas de a-Si:H una tipo p y otra tipo n de manera que se genere el campo eléctrico para la separación del par electrón-hueco y su conducción hacia los contactos. El dispositivo es iluminado a través del vidrio y los fotones deben de atravesar el TCO (óxido conductor transparente) y el emisor para poder llegar y ser absorbidos en la película propuesta de pm-Si:H. Este material está formado por una película depositada a 150 W y $R=0.1$ con el mayor gap óptico debajo del emisor debido a que se busca la absorción de fotones de alta energía. En la película de en medio se seleccionó la muestra depositada con 150 W y $R=0.05$ la cual presenta la mayor fracción cristalina y un menor gap óptico que la capa anterior. Finalmente para la capa posterior y siendo la principal de absorción se seleccionó la película depositada con 10 W y $R=0.05$ porque presenta las mayores propiedades de absorción, mayor fotoconductividad y menor gap óptico. Este diseño propuesto mejora las propiedades de absorción de una estructura convencional tipo p-i-n y debería de incrementar la eficiencia de conversión de los dispositivos fotovoltaicos. Esto se debe a una selección óptima de la fracción cristalina que conlleva una absorción controlada en diferentes regiones. Así se genera una mayor probabilidad de colección de portadores de carga y se incrementa la eficiencia cuántica interna de una celda solar. Adicionalmente esta película delgada intrínseca de silicio polimorfo con graduación del gap óptico tiene la ventaja de que las diferentes capas se pueden obtener solamente variando los parámetros de depósito en el PECVD en un proceso sin romper vacío.

CONCLUSIONES

ANÁLISIS GENERAL	132
CONCLUSIONES	135
REFERENCIAS	137

13 Análisis general

Es importante destacar que el hidrógeno juega un papel determinante en las películas de pm-Si:H lo cual afecta fuertemente su desempeño en las aplicaciones de dispositivos fotovoltaicos o incluso en otras aplicaciones electrónicas. Esto se debe a la forma en la que el hidrógeno se encuentra enlazado en este tipo de materiales, es decir su configuración y entorno, afecta las propiedades optoelectrónicas de los mismos. A medida que se variaron los parámetros de depósito en el PECVD se obtuvieron diferentes formas de incorporación del hidrógeno y como consecuencia la morfología y estructura de las películas se vio afectada. En el presente trabajo se varió la potencia, la temperatura, la presión y el flujo de silano en el proceso de depósito. Esta variación en la incorporación de hidrógeno afecta la estabilidad de la película cuando es expuesta a luz o temperatura generando una exodifusión de hidrógeno ya sea a bajas temperaturas o altas temperaturas. Para que el hidrógeno pueda efusionar de las películas es necesario que exista un mecanismo de activación y posteriormente una difusión a través del material. Se han propuesto varios modelos de difusión que pueden ser a través de las microburbujas de hidrógeno o mediante el intercambio de enlaces de Si-H ya sea con dangling bonds o con otros enlaces Si-H. Mediante diversas técnicas como los son, AFM, Raman, elipsometría y exodifusión fue posible caracterizar las propiedades estructurales de las películas de pm-Si:H. La elipsometría espectroscópica es una técnica que nos permitió obtener de una forma más precisa los espesores y las propiedades ópticas y estructurales de las películas de pm-Si:H. Al variar los parámetros de depósito fue posible obtener fracciones cristalinas en las películas de pm-Si:H entre 7.8% y 26.2%. Por otro lado, se estableció que los parámetros de depósito afectan la incorporación de los radicales en la superficie de crecimiento y la formación de los nanocristales en el plasma así como su incorporación. Se obtuvieron muy diferentes morfologías superficiales con la variación de los parámetros de depósito, desde pequeños clústers superficiales con pequeñas alturas hasta de gran tamaño con grandes alturas. Todo esto es consecuencia de la interacción del hidrógeno con la superficie de depósito. Las propiedades ópticas se relacionan directamente con el contenido de hidrógeno en

las películas, adicionado a si éste se encuentra débilmente o fuertemente enlazado. Esto último se observó principalmente en las propiedades ópticas como son el gap óptico, el coeficiente de absorción, el índice de refracción y el coeficiente de extinción. Las medidas de RBS y ERDA permitieron cuantificar el contenido de hidrógeno en las películas de pm-Si:H y realizar perfiles de concentración en profundidad relacionándolo con el efecto de los parámetros de depósito. La técnica de exodifusión nos permitió identificar la cantidad de hidrógeno que logra efusionar, el entorno de donde está efusionando y la configuración o naturaleza del enlace. Se observó que con los parámetros de depósito hay una variación importante en la forma en la que se incorpora el hidrógeno en las películas y subsecuentemente la forma del espectro de exodifusión. La existencia de los nanocristales en la matriz de pm-Si:H afecta el comportamiento de difusión del hidrógeno así como también la cantidad del hidrógeno que efusiona. La densidad atómica de hidrógeno medida fue de 2×10^{22} átomos/cm³ que es un valor dentro del intervalo en el que se encuentran las películas de a-Si:H. Incrementando la temperatura de depósito se obtuvo un material más ordenado compacto y con menos burbujas. Además se observó que el tamaño de los clústers superficiales y sus alturas disminuyen con la temperatura obteniendo películas con menor rugosidad. El total de hidrógeno que logra efusionar disminuyó conforme la temperatura de depósito aumenta y es preferentemente de tipo fuertemente enlazado. Esto último generó un cambio en la forma en la que los nanocristales se incorporan en la película así como su entorno. El hidrógeno que pasiva la superficie de los nanocristales es capaz de romper su enlace durante el depósito y difundirse en la matriz amorfa pasivando la película de pm-Si:H de mejor forma. Este efecto se observó para temperaturas de depósito por encima de 210°C donde se observa principalmente hidrógeno fuertemente enlazado como consecuencia de lo anterior y se generan películas más estables. Se observó una disminución del gap óptico con el incremento de la temperatura de depósito y cambios en el coeficiente de absorción. La variación en el flujo de silano generó cambios en las propiedades ópticas y estructurales en las películas de pm-Si:H. Se observó un incremento en la tasa de depósito con el incremento del flujo de silano relacionado con la mayor disponibilidad de especies disociadas en la superficie de depósito. Al incrementar el flujo de silano se obtuvieron películas más ordenadas, menos

compactas y con una alta rugosidad que presentan clústers superficiales más grandes. El contenido de hidrógeno en la películas de pm-Si:H se incrementó debido a un aumento en la tasa de depósito en función del flujo de silano. Además se observa que la fracción cristalina está estrechamente relacionada con el flujo de silano y disminuye conforme éste aumenta.

Se desarrollaron estructuras tipo PIN y NIP con el propósito de entender el comportamiento del hidrógeno ante la exposición de luz de un dispositivo fotovoltaico. Se observaron cambios en las propiedades estructurales y optoelectrónicas por efecto de la exposición a la luz en las estructuras estudiadas. Se realizaron medidas de exodifusión en las estructuras multicapas con el fin de conocer los mecanismos involucrados en la difusión de hidrógeno durante el light-soaking. Se compararon ambas estructuras con el propósito de conocer qué estructura es más estable ante la exposición a la luz. Además se observaron por Raman principalmente cambios estructurales por efecto del tratamiento térmico. Se planteó que el hidrógeno en las estructuras de pm-Si:H difunde de la capa inferior a la capa superior y posteriormente efusiona. Se demostró que el proceso de difusión de hidrógeno depende del tipo de estructura ya sea PIN o NIP. El hidrógeno débilmente enlazado migra a posiciones donde es fuertemente enlazado durante la difusión por efecto de la luz. En la estructura tipo PIN se genera una barrera de difusión debida a los defectos que es pasivada posteriormente por el hidrógeno que trata de efusionar durante el tratamiento térmico del experimento de exodifusión. La capa tipo n de la estructura tipo PIN se daña por el light-soaking generando así una gran cantidad de dangling bonds, los cuales son posiciones de atrapamiento para el hidrógeno en el proceso de difusión durante el tratamiento térmico. El proceso de light-soaking generó un incremento en la cantidad de hidrógeno que efusiona de ambas estructuras y es más pronunciado en la estructura tipo NIP. Los resultados obtenidos permitieron el diseño de una película delgada intrínseca de silicio polimorfo con graduación del gap óptico para ser aplicada en una estructura de celda solar tipo PIN. La estructura fotovoltaica se propuso con base en las propiedades optoelectrónicas de las películas de pm-Si:H. Una ventaja de este tipo de estructura es que consiste en el mismo tipo de aleación de silicio y que las diferentes capas se pueden obtener variando los parámetros de depósito durante el mismo proceso de depósito.

14 Conclusiones

- Se depositaron diferentes series de muestras de pm-Si:H mediante PECVD variando los parámetros de depósito como los son la potencia, la temperatura, la presión y el flujo de silano con el propósito de estudiar los cambios en la microestructura y su relación con el hidrógeno presente en las películas.
- El hidrógeno en este tipo de materiales, presenta un papel importante en las propiedades optoelectrónicas.
- Se depositaron estructuras multicapas para conocer el comportamiento del hidrógeno y su difusión durante la exposición a la luz
- Se utilizaron diferentes técnicas de caracterización para obtener las propiedades estructurales y optoelectrónicas de películas de pm-Si:H relacionándolas con los cambios en los parámetros de depósito.
- Además, se observó que con el cambio de los parámetros de depósito varió principalmente la morfología y la forma en la que el hidrógeno se encuentra enlazado, así como la cantidad total de hidrógeno presente en la películas.
- Se utilizó la técnica de exodifusión para comprender y estudiar la influencia del hidrógeno al momento del depósito con las propiedades obtenidas.
- La técnica de exodifusión nos permitió identificar la forma en la que el hidrógeno se incorpora en las películas de pm-Si:H en el depósito así como también su configuración y estabilidad.
- El hidrógeno débilmente enlazado migra a posiciones donde es fuertemente enlazado durante la difusión por efecto de la luz
- En las películas de pm-Si:H el proceso de difusión de hidrógeno hasta su efusión es diferente al que presentan las películas de a-Si:H e incluso resulta ser más complejo debido a la presencia de los nanocristales de silicio.
- Al variar los parámetros de depósito se varió el contenido de hidrógeno en las películas lo cual se pudo analizar mediante las técnicas de infrarrojo, ERDA y exodifusión.
- Se observaron cambios en las propiedades estructurales y optoelectrónicas por efecto de la exposición a la luz en las estructuras

- el hidrógeno en las estructuras de pm-Si:H difunde de la capa inferior a la capa superior y posteriormente efusiona
- Se demostró que el proceso de difusión de hidrógeno depende del tipo de estructura ya sea PIN o NIP, al observar los cambios en la exodifusión.
- Se presentaron cambios en las propiedades ópticas y estructurales de las películas por efecto del tratamiento térmico.
- La capa tipo n de la estructura tipo PIN se daña por el light-soaking generando así una gran cantidad de dangling bonds, los cuales son posiciones de atrapamiento para el hidrógeno en el proceso de difusión durante el tratamiento térmico
- El proceso de light-soaking genera un incremento en la cantidad de hidrógeno que efusiona de ambas estructuras.
- Se observó que principalmente las películas de pm-Si:H crecidas con diclorosilano presentan fracciones cristalinas más grandes que las que presentan las muestras depositadas con silano, siendo que podemos obtener similares X_c a menores temperaturas de depósito debido a las reacciones superficiales a causa de las especies cloradas.

15 Referencias

- [1] U. Kroll, C. Bucher, S. Benagli, I. Schönbächler, J. Meier, A. Shah, J. Ballutaud, A. Howling, Ch. Hollenstein, A. Büchel, M. Poppeller, *Thin Solid Films* 451-452, 525-530 (2004).
- [2] M. I. Kabir, S. A. Shahahmadi, V. Lim, S. Zaidi, K. Sopian, N. Amin, *International Journal of Photoenergy* 2012 (2012).
- [3] D. L. Staebler, and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* 31, 292-294 (1977).
- [4] K. H. Kim, E. V. Johnson, and P. Roca i Cabarrocas, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 105, 208-212 (2012).
- [5] D. E. Carlson, and K. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* 69, 1447-1449 (1996).
- [6] G. Santana, A. Morales-Acevedo, A. Martel and L. Hernandez, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 62, 4, 369-378 (2000).
- [7] G. Santana and A. Morales-Acevedo, *Modern Physics Letters B* 15, 601 (2001).
- [8] G. Santana and A. Morales-Acevedo, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 60, 2, 135-142 (2000).
- [9] B. Yan, G. Yue, L. Sivec, J. Yang, S. Guha, and C. S. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 99, 113512 (2011).
- [10] S. Kim, J. W. Chung, H. Lee, J. Park, Y. Heo, and H. M. Lee, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 119, 26-35 (2013).
- [11] <http://www.greentechmedia.com/research/list/category/solar>.
- [12] <http://cleantechnica.com/2014/04/13/world-solar-power-capacity-increased-35-2013-charts/>.
- [13] <http://www.azocleantech.com/news.aspx?newsID=280&lang=es>.
- [14] P. Roca i Cabarrocas, A. Fontcuberta, S. Lebib, and Y. Poissant, *Pure Appl. Chem.* 74, 359-367 (2002).
- [15] P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids* 266-269, 31-37 (2000).
- [16] K. H. Kim, E. V. Johnson, A. Abramov, and P. Roca i Cabarrocas, *Eur. Phys. J. PV* 3, 30301 (2012).
- [17] P. Roca i Cabarrocas, A. Fontcuberta, and Y. Poissant, *Thin Solid Films* 403, 39-46 (2002).
- [18] R. Butte, R. Meaudre, M. Meaudre, S. Vignoli, C. Longeaud, J. P. Kleider, and P. Roca i Cabarrocas, *Philos. Magazine B* 79, 1079 (1999).
- [19] M. Meaudre, R. Meaudre, R. Butte, S. Vignoli, C. Longeaud, J. P. Kleider, and P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* 86, 946 (1999).
- [20] P. Roca i Cabarrocas, N. Chaabane, A. V. Kharchenko, and S. Tchakarov, *Plasma Phys. Control. F.* 46, B235-B243 (2004).
- [21] Y. He, D.; Wang, J. Y.; Mittemeijer, *Journal of Applied Physics* 97, 9, 5 (2005).
- [22] N. A. Melosh, Akram Boukai, F. Diana, B. Gerardot, A. Badolato, P. M. Petroff, and J. R. Heath, *Science* 300, 112 (2003).
- [23] Kalinin, D. Bonnell, T. Alvarez, X. Lei, Z. Hu, J. Ferris, Q. Zhang, and S. Dunn, *Nano Letters* 2, 589 (2002).
- [24] Y. Mori, K. Yoshii, K. Yasutake, H. Kakiuchi, H. Ohmi, K. Wada, *Thin Solid Films* 444, 138 (2003).
- [25] Y. Mori, H. Kakiuchi, K. Yoshii, K. Yasutake, H. Ohmi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, 3057 (2003).
- [26] I. Chaudhuri, S. Sertl, Z. Hajnal, M. Dellnitz, Th. Frauenheim, *Applied Surface Science* (2004).
- [27] 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, A. Oliver, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9, 2902-2909 (2009).
- [28] Chunhai Ji, Wayne A. Anderson, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 85, 313-320 (2005).
- [29] F. Kail, S. Fella, A. Abramov, A. Hadjadj, and P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids* 352, 1083-1086 (2006).
- [30] S. Lebib, and P. Roca i Cabarrocas, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 26, 17-27 (2004).
- [31] Leon Hamui Balas, tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, enero 2011.
- [32] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, *Solid State Commun.* 39, 625-629 (1981).

- [33] A. Fontcuberta, H. Hofmeister, and P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids* 299-302, 284-289 (2002).
- [34] N. Chaâbane, V. Suendo, H. Vach, and P. Roca i Cabarrocas, *Appl. Phys. Lett.* 88, 203111 (2006).
- [35] J. Meier, R. Fluckiger, H. Keppner, A. Shah, *Appl. Phys. Lett.* 65, 860 (1994).
- [36] A. Remolina, B.M. Monroy, M.F. García-Sánchez, A. Ponce, M. Bizarro, J.C. Alonso, A. Ortiz, G. Santana, *Nanotechnology* 20, 245604 (2009).
- [37] H.M Cheong, S.H. Lee, B.P. Nelson, A. Mascarenhas, S. Deb, *Appl.Phys. Lett.* 77, 2686 (2000).
- [38] R.A. Street, J. Kakalios and T.M. Hayes. *Phys. Rev. B*34, 3030 (1986).
- [39]W. Beyer and H. Wagner, *Amorphous Silicon Technology - 1994*, ed. E.A. Schiff, M. Hack, A. Madan. M.Powell and A. Matsuda (Materials Research Society, Pittsburgh. PA, 323 (1994).
- [40] <http://pveducation.org/pvcdrom/pn-junction/absorption-coefficient>.
- [41] W. Beyer, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* 78, 235-267 (2003).
- [42] W. Beyer and H. Wagner, *Amorphous Silicon Technology - 1994*, ed. E.A. Schiff, M. Hack, A. Madan. M.Powell and A. Matsuda (Materials Research Society, Pittsburgh. PA, (1994) p. 323.
- [43] A.H. Mahan, W. Beyer, B.L. Williamson, *Philos. Mag. Lett.* 80, 647 (2000).
- [44] S. Lebib, P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* 97, 104334 (2005).
- [45] D.E. Carlson and C.W. Magee. *Appl. Phys. Lett.* 33, 81 (1978).
- [46] R.A. Street, *Physica B* 170, 69 (1991).
- [47]G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz and J. C. Alonso, *Journal Non-Crystalline Solid*, 351, 922-928 (2005).
- [48]J. Fandiño, G. Santana, L. Rodríguez-Fernandez, J.C. Cheang-Wong, A. Ortiz and J.C. Alonso, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 23, 2, 248-255 (2005).
- [49]G. Santana, O. de Melo, J. Aguilar- Hernández, B. M. Monroy, J. Fandiño, F. Cruz, A. Ortiz, J. C. Alonso. *Physics Status Solidi (c)* 10, 3698-3701 (2005).
- [50]B. M. Monroy, G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz, and J. C. Alonso, *J. Nanosci. and Nanotech.* 6, 3752-3755 (2006).
- [51]G. Santana, B. M. Monroy, J. Aguilar-Hernández, E. Hoyos, J. Fandiño, A. Ortiz, G. Contreras-Puentes, F. Cruz-Gandarilla, L. Huertas and J. C. Alonso. *Applied Physics Letters* 88, 1916 (2006).
- [52] S. Mukhopadhyay, R. Goswami, S. Ray, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 674-679 (2009).
- [53] P. Roca i Cabarrocas, A. Fontcuberta i Morral, Y. Poissant, *Thin solid films* 403-404, 39-46 (2002).
- [54] Aduljay Remolina, tesis de doctorado Universidad Nacional Autónoma de México, mayo 2011.
- [55] <http://www.nrel.gov/docs/fy14osti/62558.pdf>
- [56] M. Takai, T. Nishimoto, M. Kondo, A. Matsuda, *Sci. Technol. Adv. Mater* 2, 495 (2001).
- [57] P. Roca i Cabarrocas, T. Nguyen-Tran, Y. Djeridane, A. Abramov, E. V. Johnson, and G. Patriarche, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 2258 (2007).
- [58] P. Roca i Cabarrocas, Y. Djeridane, T. Nguyen-Tran, E. V. Johnson, A. Abramov, and Q. Zhang, *Plasma Phys. Control. F.* 50, 124037 (2008).
- [59] R. C. Ross and J. Jaklik, *J. Appl. Phys.* 55, 3785 (1984).
- [60] A. Matsuda, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 365 (1998).
- [61] G. Turban, Y. Catherine, and B. Grolleau, *Thin Solid Films* 60, 147 (1979).
- [62] B. Dr_ evillon, J. Perrin, J. M. Siefert, J. Huc, A. Lloret, G. de Rosny, and J. P. M. Schmitt, *Appl. Phys. Lett.* 42, 801 (1983).
- [63] R. A. Street, J. C. Knights, and D. K. Biegelsen, *Phys. Rev. B* 19, 3027 (1978).
- [64] K. M. H. Maessen, M. J. M. Pruppers, J. Bezemer, F. H. P. M. Habraken, and W. F. van der Weg, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 95, 201 (1987).
- [65] P. Sichanugrist, M. Konagai, and K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 25, 440 (1986).
- [66] P. Chaudhuri, S. Ray, and A. K. Barua, *Thin Solid Films* 113, 261 (1984).
- [67] J. Shirafuji, S. Nagata, and M. Kuwagaki, *J. Appl. Phys.* 58, 3661 (1985).
- [68] S. Okamoto, Y. Hishikawa, and S. Tsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, 26 (1996).

- [69] P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, S. N. Sharma, G. Viera, E. Bertran, and J. Costa, *J. Non-Cryst. Solids* 227-230, 871 (1998).
- [70] C. Longeaud, J. P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, R. Meaudre, and M. Meaudre, *J. Non-Cryst. Solids* 227-230, 96 (1998).
- [71] J. C. Knights, *Jpn. J. Appl. Phys.* 18, 101 (1979).
- [72] D.L. Staebler, C.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* 31 (1977) 292.
- [73] D. Adler, *J. Phys.* 42, C4-3 (1981).
- [74] M. Stutzmann, W.B. Jackson, C.C. Tsai, *Phys. Rev. B* 32, 23 (1985).
- [75] M.H. Branz, *Solid State Commun.* 105, 387 (1989).
- [76] H.M. Branz, *Phys. Rev. B* 59, 5498 (1999).
- [77] W.B. Jackson, S.B. Zhang, *World Scientific* 3, 63 (1990).
- [78] P. Santos, N.M. Jonhson, R.A. Street, *Phys. Rev. Lett.* 67, 2686 (1991).
- [79] S. Yamasaki, U.K. Das, T. Yasuda, *Journal of Non-Cryst. Solids* 299-302, 185-190 (2002).
- [80] W. Beyer, *Semiconductors Semimetals* 61, 165 (1999).
- [81] D.E. Carlson, C.W. Magee, *Appl. Phys. Lett.* 33, 81 (1978).
- [82] W.B. Jackson, C.C. Tsai, *Phys. Rev. B* 45, 6564 (1992).
- [83] W. Beyer, U. Zastrow, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 420, 497 (1996).
- [84] R.A. Street, C.C. Tsai, J. Kakalios, W.B. Jackson, *Philos.Mag.* 56, 305 (1987).
- [85] S. Yamasaki, J. Isoya, *J. Non-Cryst. Solids* 164-166, 169 (1993).
- [86] N. Nickel, K. Brendel, *Phys. Rev. Lett.* 37, 1020 (1988).
- [87] W. Beyer, H. Wagner, Yu. L. Khait, R. Weil, and R. Beserman, *Physical Review B*, 42, 900 (1990).
- [88] C. G. V. de Walle and N. H. Nickel, *Physical Review B* 51, 4, 2636-2639 (1995).
- [89] C. G. V. deWalle and R. A. Street, *Physical Review B*, 51, 16, 10615-10618 (1995).
- [90] C. G. V. deWalle, *Journal of Non-Cryst. Solids*, 227-230, 111-119 (1998).
- [91] W. Beyer, U. Zastrow, *Journal of Non-Cryst. Solids* 227-230, 880-884 (1998).
- [92] J.K. Rath, R.E.I. Schropp, W. Beyer *Journal of Non-Cryst. Solids* 266-269, 190-194 (2000).
- [93] W. Beyer, U. Zastrow, *Journal of Non-Cryst. Solids* 266-269, 206-210 (2000).
- [94] C. Kisielowski-Kemmerich and W. Beyer, *J. Appl. Phys.* 66, 552-558 (1989).
- [95] A. Saad, O.I. Velichko, Y.P. Shaman, A.V. Mazanik, A.K. Fedotov, V.V. Fedotova, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 253, 118-121 (2006).
- [96] P.V. Santos, W.B. Jackson, *Phys. Rev. B* 46, 4595-4606 (1992).
- [97] D. Smeets, B.C. Johnson, J.C. McCallum, C.M. Comrie, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 269, 2657-2661 (2011).
- [98] B.C. Johnson, J.C. McCallum, A.J. Atanacio, K.E. Prince, *Appl. Phys. Lett.* 95, 101911 (2009).
- [99] S. Baek, S.M. Iftiqar, J. Jang, S. Lee, M. Kim, J. Jung, H. Park, J. Park, Y. Kim, C. Shin, Y.J. Lee, J. Yi, *Applied Surface Science* 260, 17-22 (2012).
- [100] W. Beyer, *J. Non-Cryst. Solids* 198-200, 40 (1996).
- [101] W. Beyer, R. Carius, M. Lejeune, J. Meuller, B. Rech, U. Zastrow, *J. Non-Cryst. Solids* 338-340, 147-150 (2004).
- [102] P.C.P. Bronsveld, H.J. van der Wagt, J.K. Rath, R.E.I. Schropp, W. Beyer, *Thin Solid Films* 515, 7495-7498 (2007).
- [103] C. Longeaud, D. Roy, and O. Saadane, *Phys. Rev. B*, 65, 085206 (2002).
- [104] K. Takeda, H. Hikita, Y. Kimura, H. Yokomichi, M. Yamaguchi and K. Morigaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, 991 (1997).
- [105] H. Aguas *J. Non-Cryst. Solids* 338-340, 183-187 (2009)
- [106] P. Roca i Cabarrocas, J. B. Chevrier, J. Huc, A. Lloret, J. Y. Parey, and J. P. M. Schmith, *J. Vac. Sci. Technol.* 9, 2331 (1991).
- [107] W. Beyer J., Herion, H. Wagner and U. Zastrow. *Philos. Mag.* B63, 269 (1991).
- [107] C. Goncalves, S. Charvet, A. Zeinert, M. Clin, and K. Zellama, *Thin solid Films* 403-404, 91-96 (2002).
- [108] S. Vepreck, F. A. Sarott, and Z. Iqbal, *Phys. Rev. B* 36, 3344 (1987).
- [109] I. H. Campbell, P. M. Fauchet, *Solid State Commun.* 58, 739 (1986).
- [110] A. Fontcuberta, P. Roca i Cabarrocas, and C. Clerc, *Phys. Rev. B* 69, 125307 (2004).

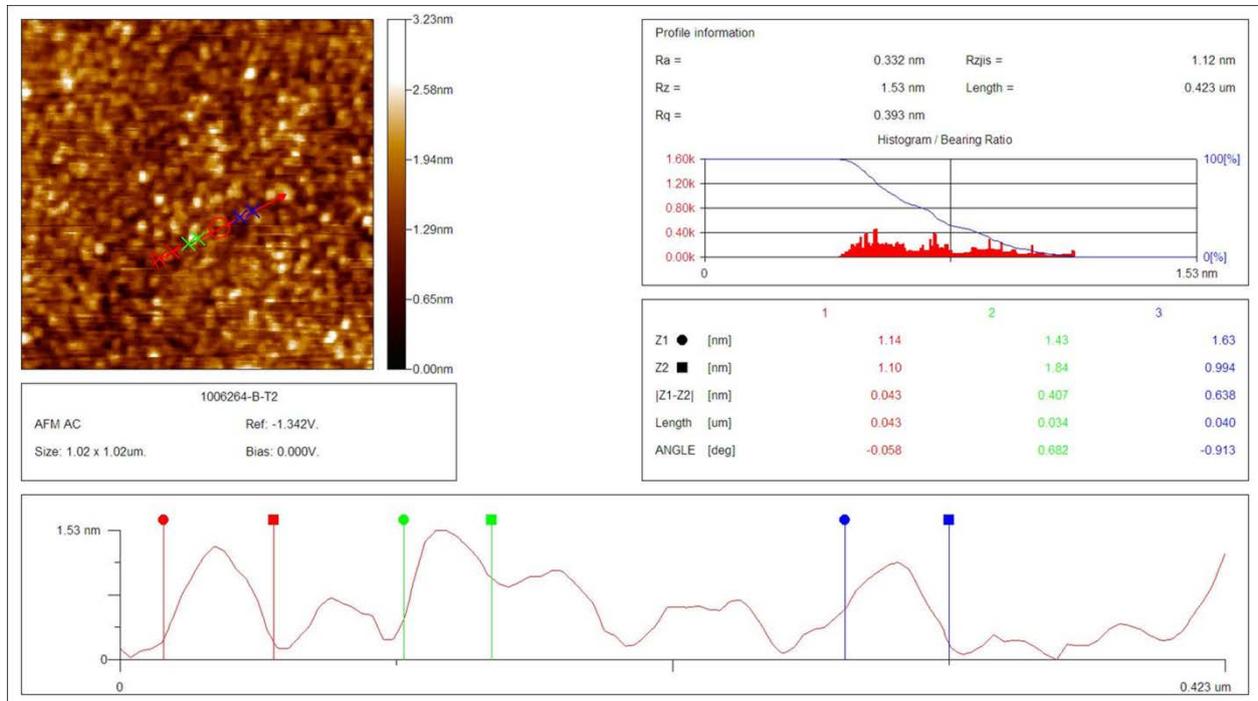
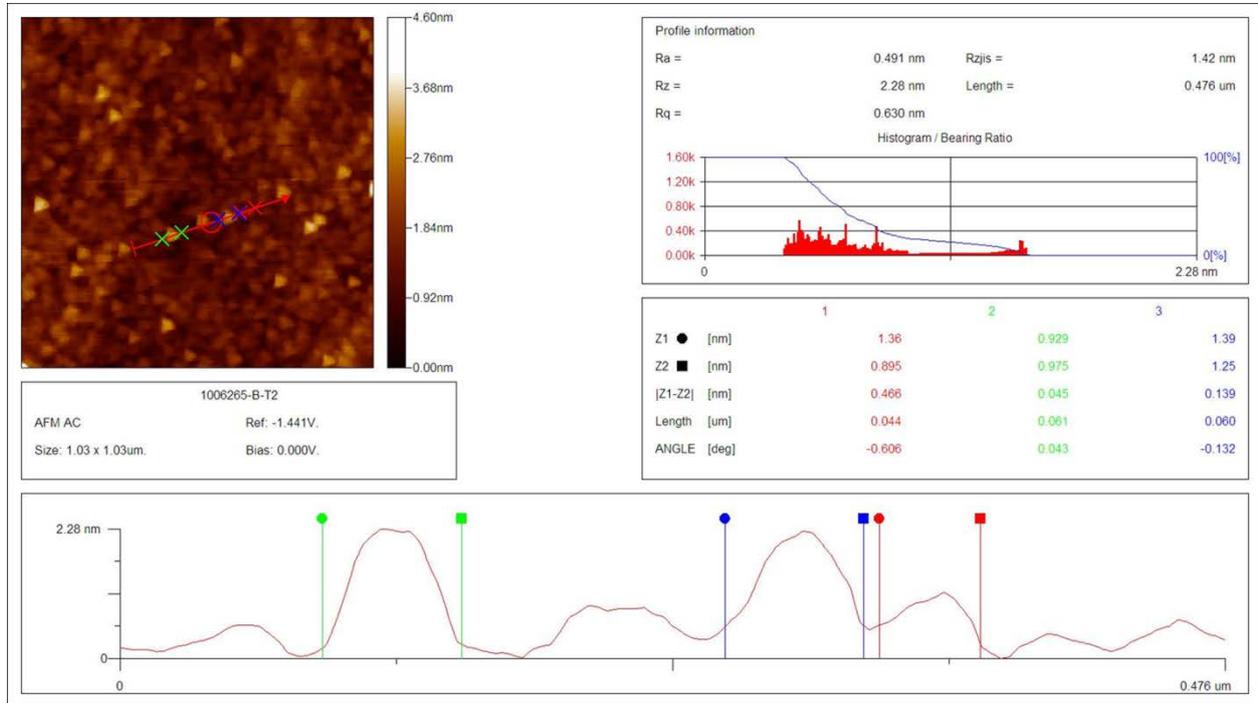
- [111] Betsabeé Marel Monroy Peláez, tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- [112] K. V. Shalimova, Física de los semiconductores. Ed MIR 1975.
- [113] D. L. Woodard J. Tauc. Phys. Rev. B Vol 5, 8 (1972).
- [114] H. Aguas, L. Raniero, L. Pereira, A. S. Viana, E. Fortunato, and R. Martins, J. Non-Cryst. Solids 338-340, 183-187 (2004).
- [115] M. Dürr, and U. Höfer, Prog. Surf. Sci. 88, 61-101 (2013).
- [116] E. Amanatides, and D. Mataras, Surf. Coat. Tech. 205, 178-181 (2011).
- [117] R. W. Collins, and J. M. Cavese, J. Non-Cryst. Solids 97-98, 269-272 (1987).
- [118] P. Roca i Cabarrocas, R. Cariou, and M. Labrune, J. Non-Cryst. Solids 358, 2000-2003 (2012).
- [119] N. Bernhard, G. H. Bauer, and W. H. Bloss, prog. photovolt: Res. Appl. 3, 149-176 (1995).
- [120] D. Senouci, R. Baghdad, A. Belfedal, L. Chahed, X. Portier, S. Charvet, K. H. Kim, P. Roca i Cabarrocas, and K. Zellama, Thin Solid Films 522, 186-192 (2012).
- [121] Y. Xu, X. Liao, G. Kong, X. Zeng, Z. Hu, H. Diao, and S. Zhang, J. Cryst. Growth 256, 27-32 (2003).
- [122] B.L. Sopori, X. Deng, J.P. Benner, A. Rohatgi, P. Sana, S.K. Estreicher, Y.K. Park, M.A. Roberson, Solar Energy Mater. Sol. Cells 41-42, 159-169 (1996).
- [123] M.S. Aida, F. Youlan, N. Touafek, D. Nebti, A. Benzagoutta, Materials Chemistry and Physics 74, 251-257 (2002).
- [124] N. Pham, A. Hadjadj, P. Roca i Cabarrocas, O. Jbara, F. Kail, Thin Solid Films 517, 6225-6229 (2009).
- [125] F. Kail, A. Hadjadj, P. Roca i Cabarrocas, Thin Solid Films 487, 126-131 (2005).
- [126] P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, Thin Solid Films 337, 23-26 (1999).
- [127] R. Butté, S. Vignoli, M. Meaudre, R. Meaudre, O. Marty, L. Saviot, P. Roca i Cabarrocas, J. Non-Cryst. Solids, 266-269, 263-268 (2000).
- [128] D.C. Bobela, H.M. Branz, P. Stradins, Applied Physics Letters, 98, 201908 (2011).
- [129] Y. Xu, X. Liao, G. Kong, X. Zeng, Z. Hu, H. Diao, and S. Zhang, J. Cryst. Growth 256, 27-32 (2003).
- [130] M. Netrvalová, M. Fischer, J. Mullerová, M. Zeman, P. Šutta, Advanced Semiconductor Devices & Microsystems (ASDAM), 2010 8th International Conference proceedings, 329, 25-27 (2010).
- [131] J.C. van den Heuvel, M.J. Geerts, J.W. Metselaar, Sol. Energy Mat. 22, 185-194 (1991).
- [132] G.D. Cody, C.R. Wronski, B. Abeles, R.B. Stephens, B. Brooks, Solar Cells, 2, 227-243 (1980).
- [133] M. Vaněček, J. Fric, R.S. Crandall, A.H. Mahan, Journal of Non-Cryst. Solids 164-166, 335-338 (1993).

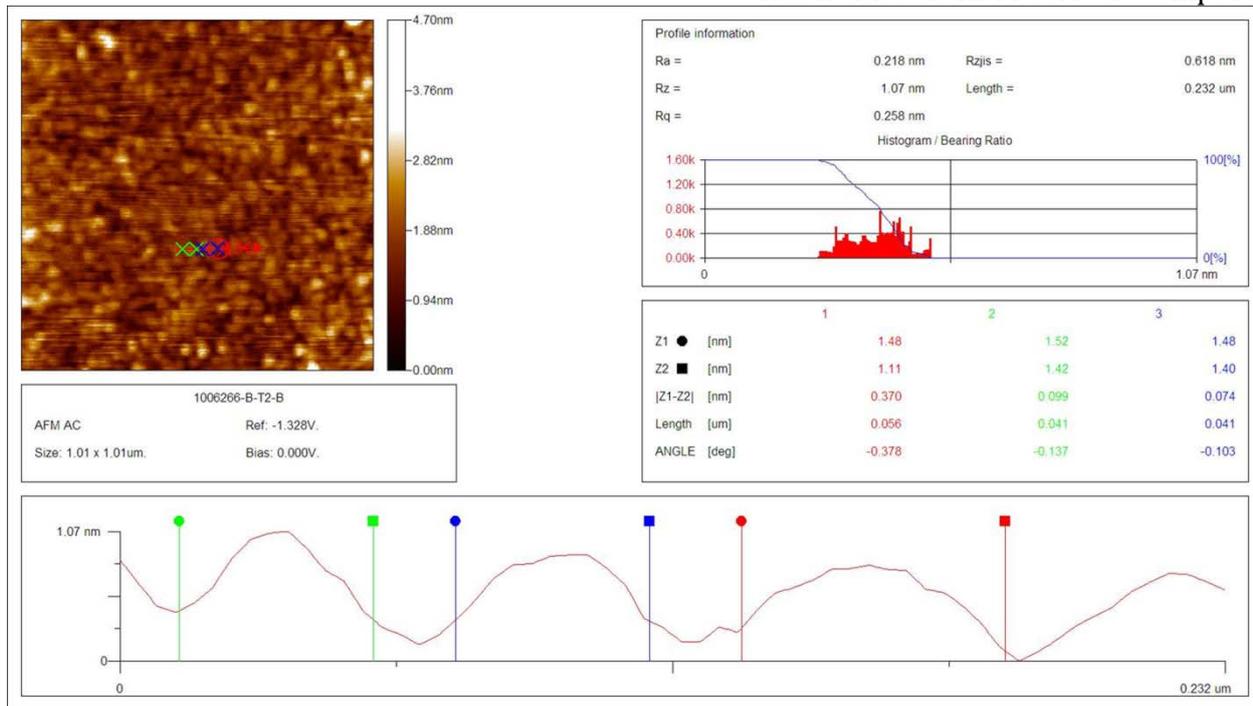
APENDICES

15.1	RESULTADOS DE AFM SERIE DE POTENCIA	142
15.2	RESULTADOS DE AFM SERIE DE TEMPERATURA	143
15.3	RESULTADOS DE AFM SERIE DE PRESIÓN	145
15.4	RESULTADOS DE ELIPSOMETRÍA SERIE DE POTENCIA	147
15.5	RESULTADOS DE ELIPSOMETRÍA SERIE DE TEMPERATURA	148
15.6	RESULTADOS DE ELIPSOMETRÍA SERIE DE PRESIÓN	150
15.7	RESULTADOS DE ELIPSOMETRÍA SERIE DE FLUJO DE SILANO	152
15.8	RESULTADOS ERDA SERIE DE POTENCIA	155
15.9	RESULTADOS ERDA SERIE DE TEMPERATURA	157
15.10	RESULTADOS ERDA SERIE DE PRESIÓN	159
15.11	RESULTADOS RBS SERIE DE POTENCIA	161
15.12	RESULTADOS RBS SERIE DE TEMPERATURA	162
15.13	RESULTADOS RBS SERIE DE PRESIÓN	164
15.14	RESULTADOS EXODIFUSIÓN SERIE DE POTENCIA	167
15.15	RESULTADOS EXODIFUSIÓN SERIE DE TEMPERATURA	168
15.16	RESULTADOS EXODIFUSIÓN SERIE DE PRESIÓN	168
15.17	RESULTADOS EXODIFUSIÓN SERIE DE FLUJO DE SILANO	170
15.18	RESULTADOS RAMAN SERIE DE POTENCIA (1006264, 1006265, 1006266)	170
15.19	RESULTADOS RAMAN SERIE DE TEMPERATURA (1007073, 1007084, 1007087, 1007089)	172
15.20	RESULTADOS RAMAN SERIE DE PRESIÓN (1007092, 1007093, 1007095, 1007096)	173
15.21	RESULTADOS RAMAN SERIE DE FLUJO DE SILANO (1306141, 1306142, 1306143, 1306171, 1306172, 1306173)	174

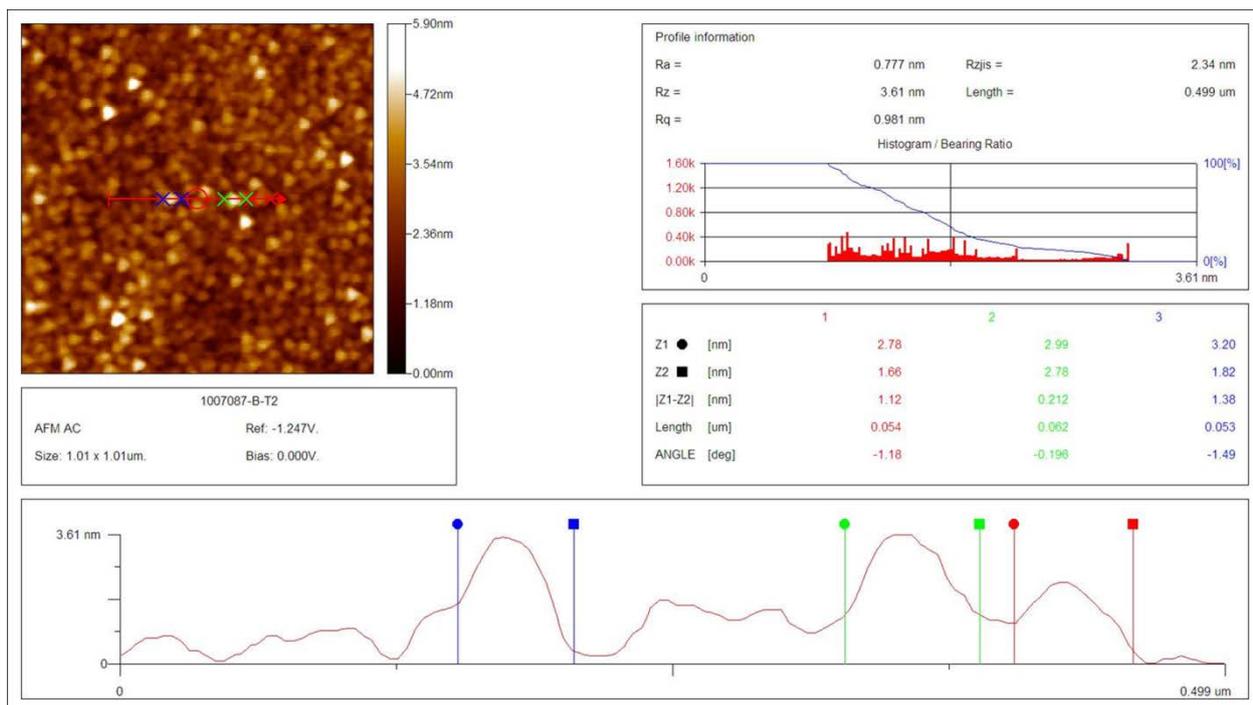
16 APENDICES

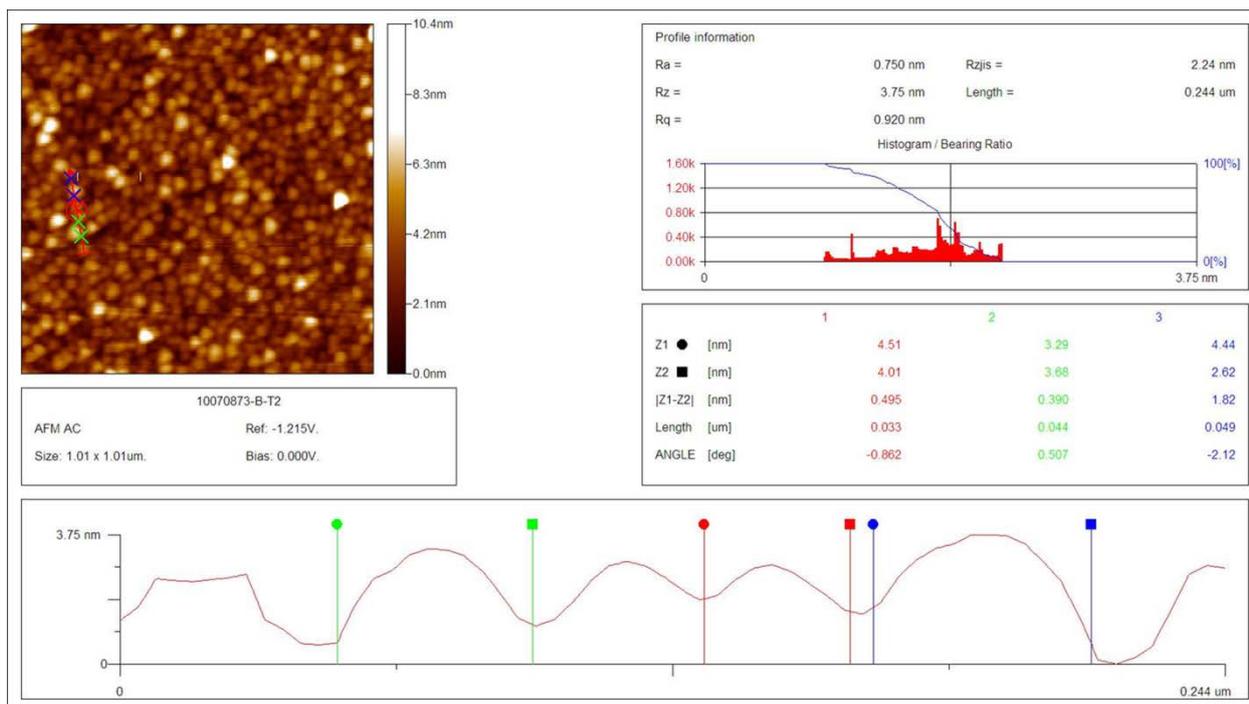
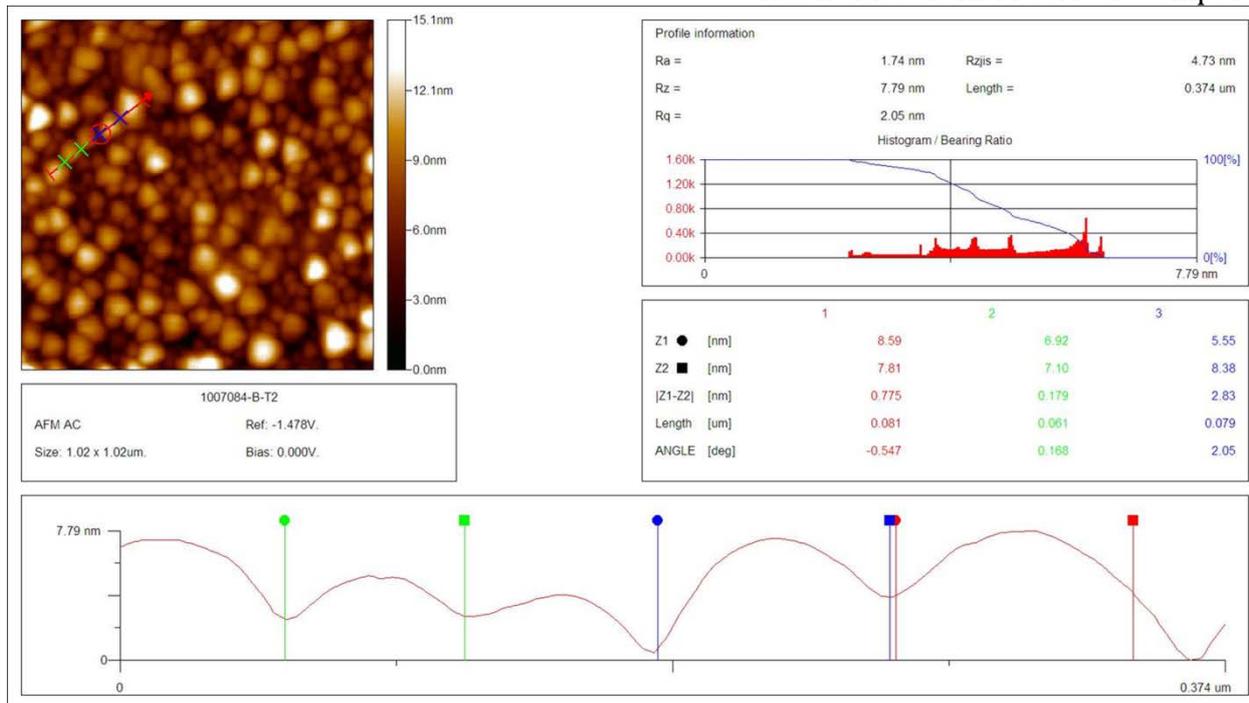
16.1 Resultados de AFM serie de potencia

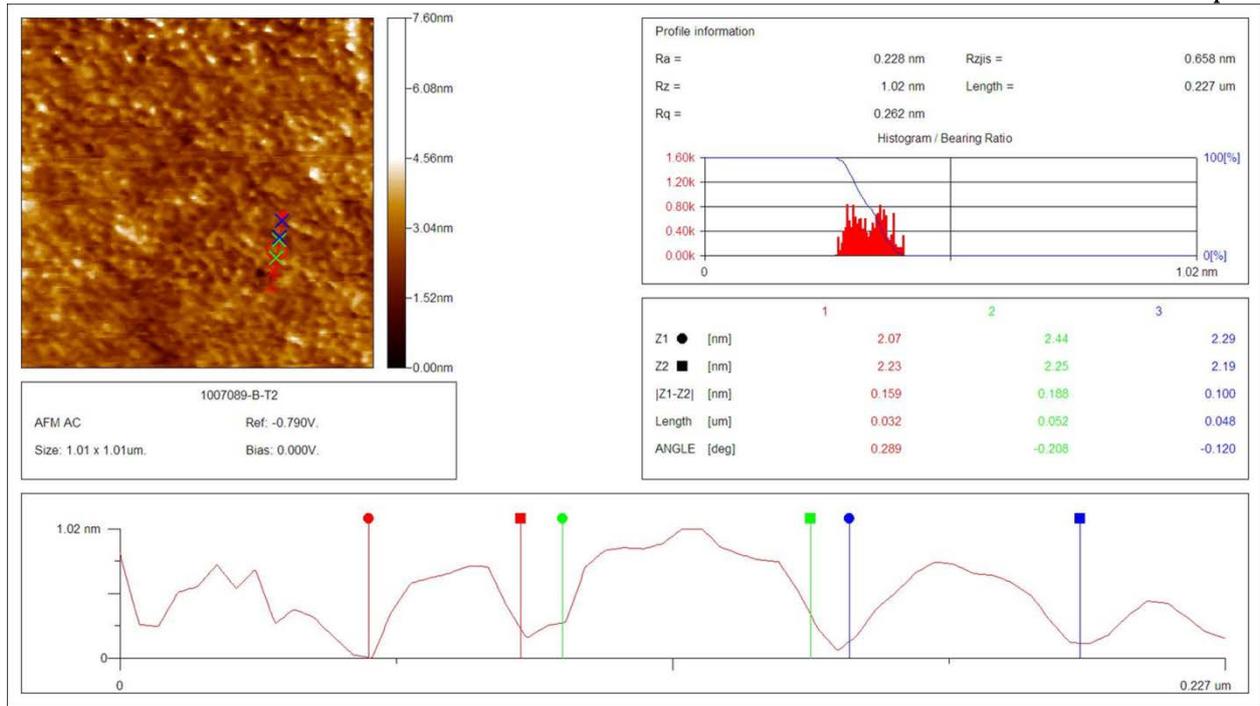




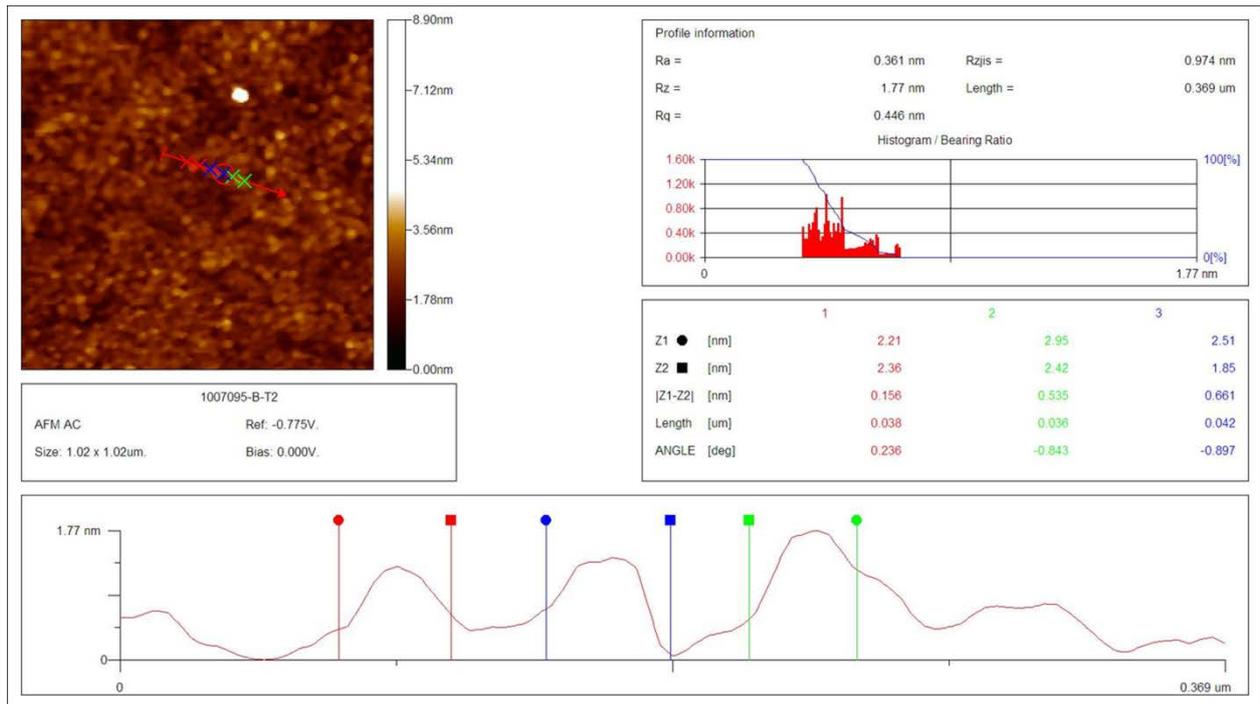
16.2 Resultados de AFM serie de temperatura

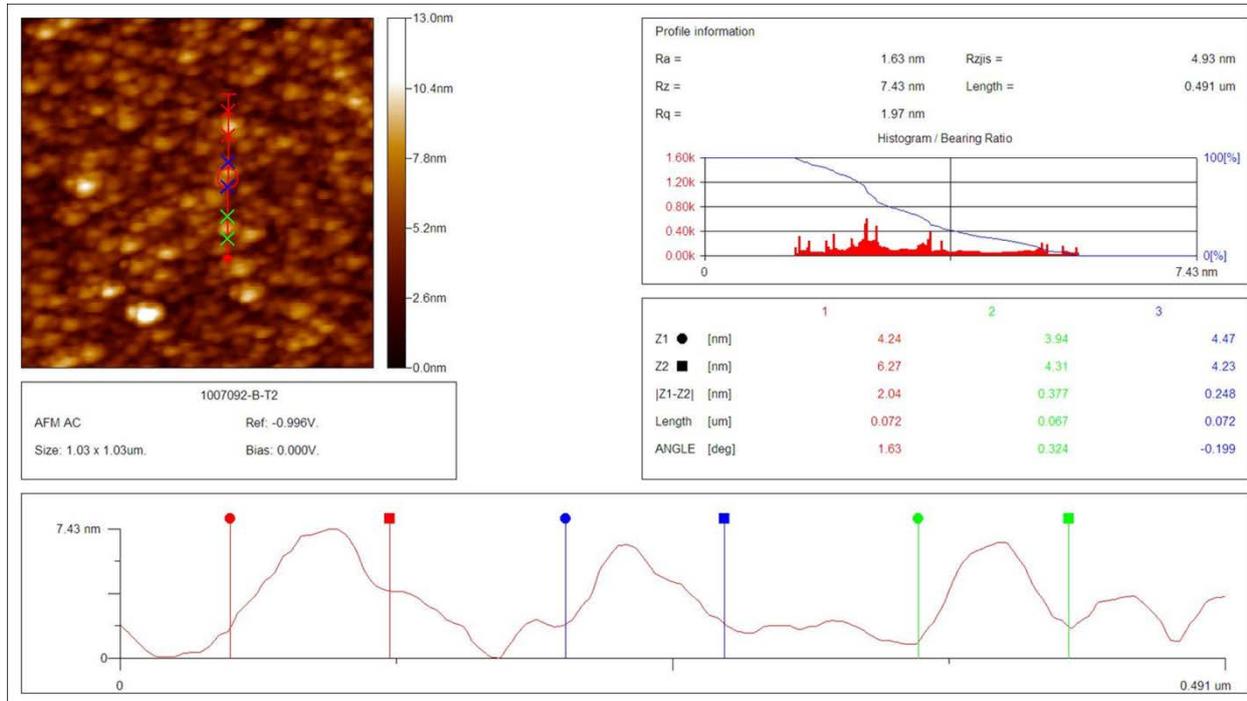
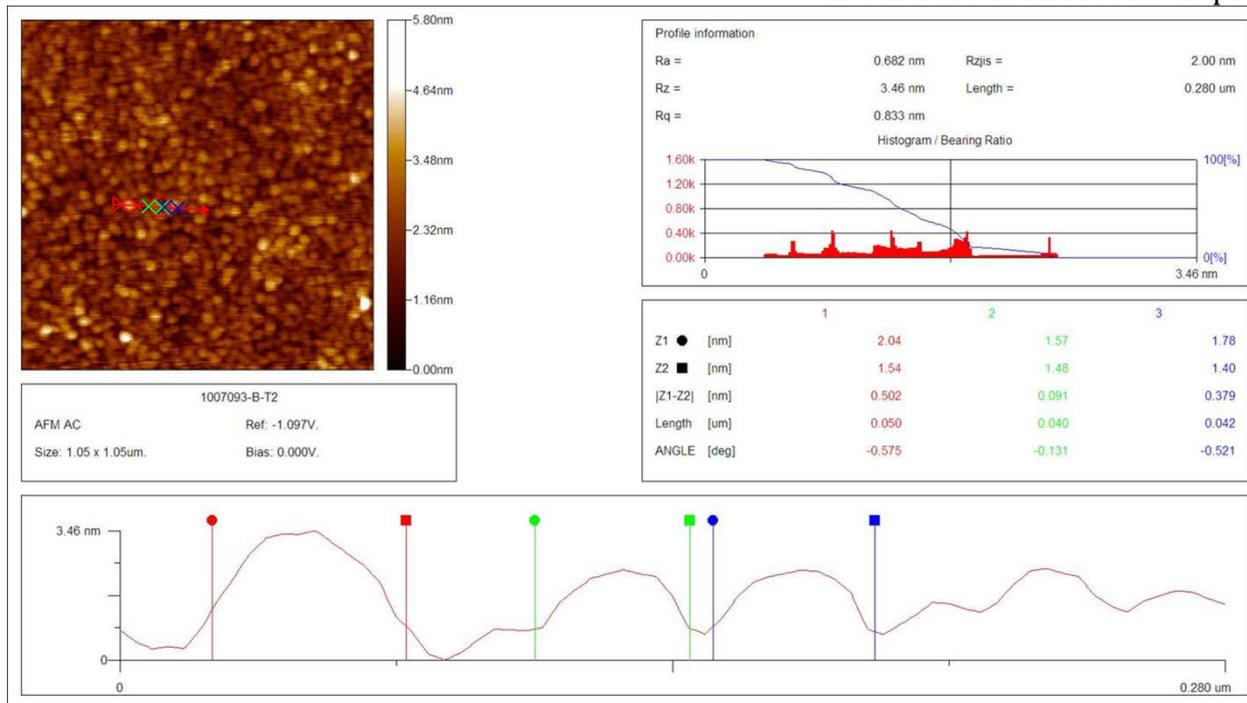




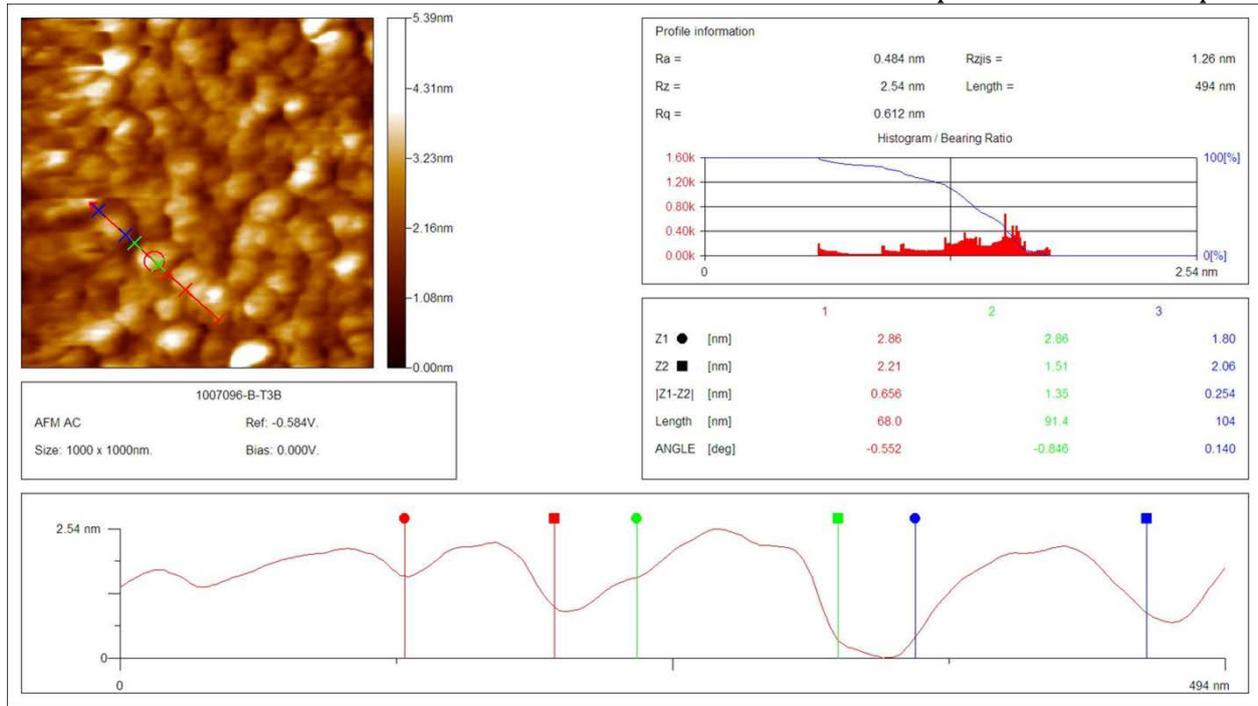


16.3 Resultados de AFM serie de presión



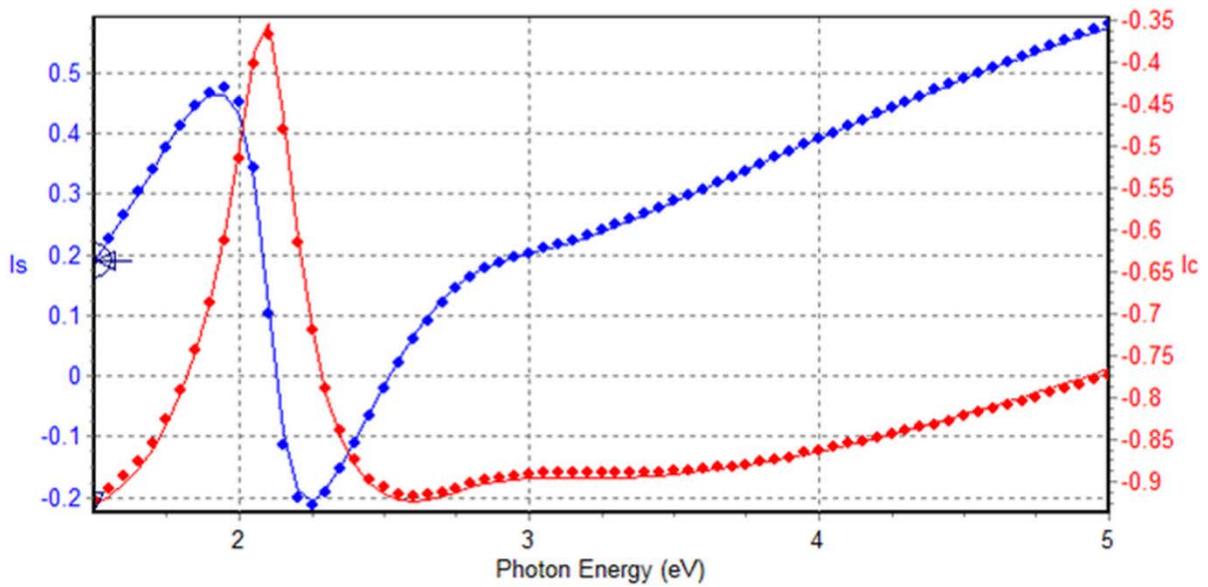


Resultados de elipsometría serie de potencia

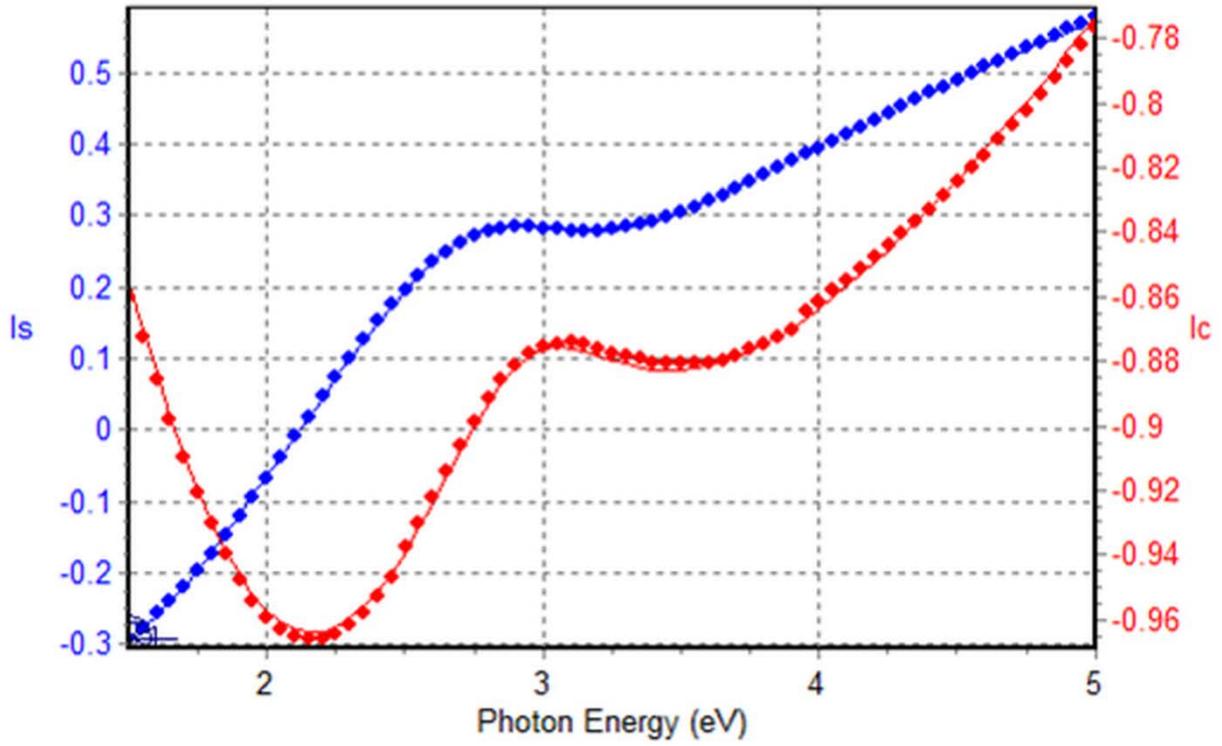


16.4 Resultados de elipsometría serie de potencia

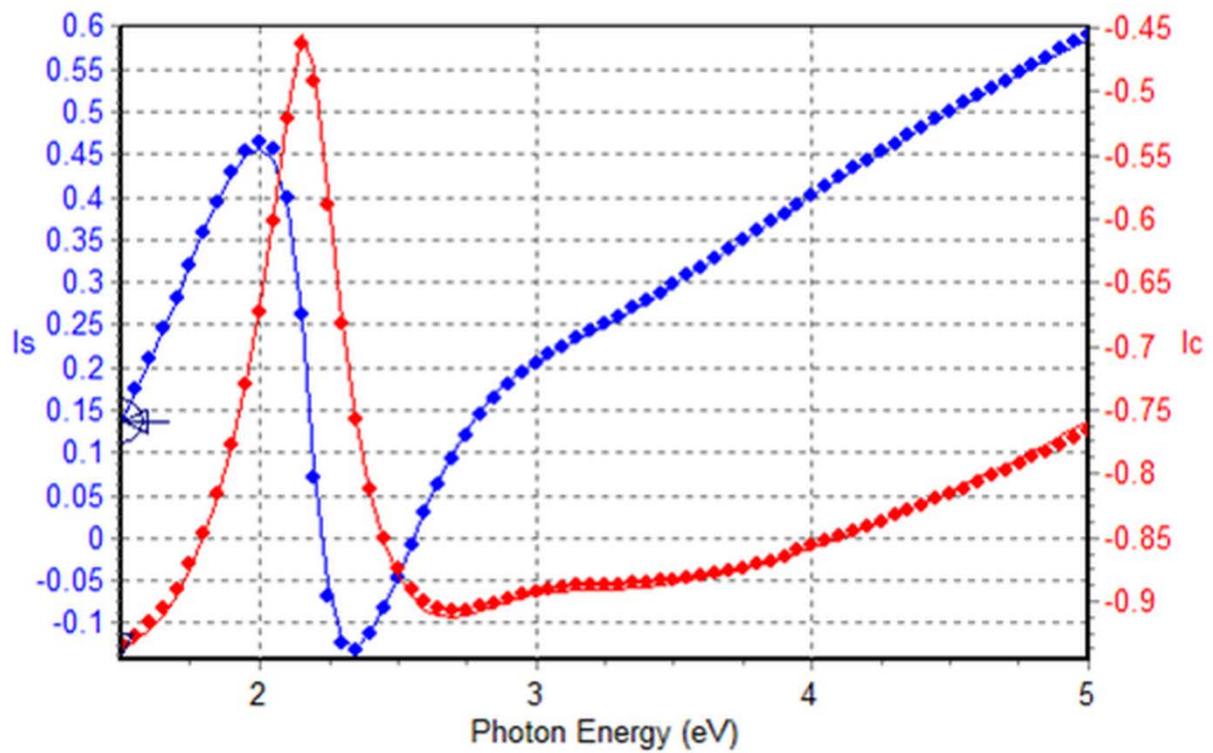
1006264



1006265

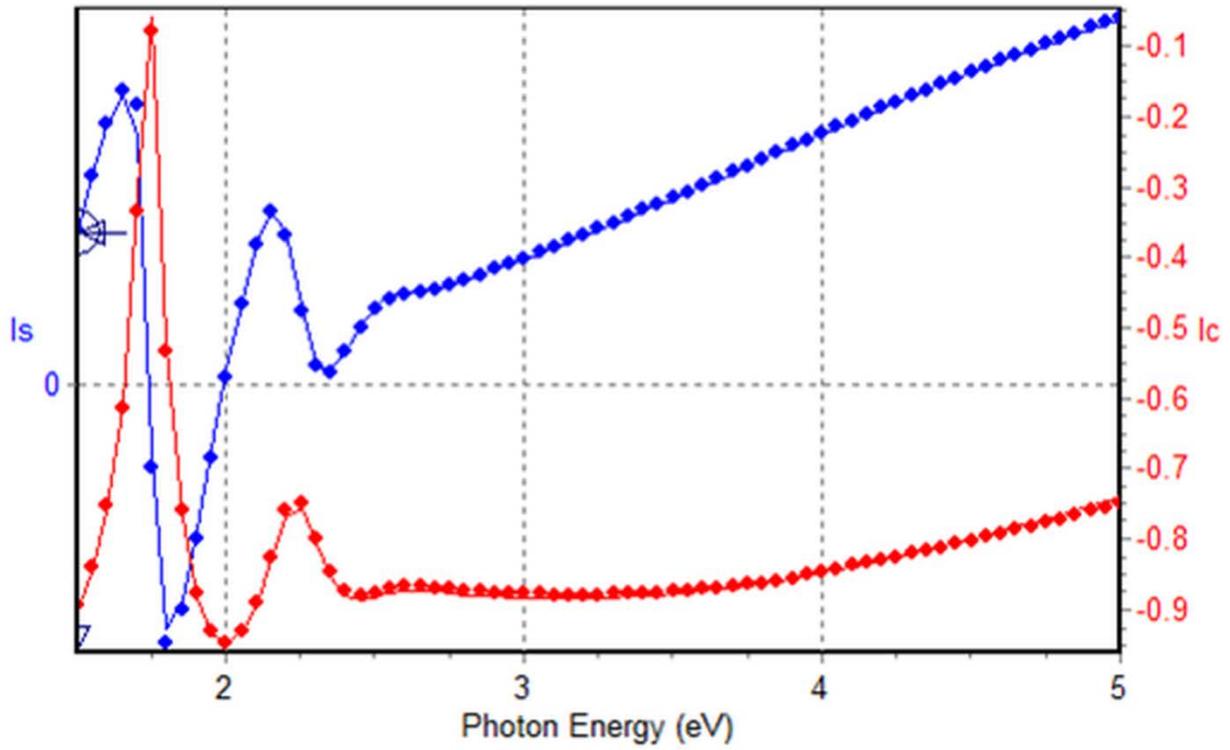


1006266

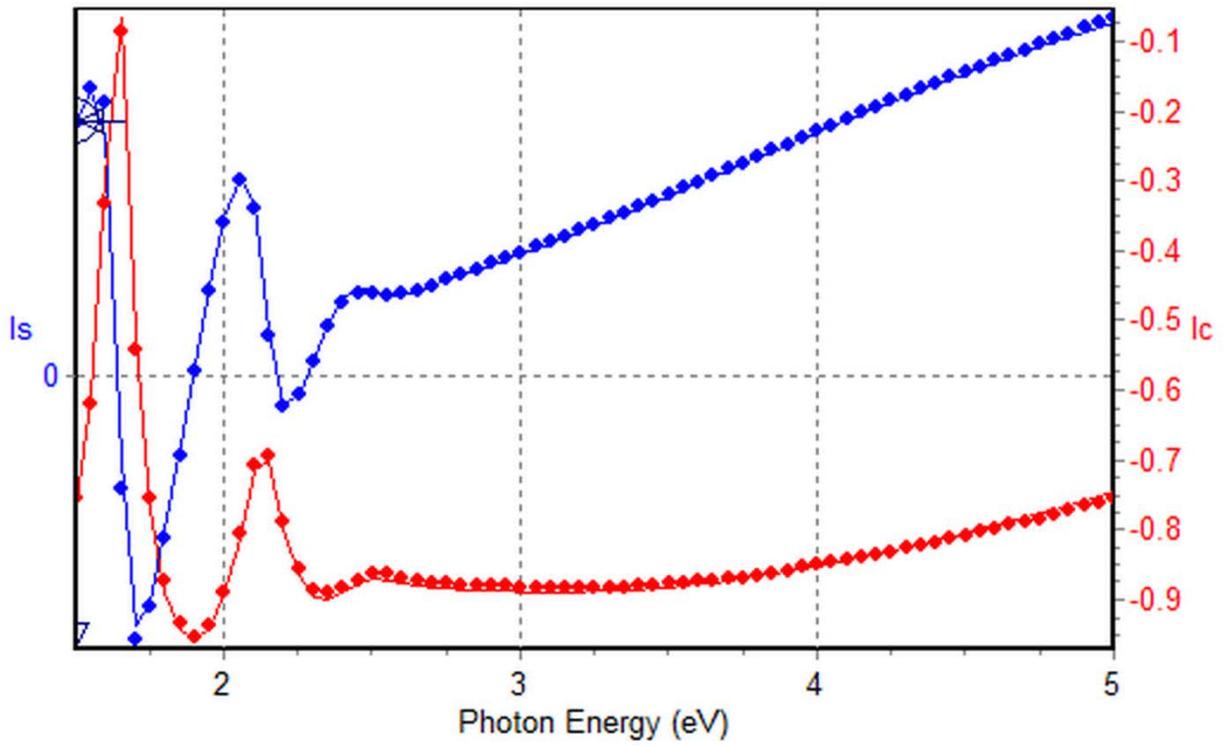


16.5 Resultados de elipsometría serie de temperatura

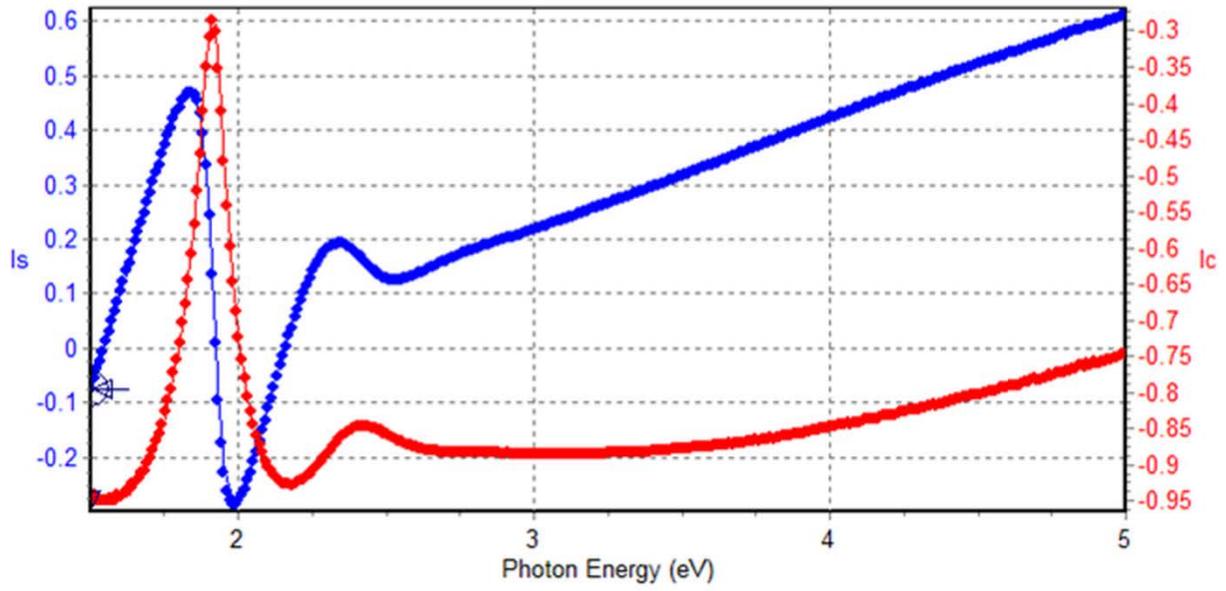
1007084



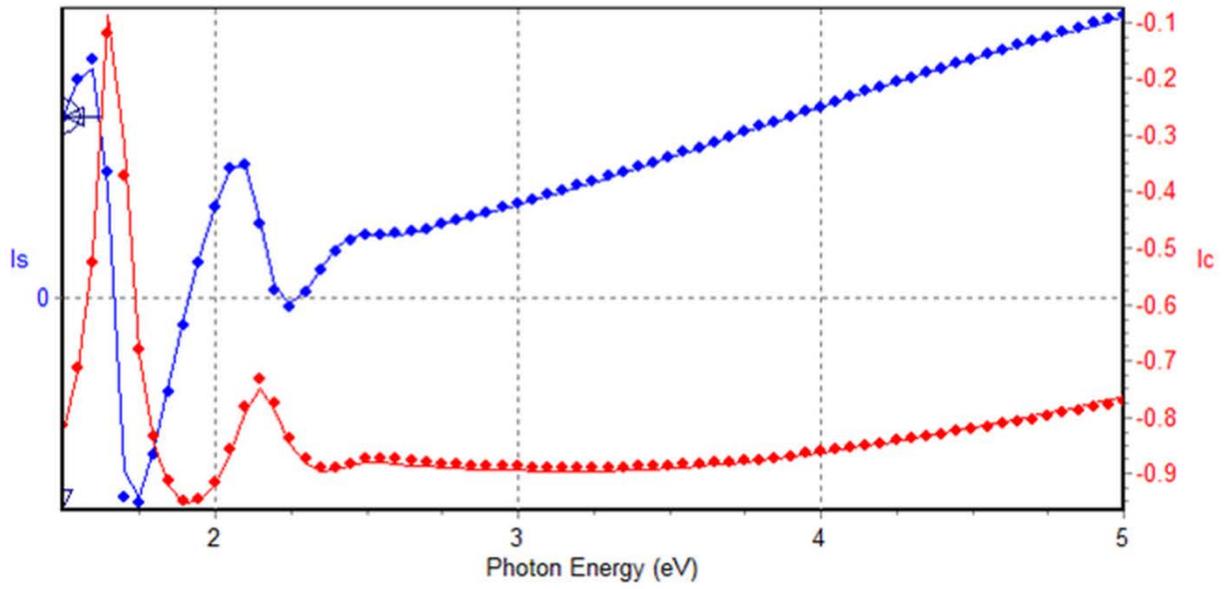
1007073



1007087

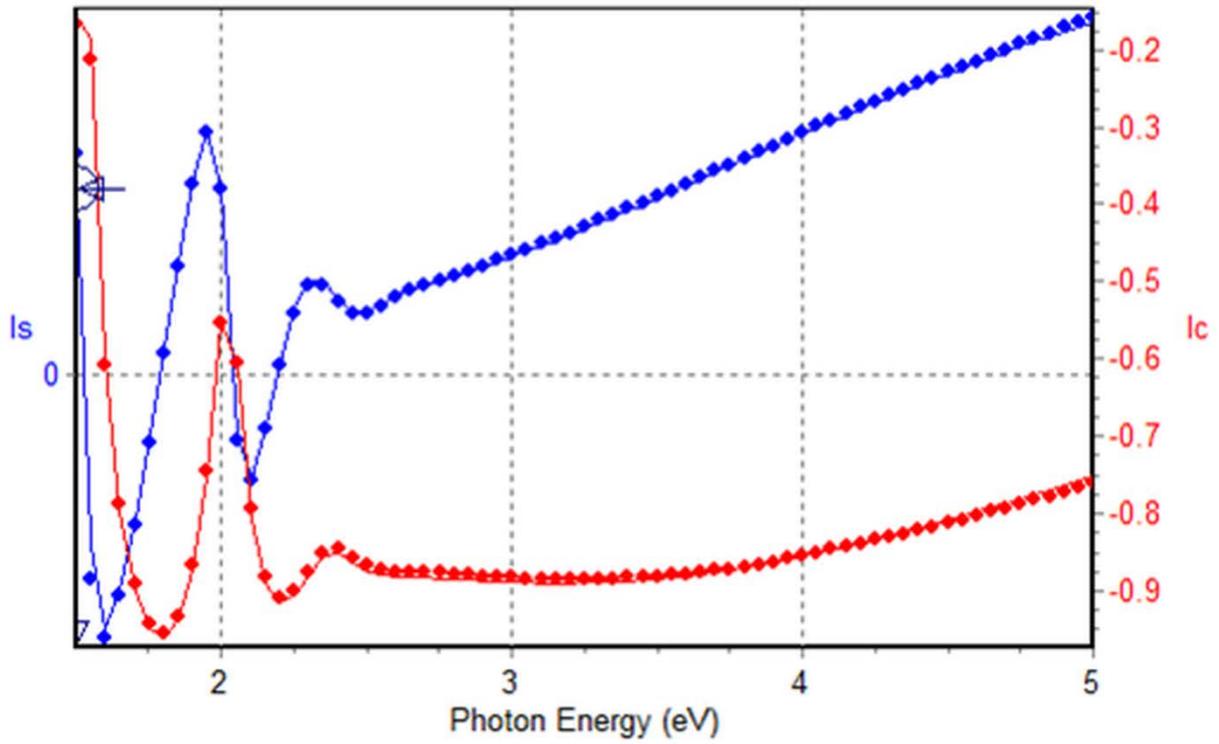


1007089

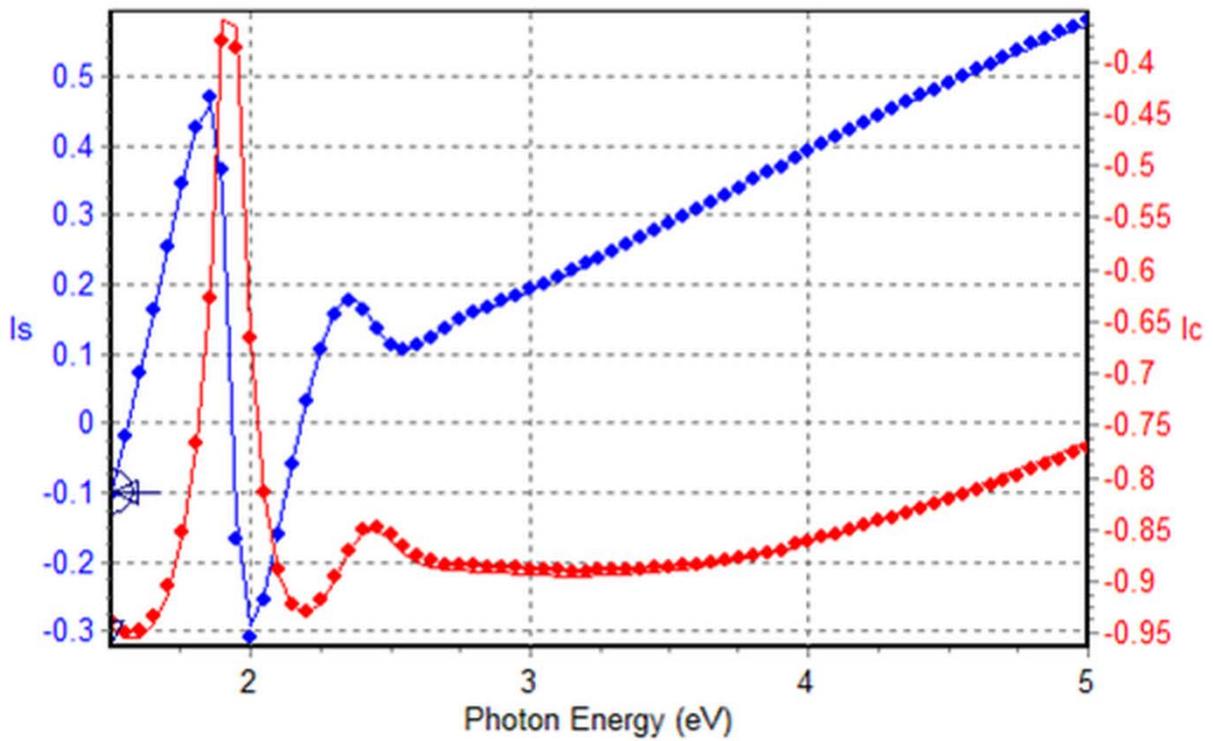


1007092

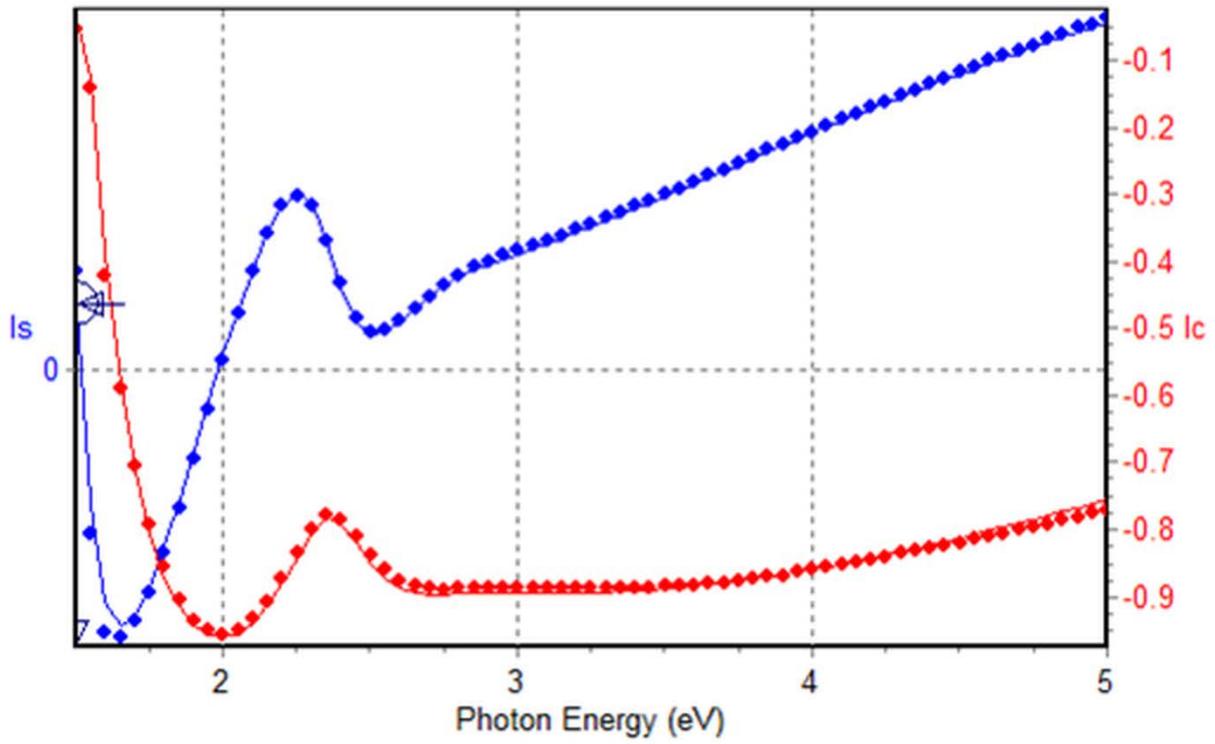
16.6 Resultados de elipsometría serie de presión



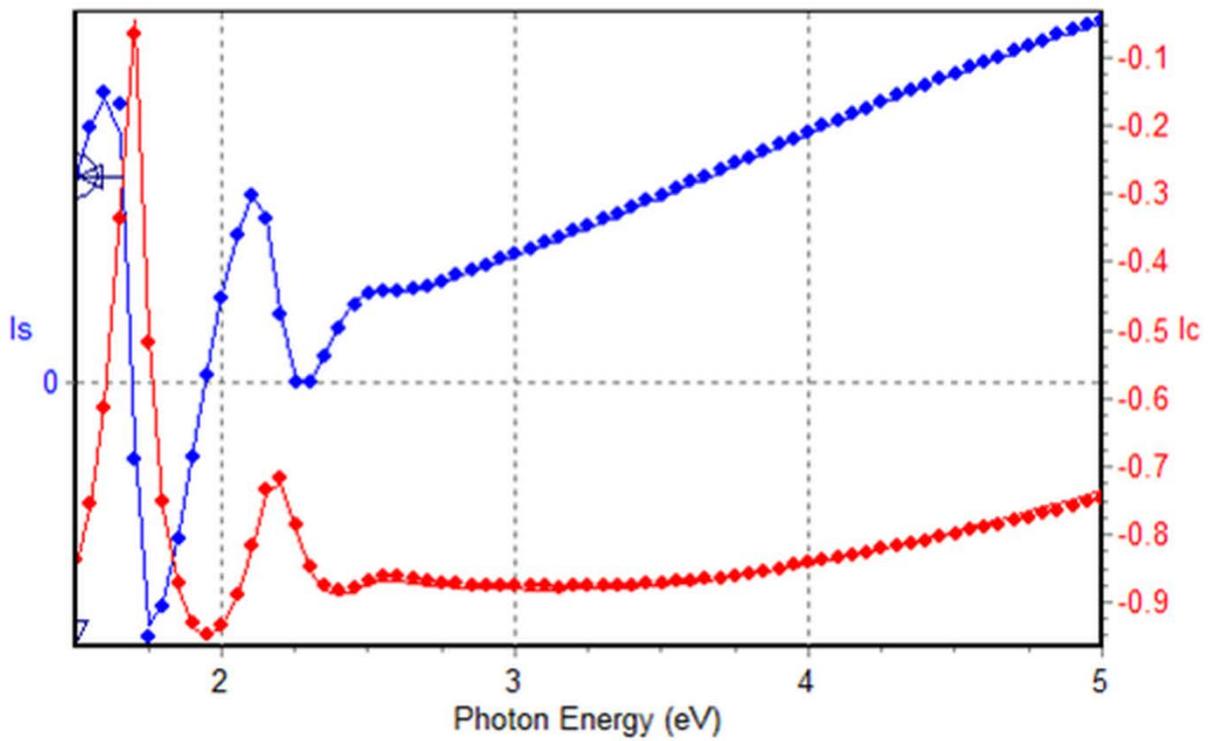
1007093



1007095

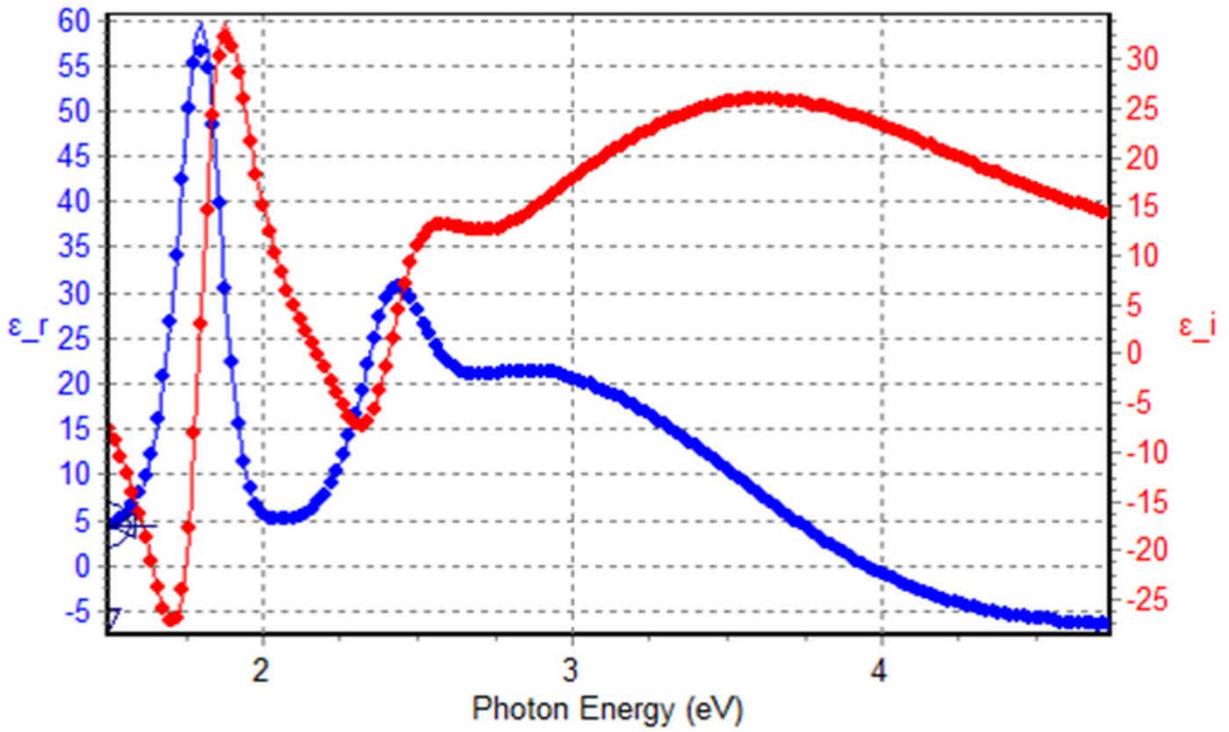


1007096

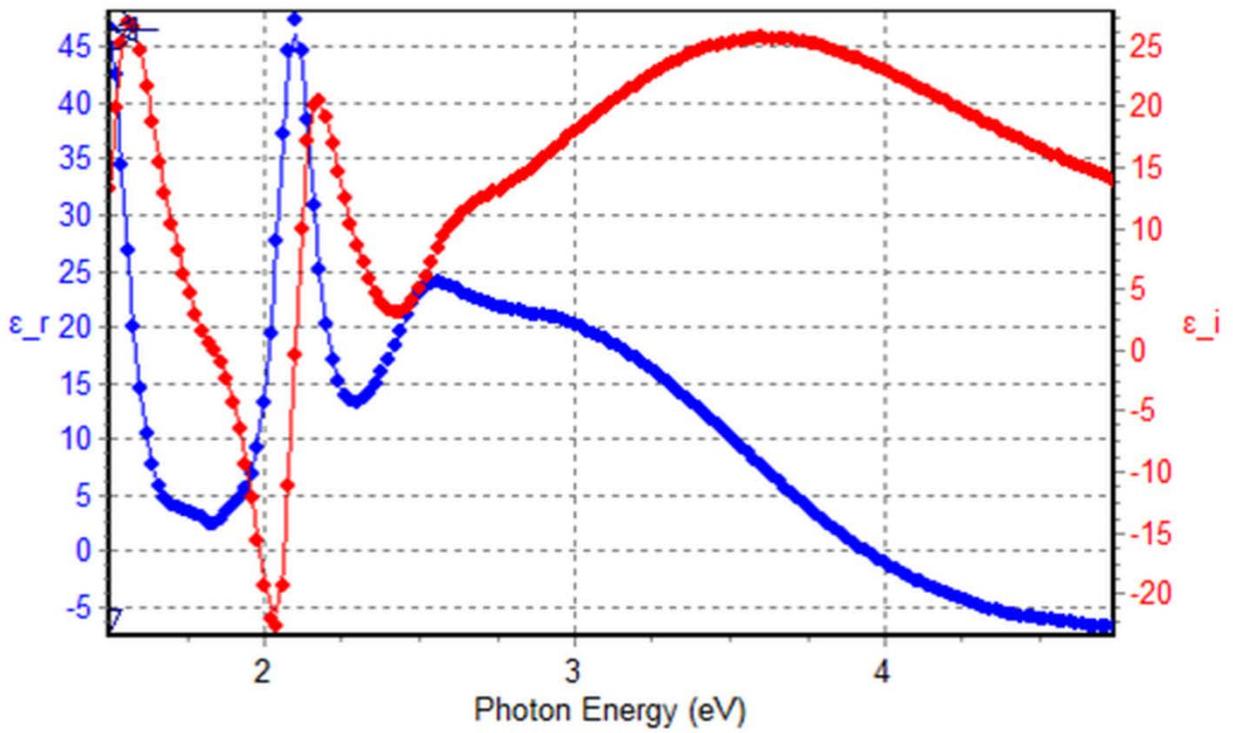


16.7 Resultados de elipsometría serie de Flujo de silano

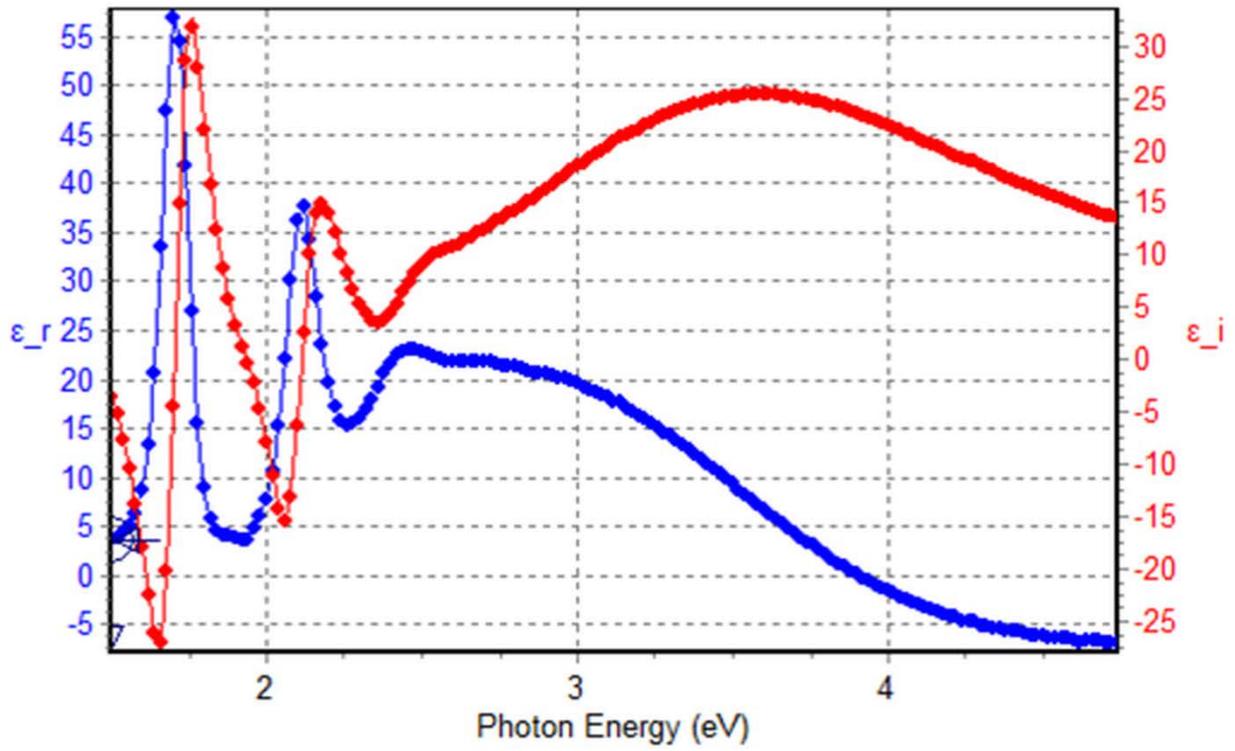
1306141



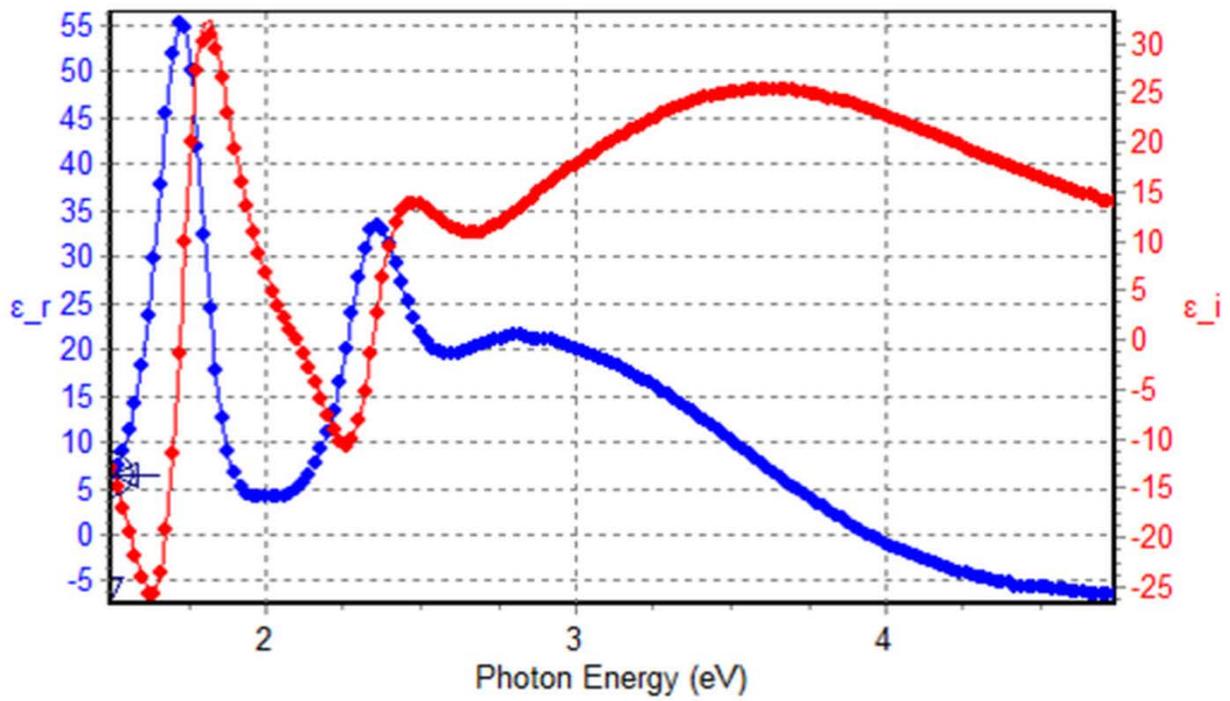
1306142



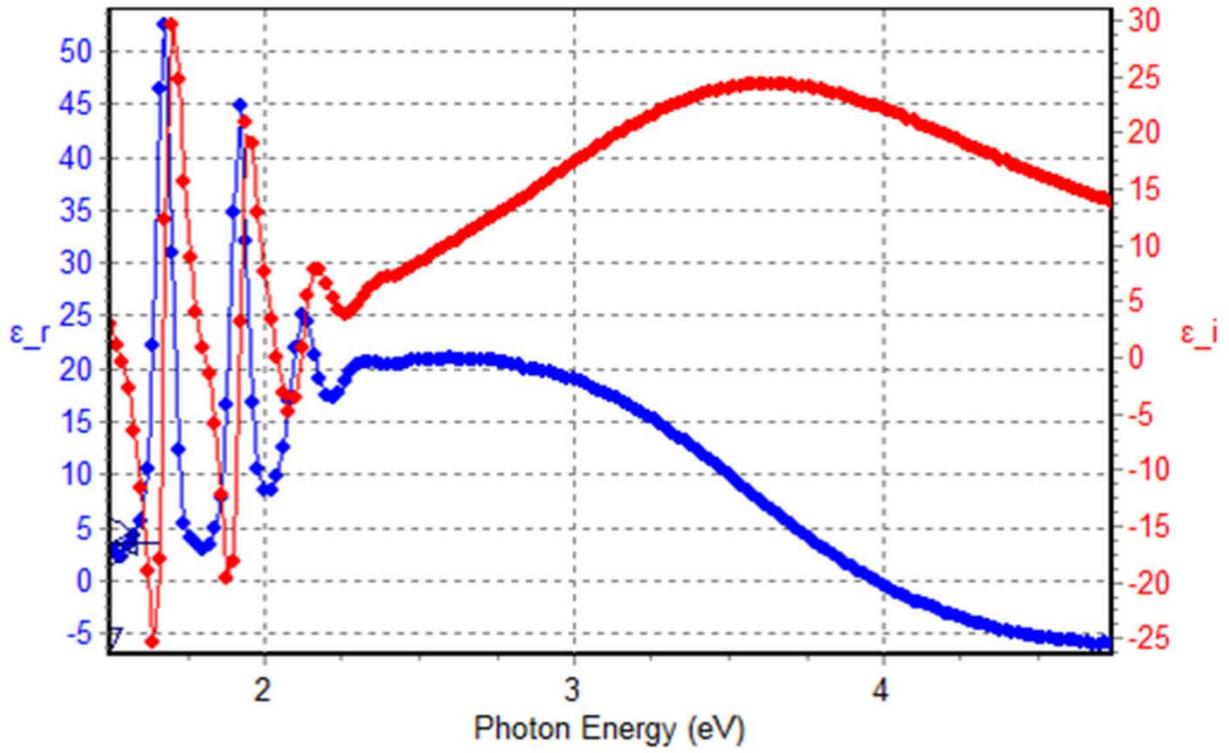
1306143



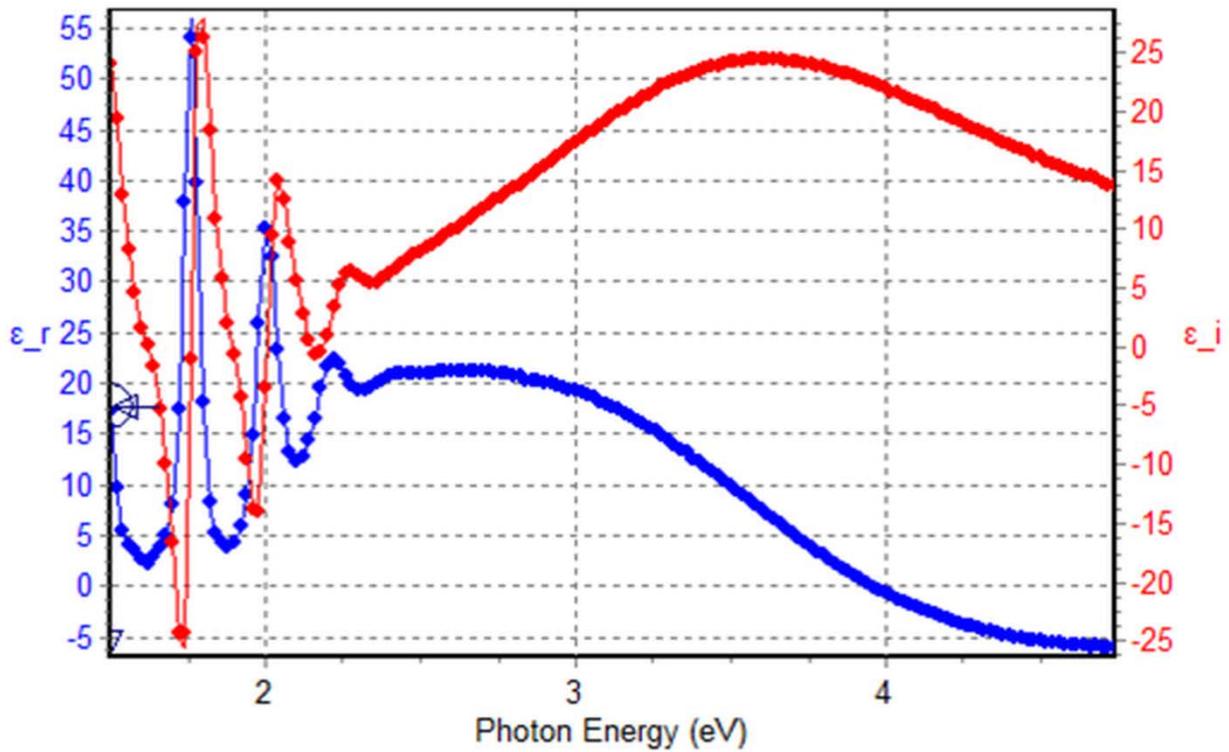
1306171



1306172

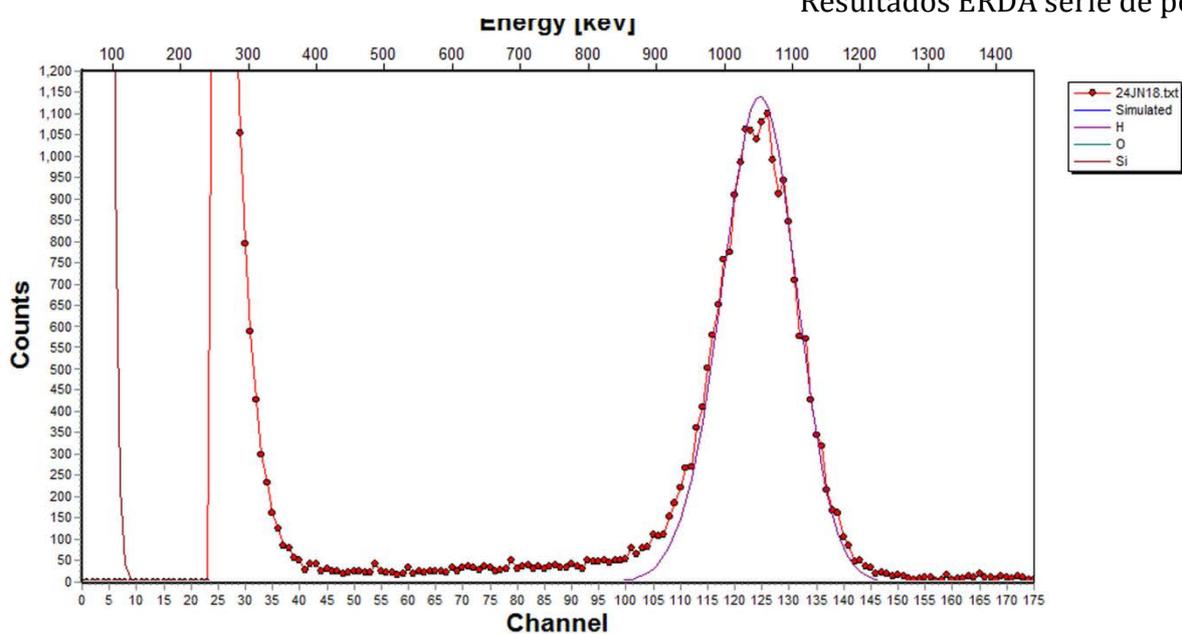


1306173

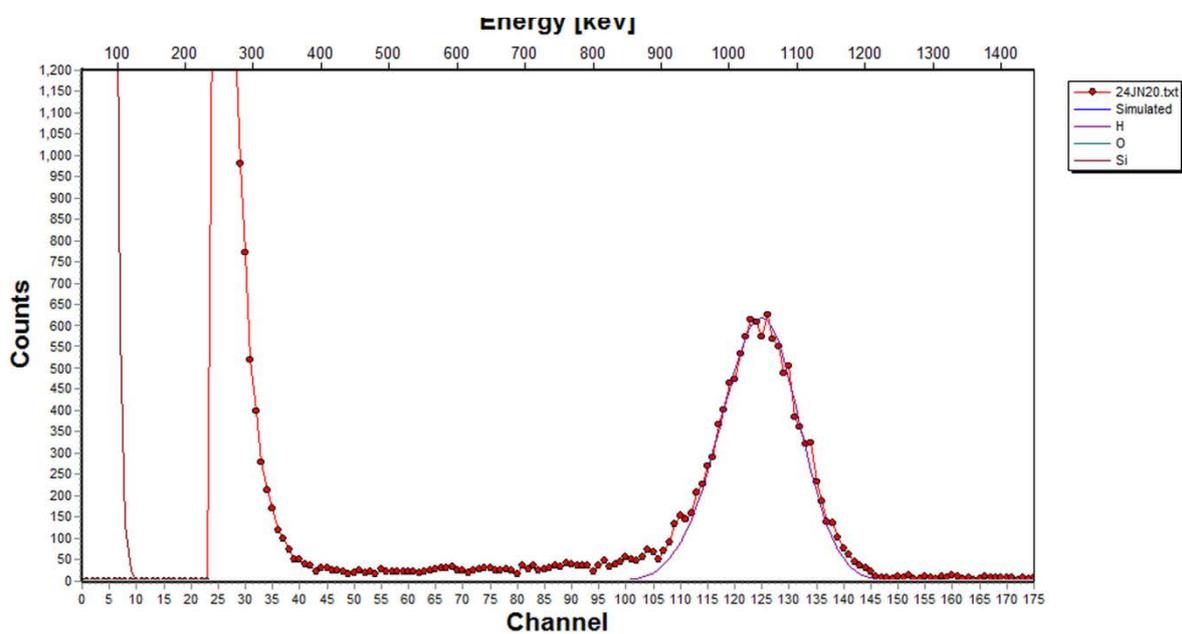


16.8 Resultados ERDA serie de potencia

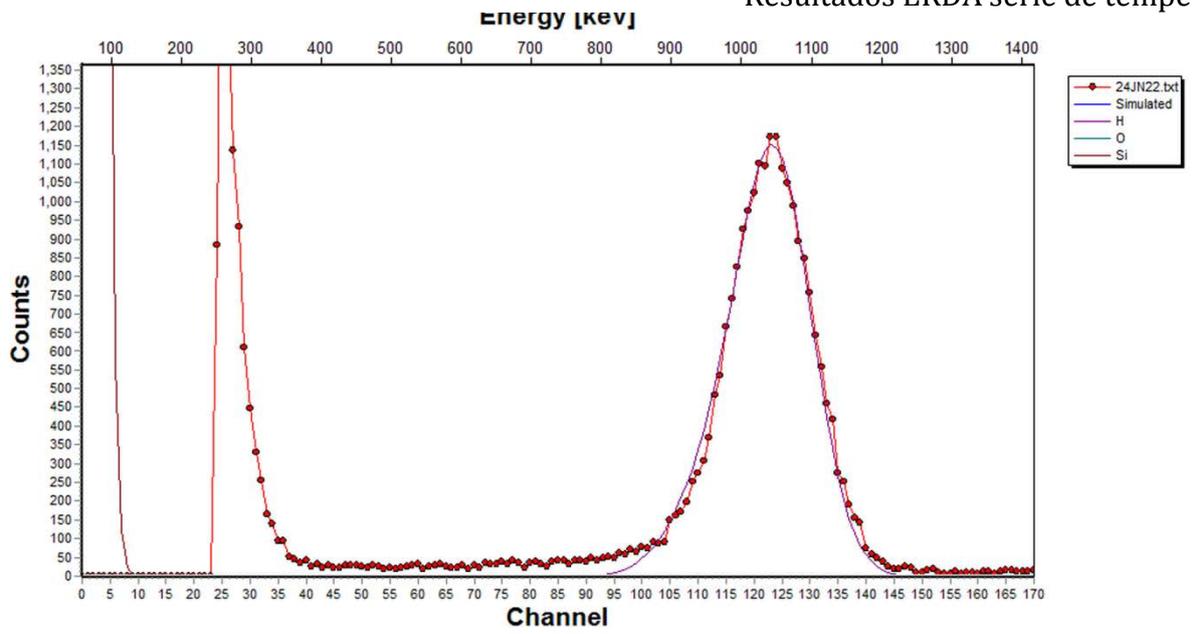
1006264



1006265

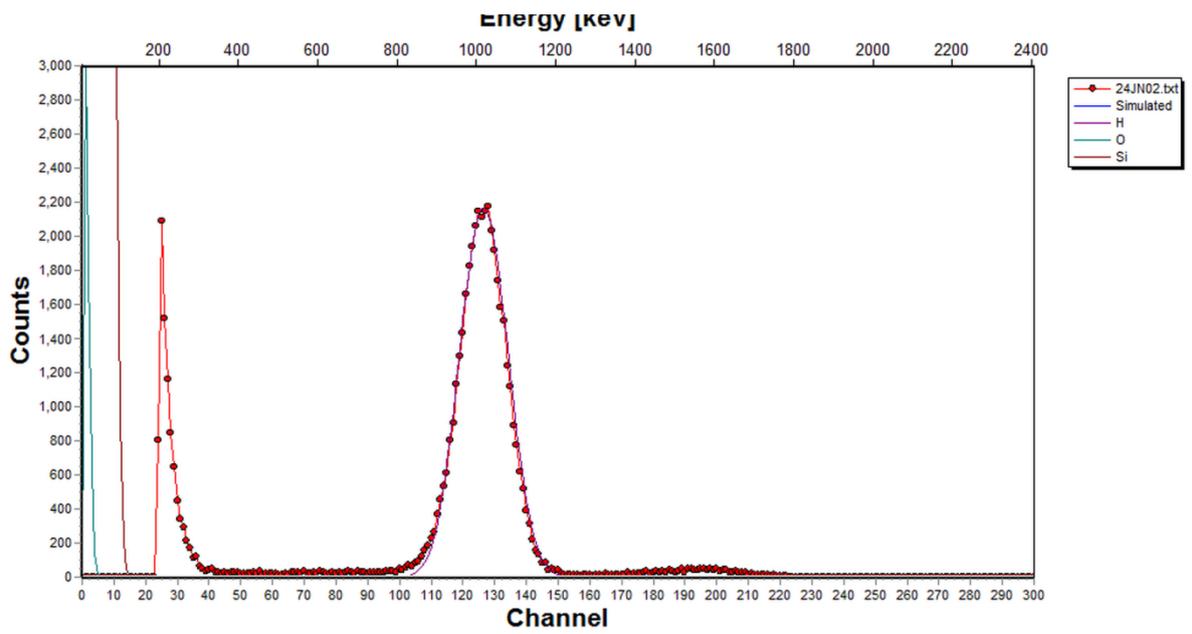


1006266

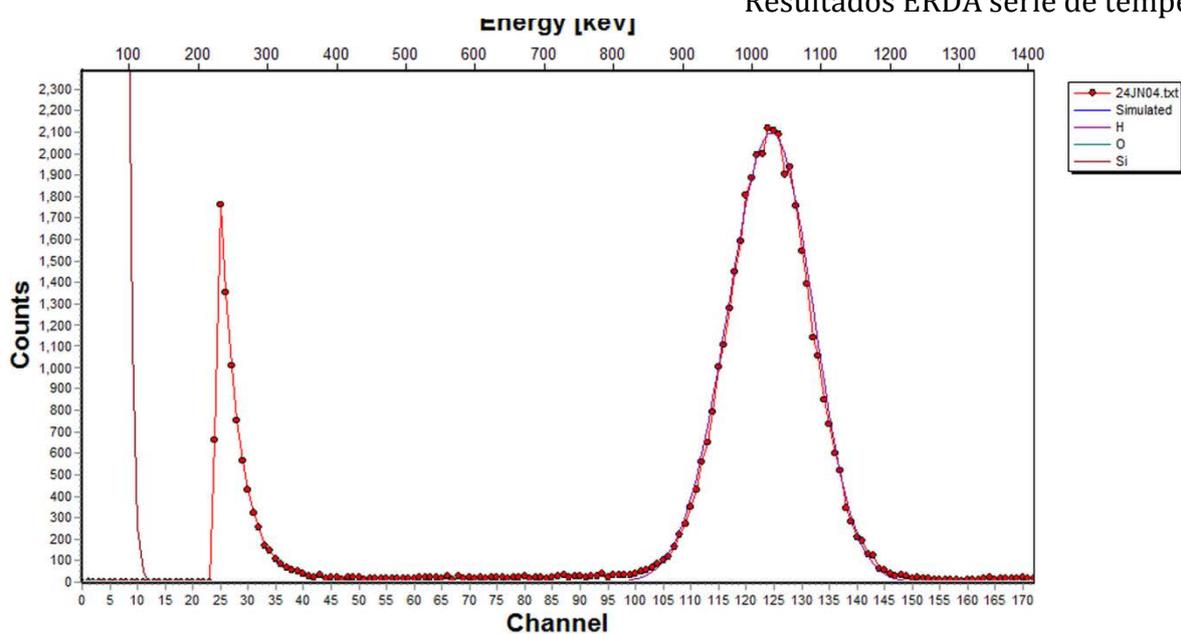


16.9 Resultados ERDA serie de temperatura

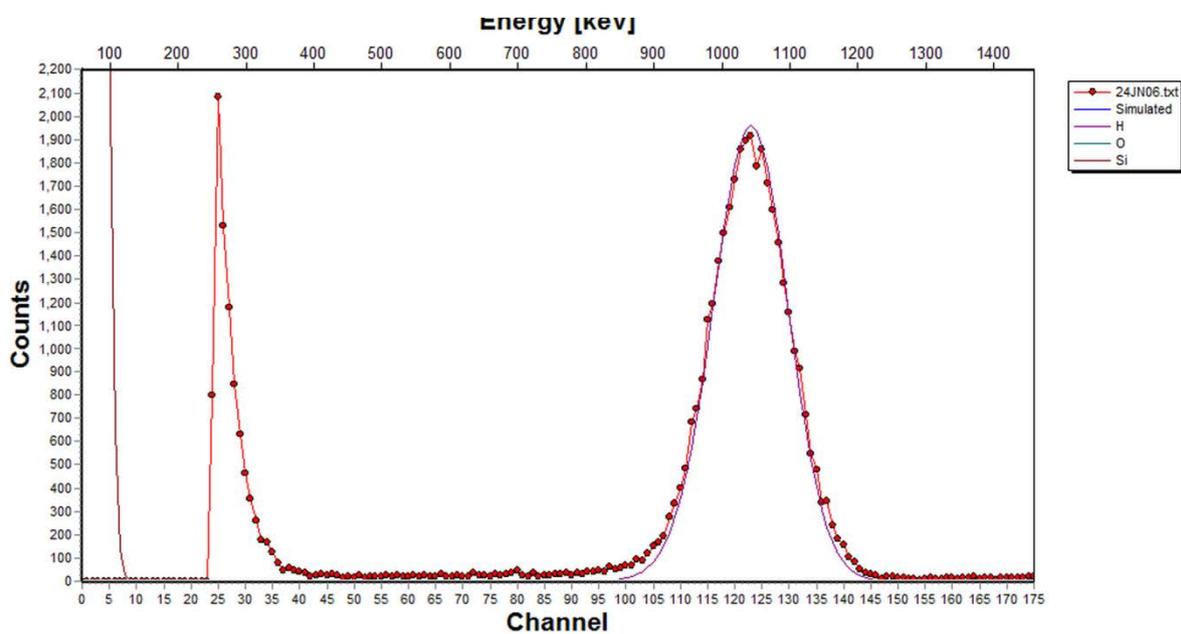
1007073



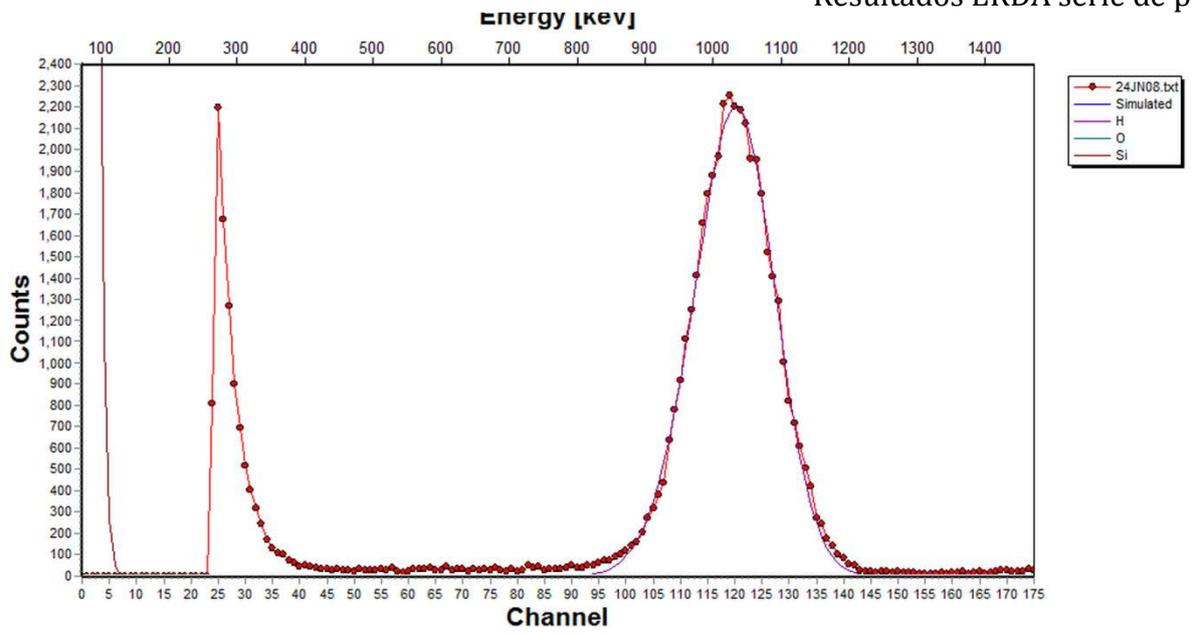
1007084



1007087

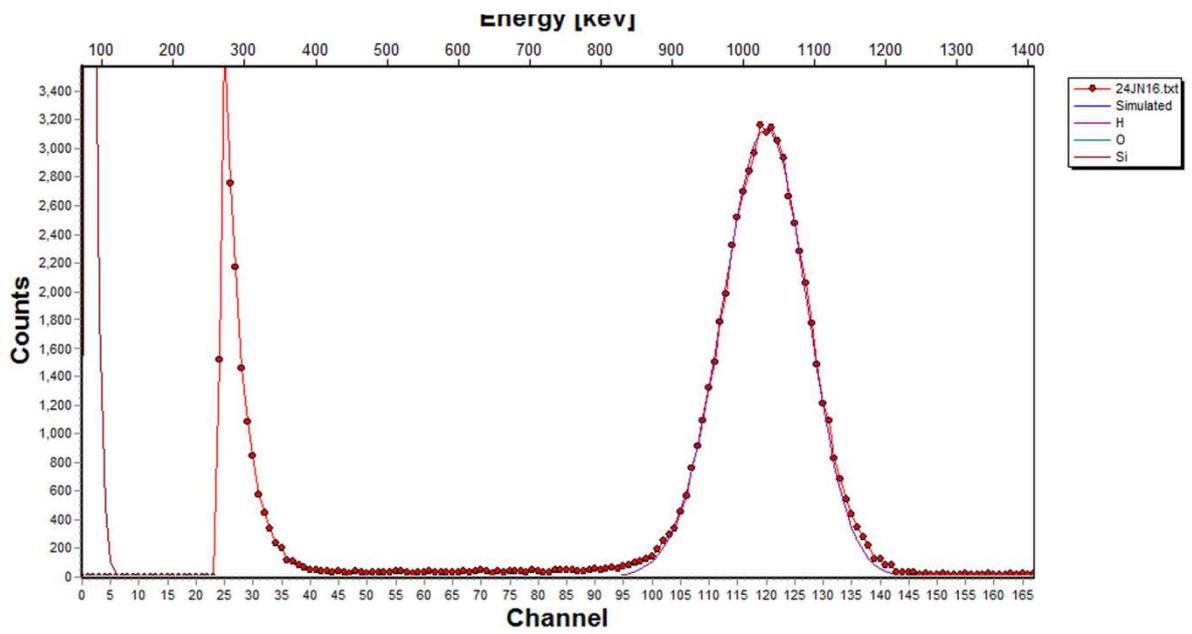


1007089

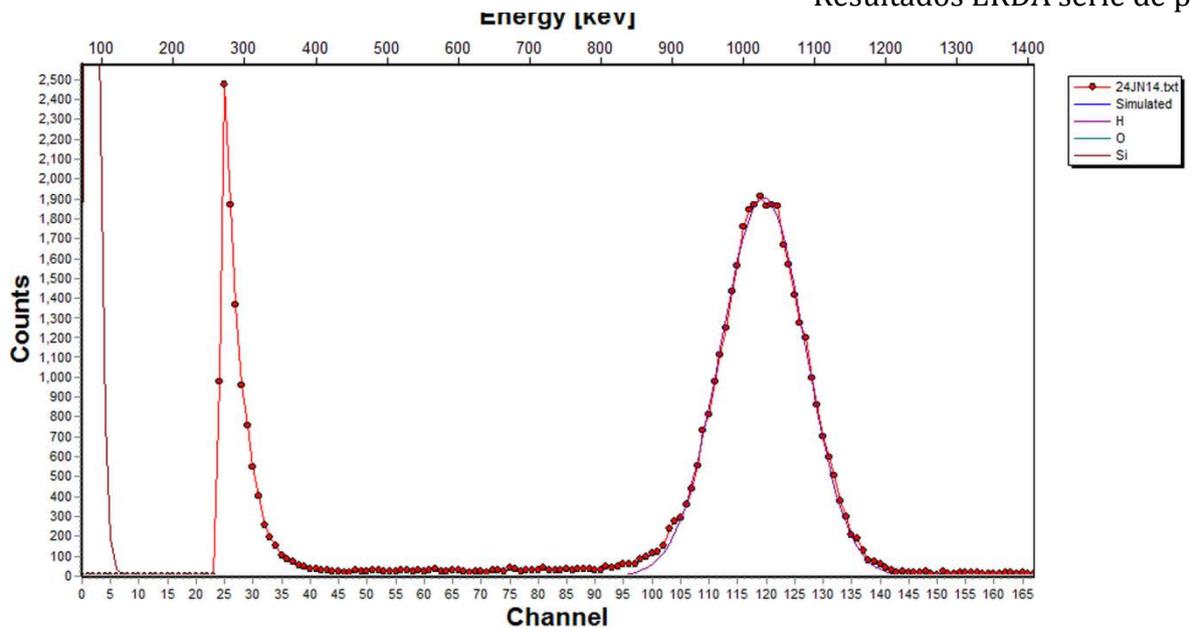


16.10 Resultados ERDA serie de presión

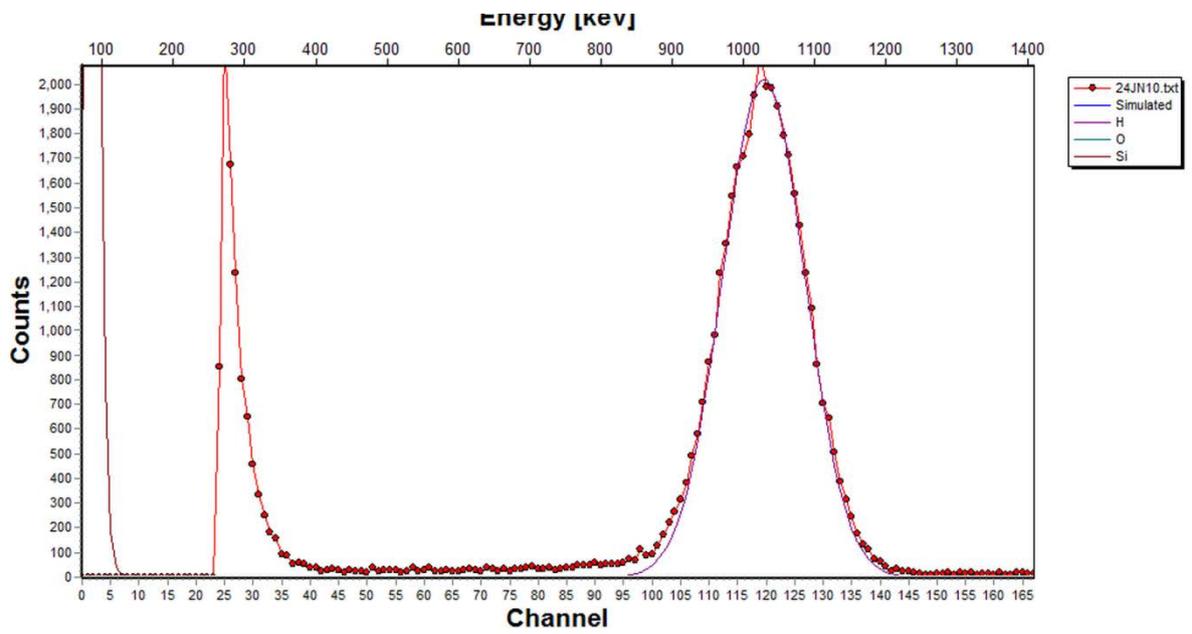
1007092



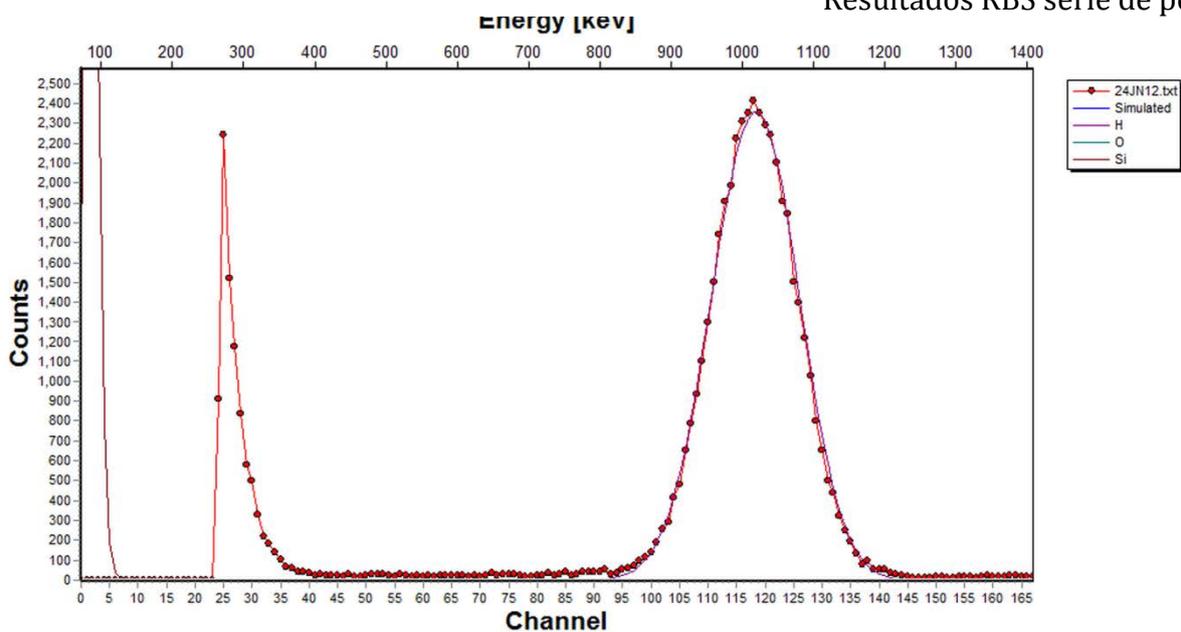
1007093



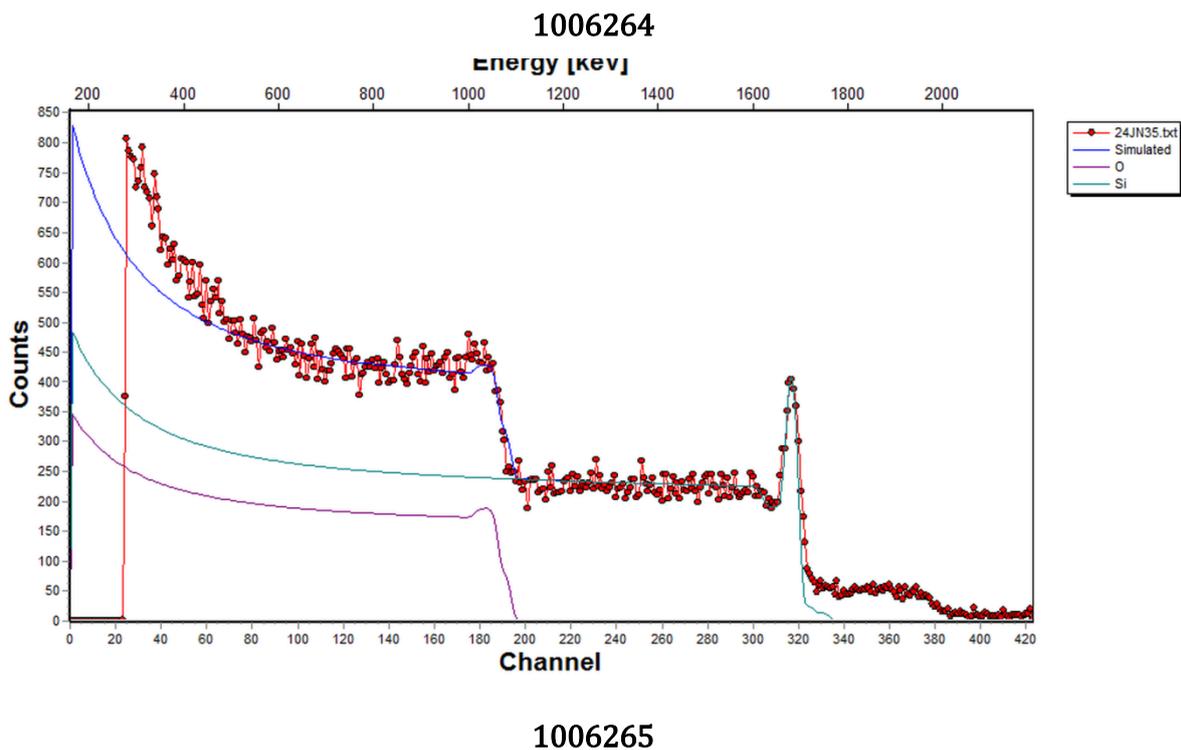
1007095

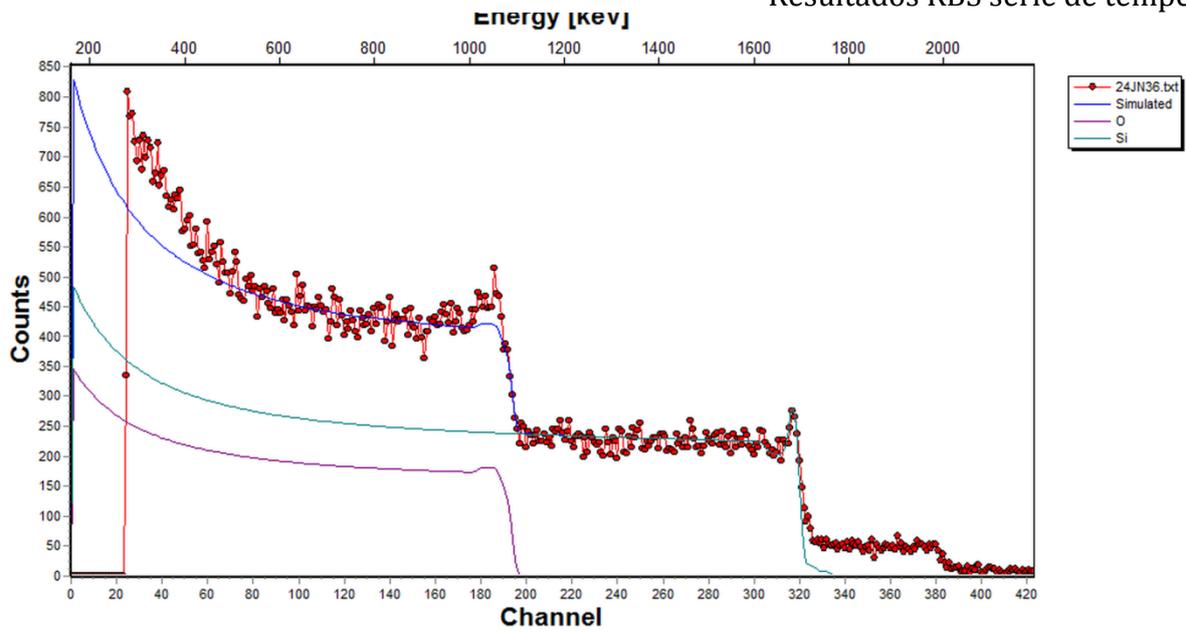


1007096

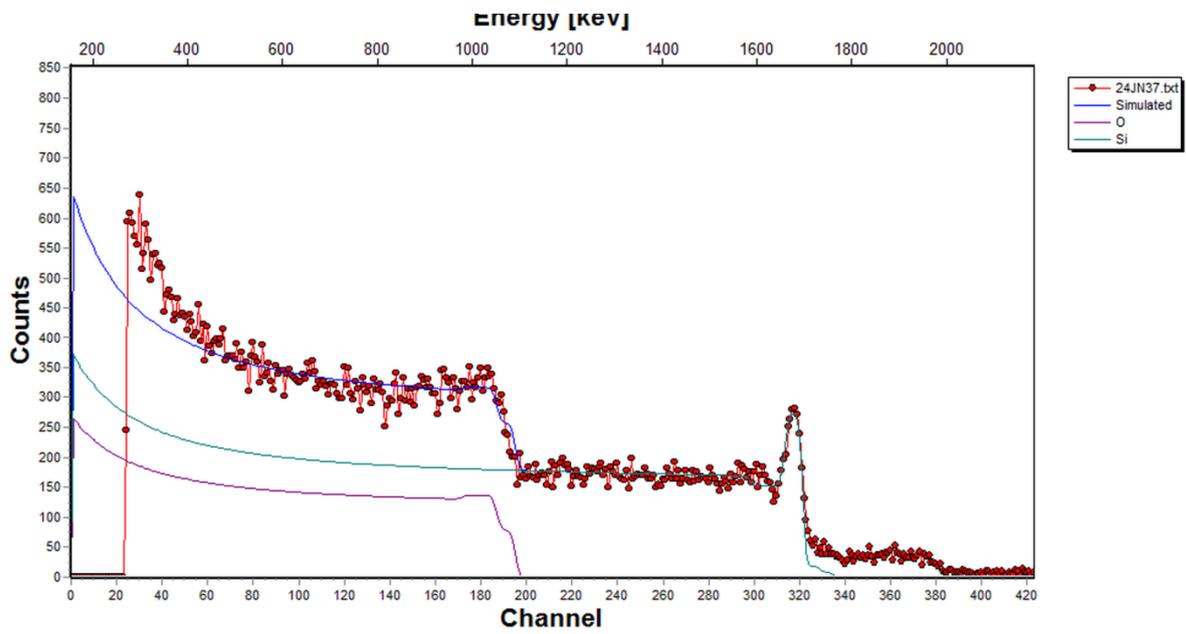


16.11 Resultados RBS serie de potencia



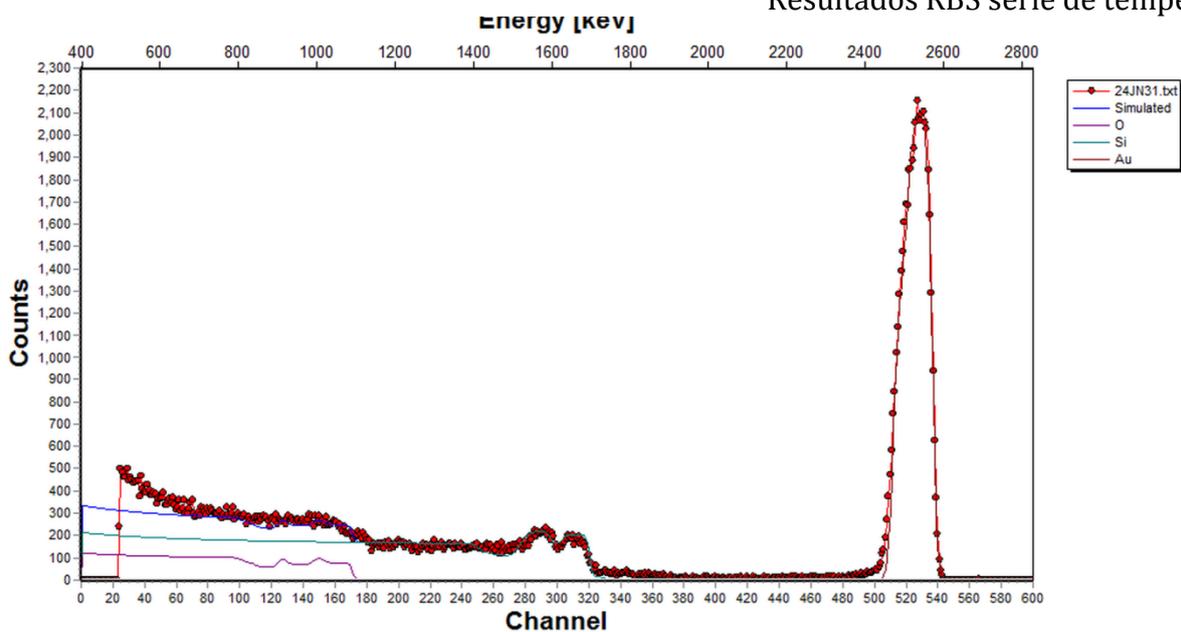


1006266

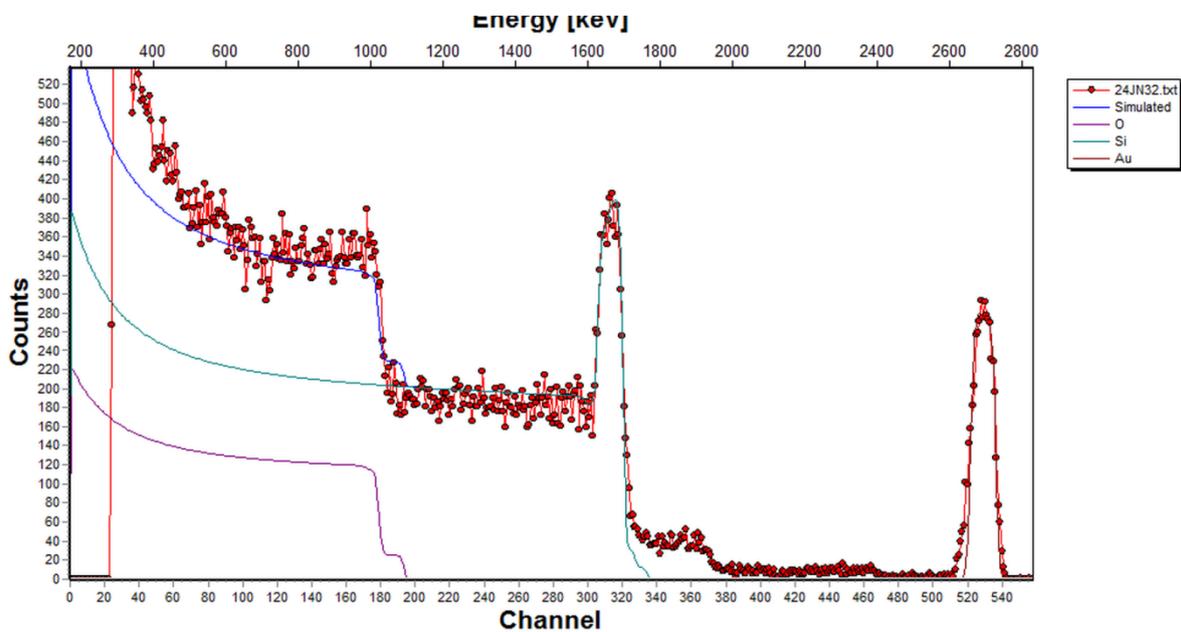


16.12 Resultados RBS serie de temperatura

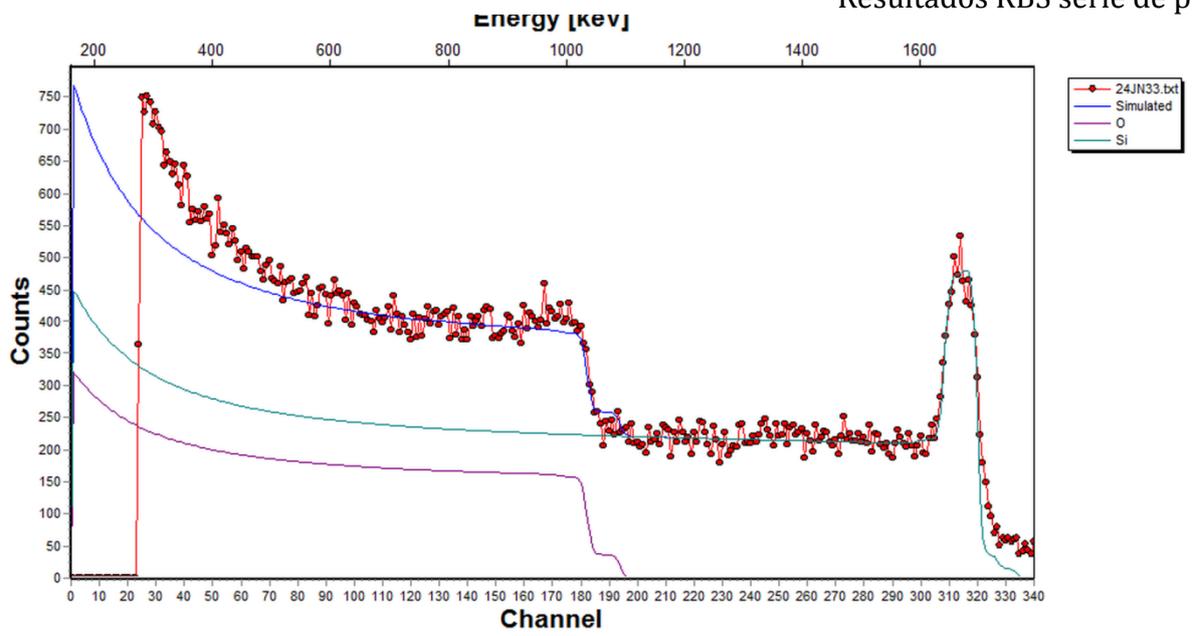
1007073



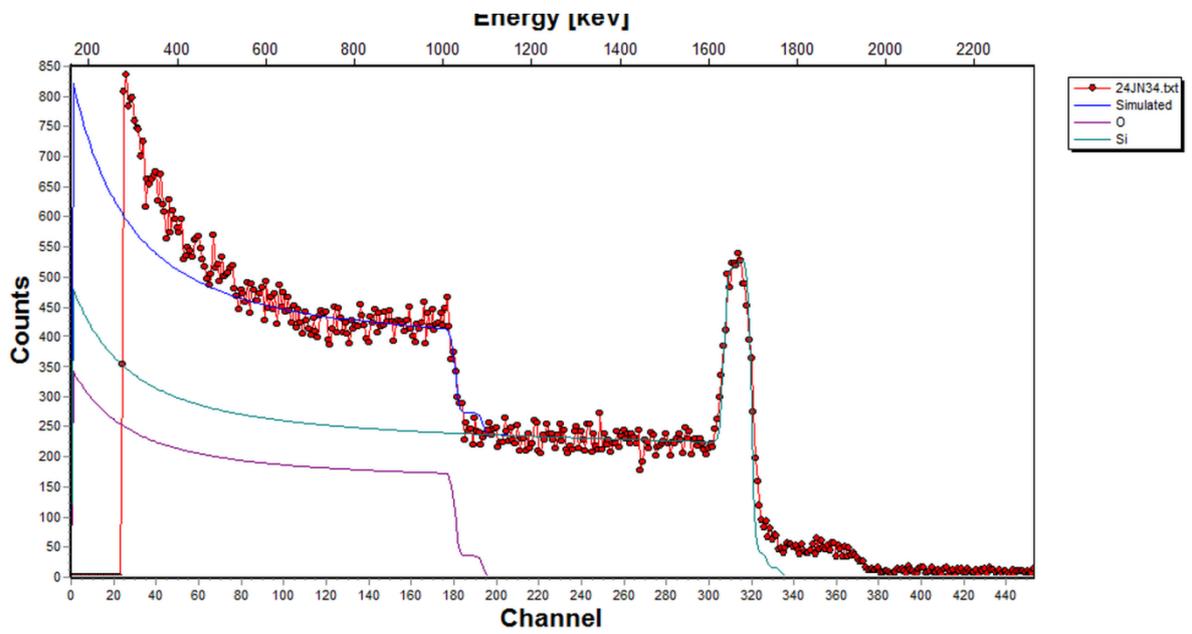
1007084



1007087

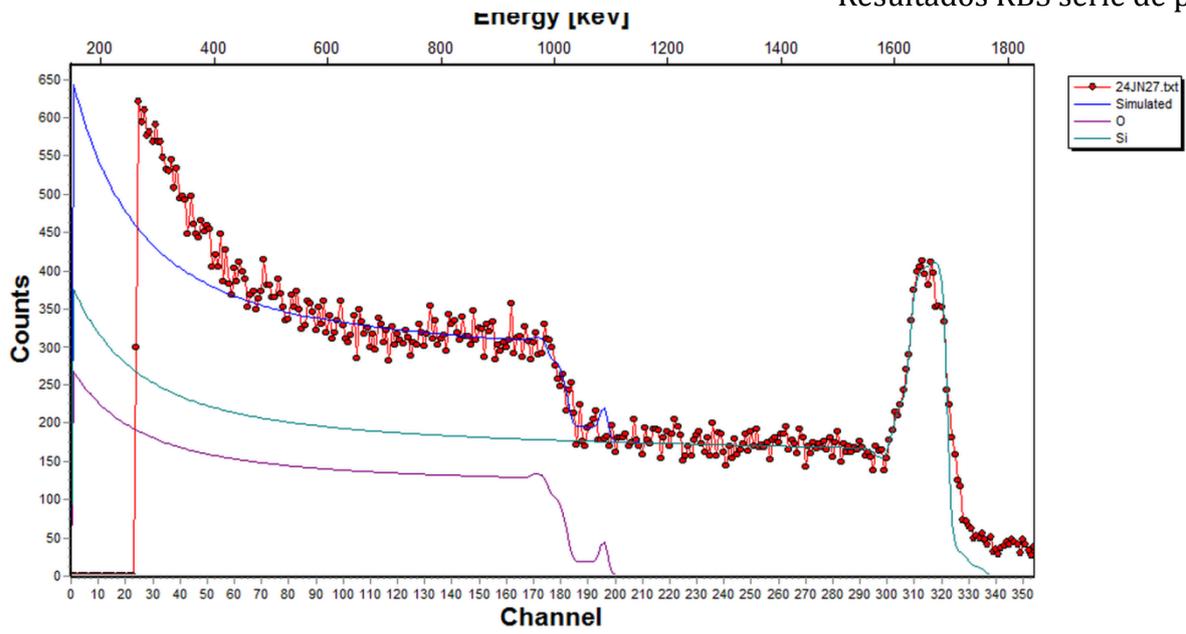


1007089

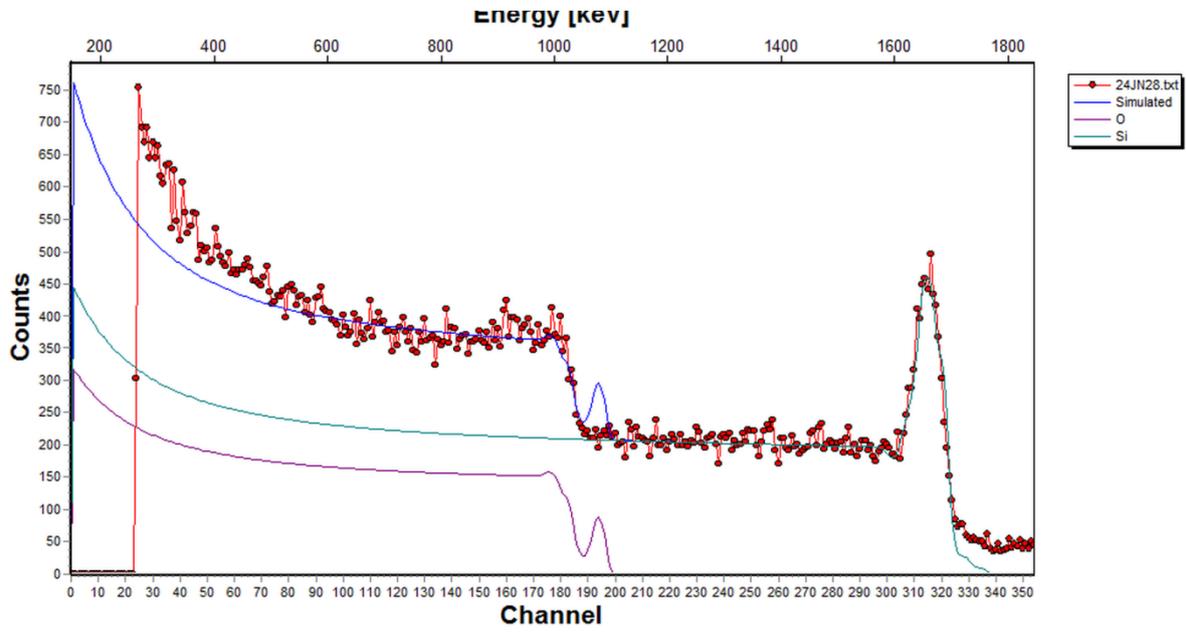


16.13 Resultados RBS serie de presión

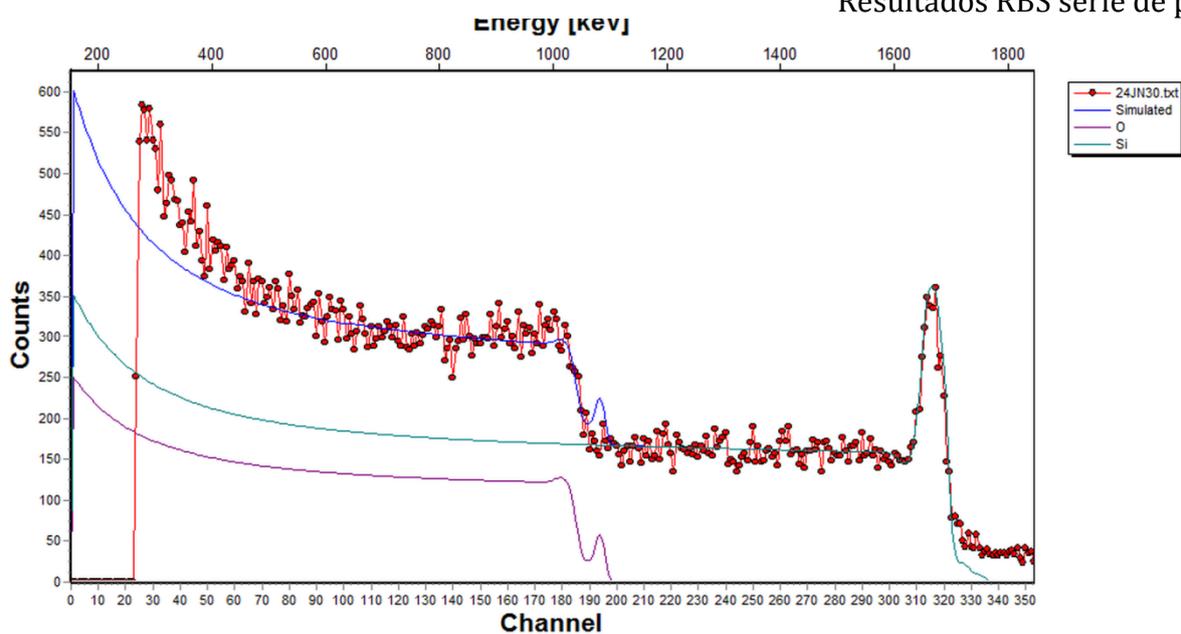
1007092



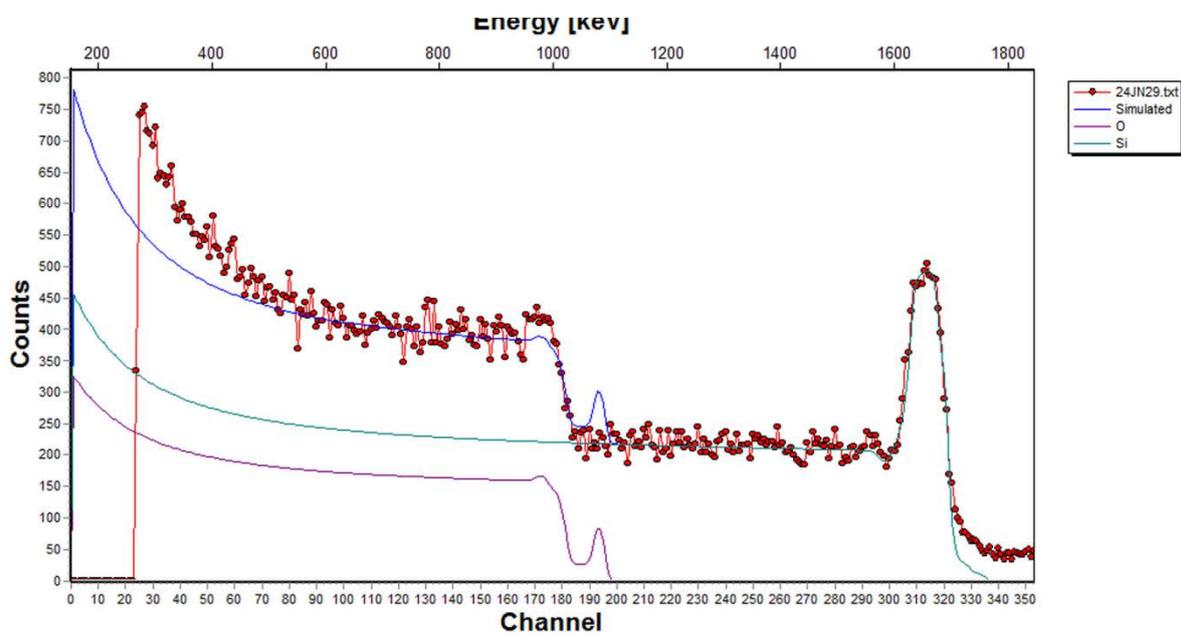
1007093



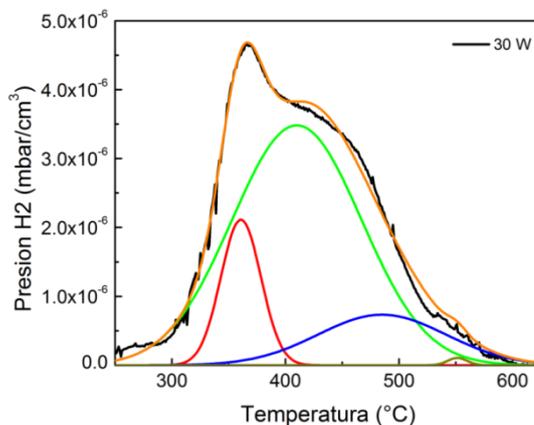
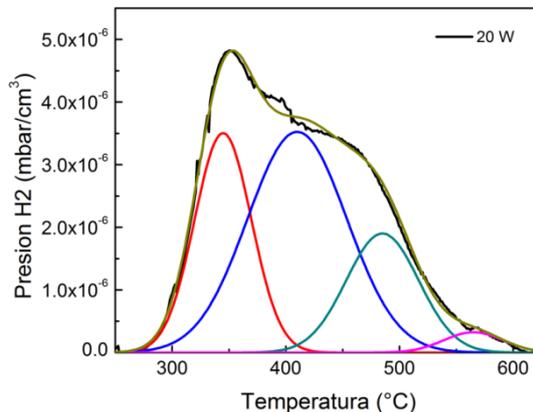
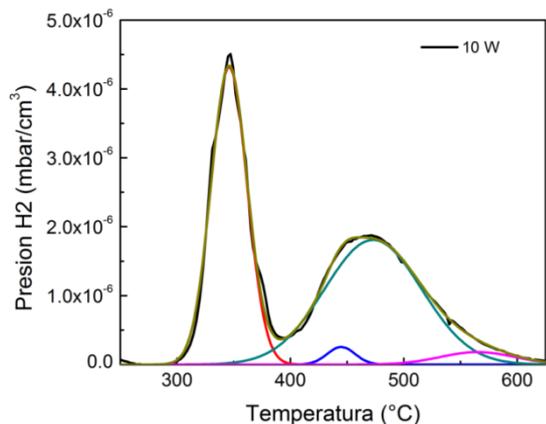
1007095



1007096

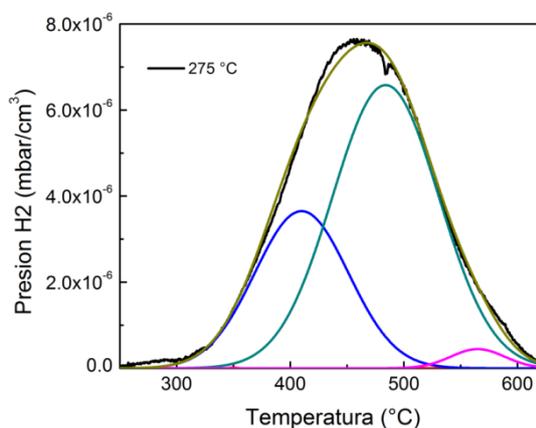
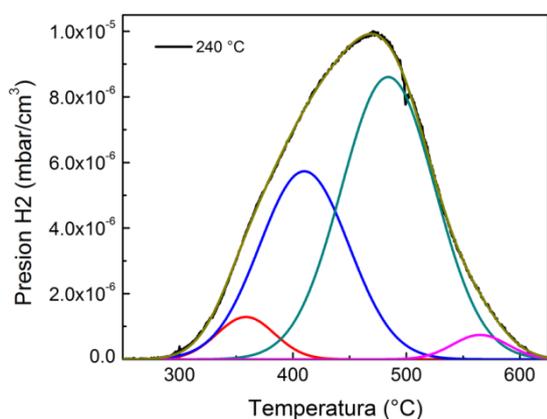
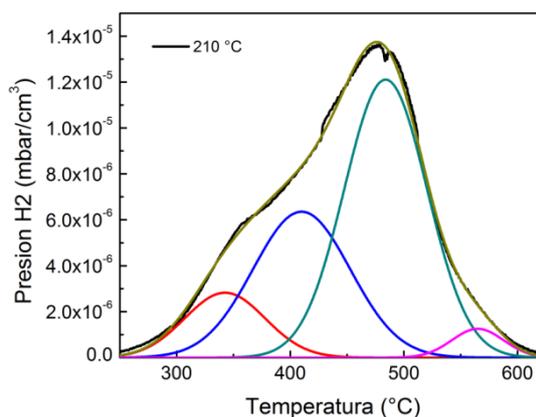
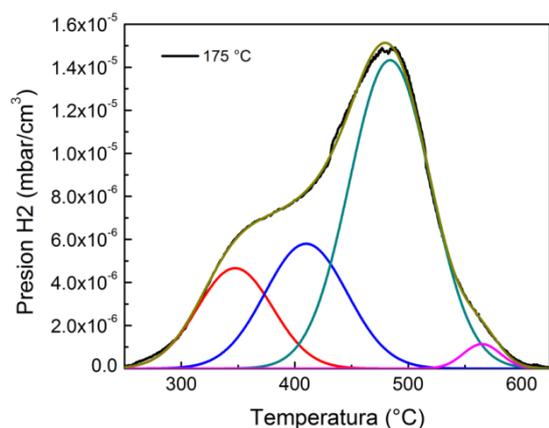


16.14 Resultados Exodifusión serie de potencia





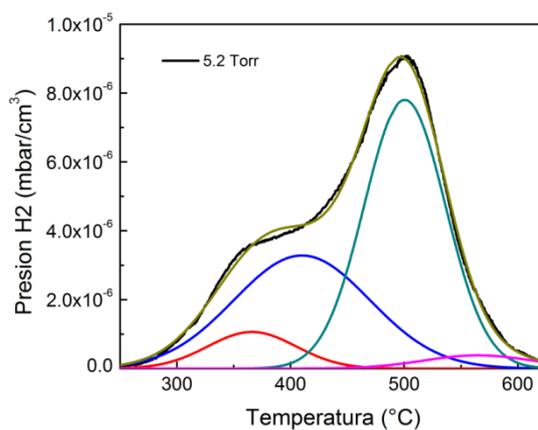
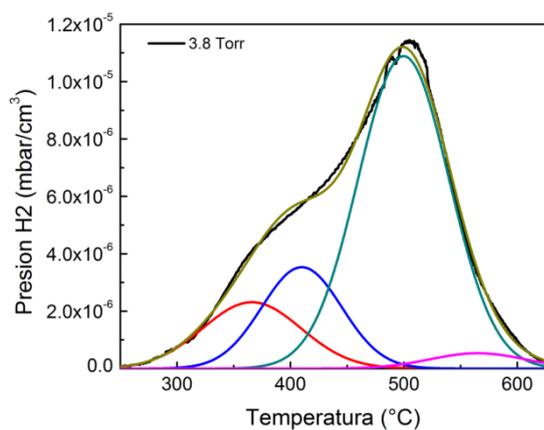
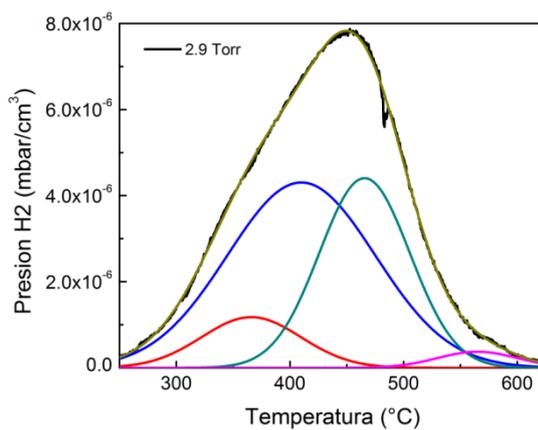
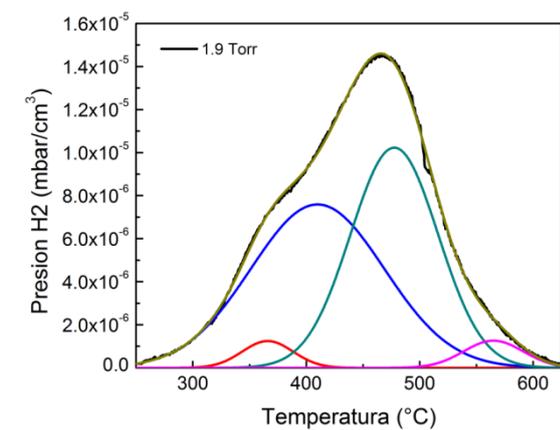
16.15 Resultados Exodifusión serie de temperatura



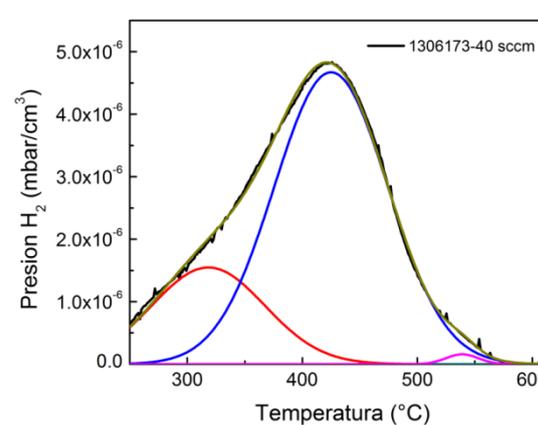
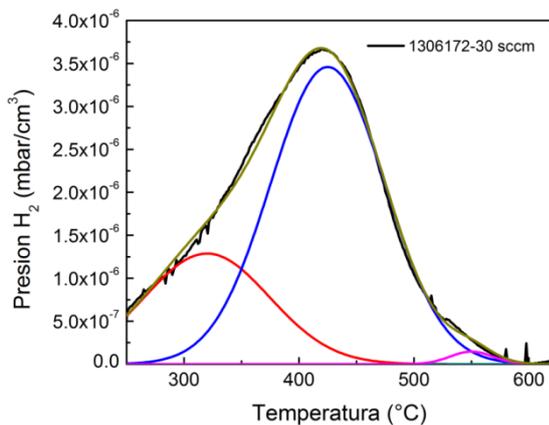
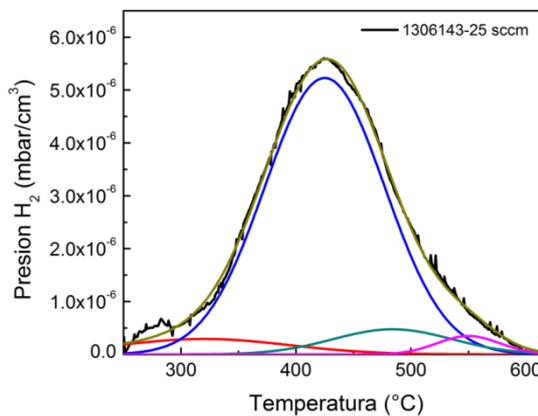
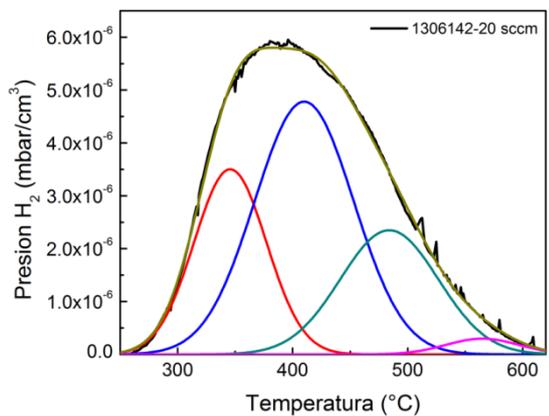
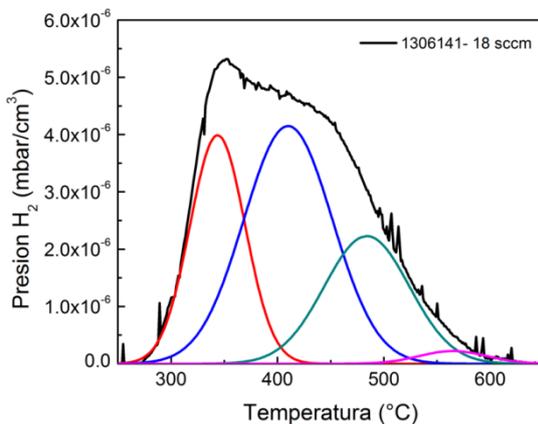
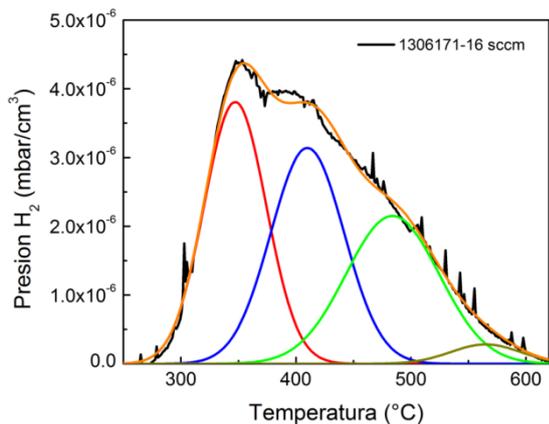
16.16 Resultados Exodifusión serie de presión



Resultados Exodifusión serie de presión

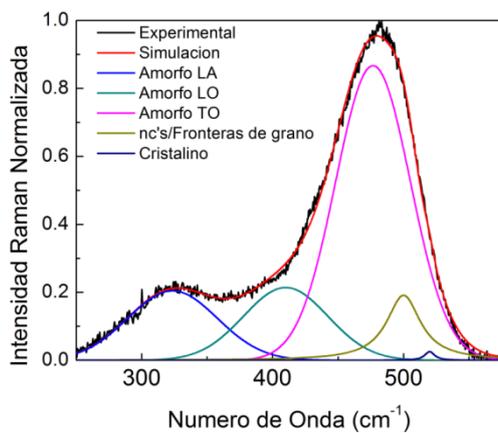
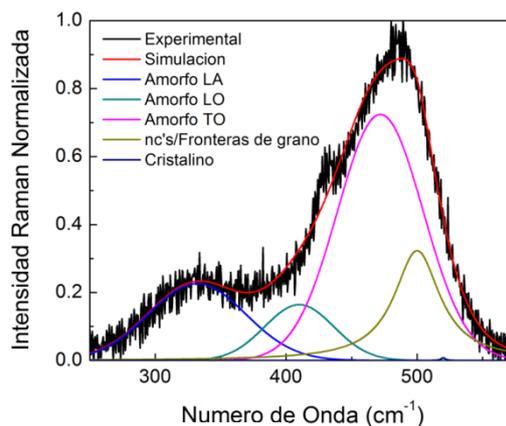
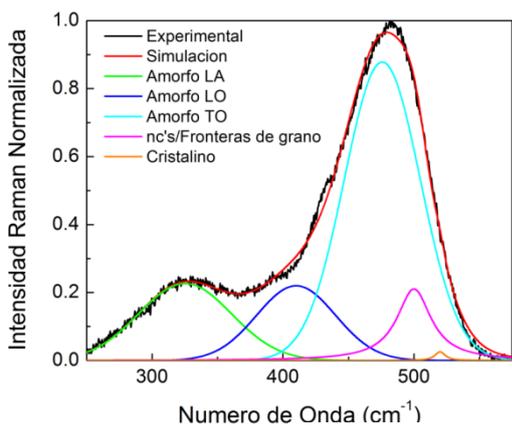


16.17 Resultados Exodifusión serie de flujo de silano



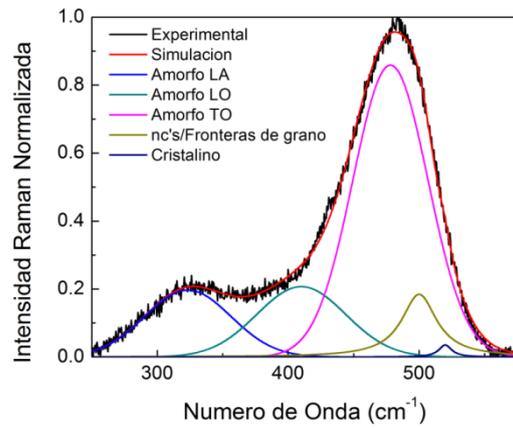
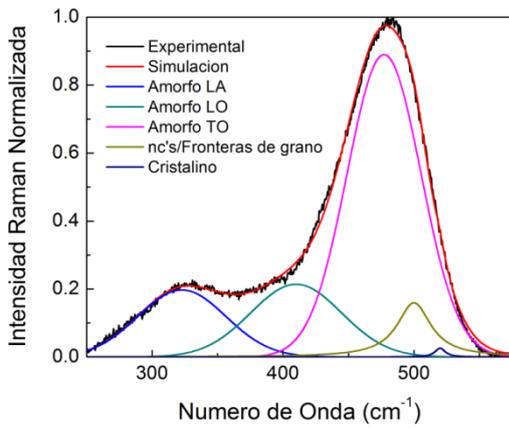
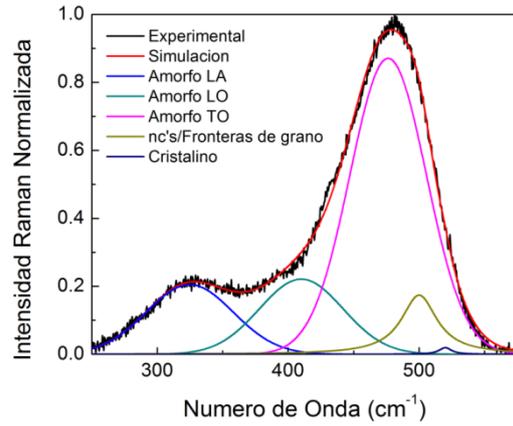
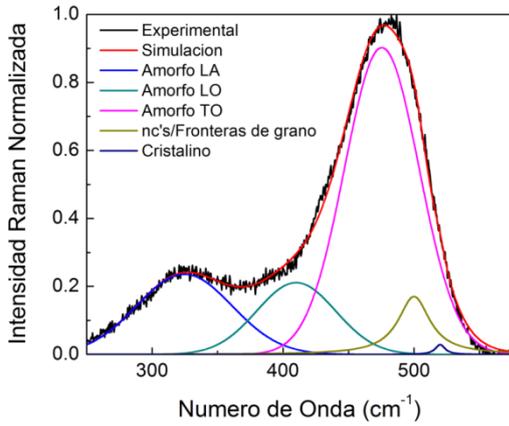
16.18 Resultados RAMAN serie de potencia (1006264, 1006265, 1006266)

Resultados RAMAN serie de potencia (1006264, 1006265, 1006266)



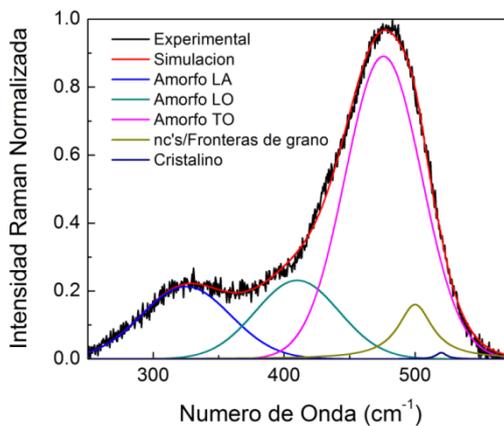
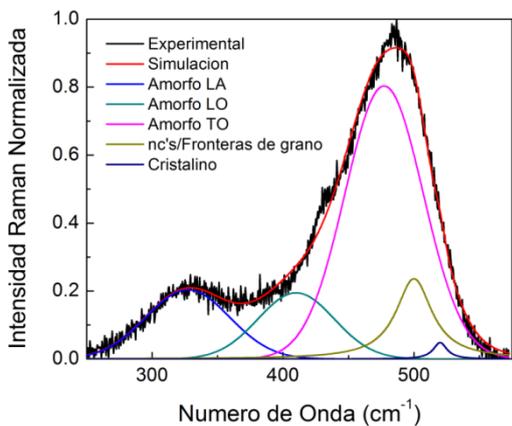
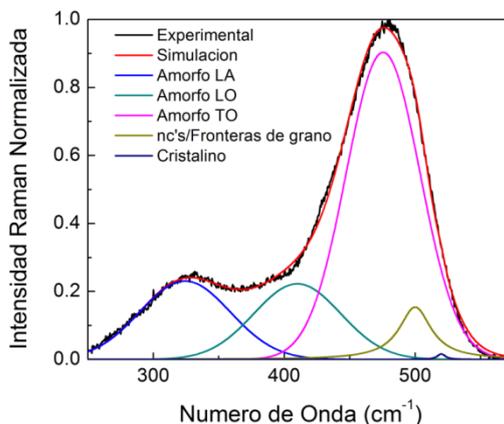
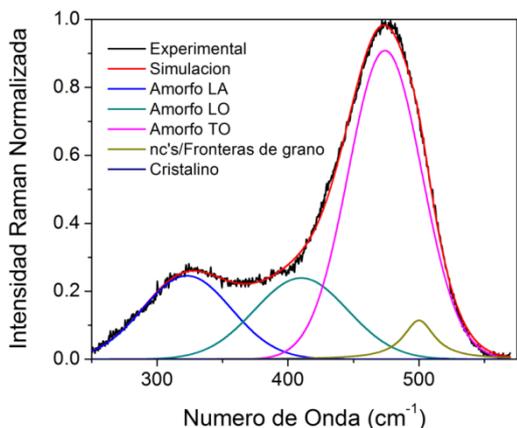
Resultados RAMAN serie de temperatura (1007073, 1007084, 1007087, 1007089)

16.19 Resultados RAMAN serie de temperatura (1007073, 1007084, 1007087, 1007089)



Resultados RAMAN serie de presión (1007092, 1007093, 1007095, 1007096)

16.20 Resultados RAMAN serie de presión (1007092, 1007093, 1007095, 1007096)



Resultados RAMAN serie de flujo de silano (1306141, 1306142, 1306143, 1306171, 1306172, 1306173)

16.21 Resultados RAMAN serie de flujo de silano (1306141, 1306142, 1306143, 1306171, 1306172, 1306173)

